

SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE SÍNTESE
DE AMÔNIA

Esta versão corresponde à redação final da
Tese de Mestrado, defendida pelo Eng.º José Antonio
Duarte Reis, e aprovada pela comissão julgadora
em 14.12.1992.

revisado

Dezembro - 1992

Campinas - SP - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

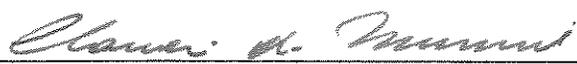
SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE SÍNTESE
DE AMÔNIA

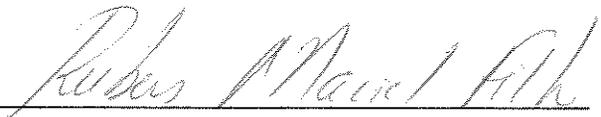
Autor : José Antonio Duarte Reis

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

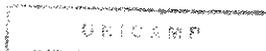
Aprovado por:


Orientador: Prof. Dr. Milton Mori


Prof. Dr. Cláudio A. O. do Nascimento


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Campinas - SP - Brasil
14/12/1992



Dedico esta tese a Lázara Lane pelo grande incentivo
e aos meus pais e irmãs.

Agradecimentos

Ao meu orientador, o professor Milton Mori, pelo seu completo apoio na confecção deste trabalho e a sua pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos Químicos.

Aos engenheiros da Companhia ULTRAFÉRTIL (Açuaria-PR), pelo fornecimento dos dados de operação da planta operante da mesma, os quais foram de suma importância para a convalidação desta tese.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

Resumo

Reis, José Antonio Duarte. Simulação de uma Unidade de Síntese de Amônia. (Sob a orientação do Prof. Dr. Milton Mori.)

Um modelo de estado estacionário para simular uma planta de síntese de amônia, que contém um conversor tipo "quench" de fluxo radial é desenvolvido neste trabalho. O sistema simulado inclui conversor, separadores e trocadores de calor. O modelo é usado para determinar os efeitos das variáveis de síntese tal como taxa de hidrogênio/nitrogênio na alimentação e a temperatura de separação que podem acarretar aumentos e diminuições sobre a produção de amônia. Para a execução deste trabalho conta-se com o auxílio de um simulador de processo.

Conteúdo

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Processo de fabricação de amônia e suas aplicações	4
2.2 Produção de amônia a partir de seu gás de síntese	9
2.3 Formação de amônia no conversor	11
2.3.1 Descrição	11
2.3.2 Cinética	16
2.3.3 Modelagem	19
2.4 Simulador de Processos	20
2.4.1 Estrutura dos Simuladores de Processos	21
2.4.2 Simulador HYSIM	23
3 DESCRIÇÃO DA PLANTA DE SÍNTESE DE AMÔNIA	25
3.1 Descrição geral do ciclo de Síntese de Amônia	25
3.2 Descrição de conversor de amônia	29

4	SIMULAÇÃO DA PLANTA DE SÍNTESE DE AMÔNIA	34
4.1	Modelagem e simulação do conversor de amônia	35
4.1.1	Balanço Material	36
4.1.2	Balanço Energético	39
4.1.3	Procedimento de cálculo	43
4.2	Simulação da Unidade de Síntese de Amônia	47
4.2.1	Escolha do simulador	47
4.2.2	Escolha do pacote de propriedades	48
4.2.2.1	Soave-Redlich-Kwong	49
4.2.3	Realização da simulação da Unidade de Síntese Amônia	52
4.2.3.1	Simulação de toda a unidade pelo simulador	53
4.2.3.2	Realização da interface	58
5	ESTUDO PARAMÉTRICO DA UNIDADE DE SÍNTESE DE AMÔNIA	60
5.1	Variáveis de operação do conversor	61
5.1.1	Pressão na entrada do conversor	61
5.1.2	Concentração de inertes na entrada do conversor	64
5.1.3	Razão de reagentes para vários níveis de inertes	67
5.2	Concentração de inertes na entrada da Unidade de Síntese de Amônia	72
5.3	Taxa de alimentação	73
5.4	Temperatura no separador	75
5.5	Taxa de purga	81

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.1 Pressão de descarga	85
6.2 Inertes na entrada do conversor	86
6.3 Razão de hidrogênio e nitrogênio no conversor	87
6.4 Metano na entrada da Unidade	88
6.5 Taxa de alimentação	88
6.6 Temperatura no separador	89
6.7 Taxa de purga	89
<hr/>	
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	90

Relação de variáveis

- a_i - Atividade química do componente i
- A_i - Constante para o cálculo do coeficiente de atividade do componente i
- A' - Área de troca térmica por comprimento de trocador
- $b_{1,2 \text{ e } 3}$ - Constantes para o cálculo das atividades químicas
- B - Espessura do anel do leito catalítico
- B_i - Constante para o cálculo do coeficiente de atividade do componente i
- C_i - Constante para o cálculo do coeficiente de atividade do componente i
- $C_{NH_3 \text{ in}}$ - Porcentagem molar de amônia na entrada do reator
- $C_{NH_3 \text{ out}}$ - Porcentagem molar de amônia na saída do reator
- C_p - Calor específico da mistura gasosa
- D - Diâmetro do tubo do trocador
- $f_{1,2 \text{ e } 3}$ - Frações da alimentação no reator
- F_i - Fluxo do componente i na entrada do leito catalítico
- F_i' - Fluxo do componente i ao longo do leito catalítico
- H - Entalpia da mistura gasosa
- h_{10} - Coeficiente de película lado tubos
- h_b - Coeficiente de película lado carcaça
- i_0 - Fração molar de inertes
- k - Condutividade térmica do trocador de calor
- k_2 - Constante da taxa da reação reversa à de síntese de amônia
- K_e - Constante de equilíbrio da reação de síntese de amônia
- k_{13} - Parâmetro de iteração binária
- L - Altura do leito catalítico

L_c - Comprimento do trocador de calor

m_i - Fração molar do componente i

M - Fluxo molar

M_P - Produção mássica de amônia anidra na Unidade de Síntese

Q - Calor cedido ou recebido pela mistura gasosa no reator

P - Pressão

P_{ci} - Pressão crítica do componente i

P_{ri} - Pressão reduzida do componente i

P - Pressão na saída do leito catalítico

r - Taxa de reação

R - Raio do leito catalítico

R_g - Constante dos gases perfeitos

S - Entropia

S_m - Somatório para o cálculo do coeficiente de atividade

T - Temperatura

T_{ci} - Temperatura crítica do componente i

T_{ri} - Temperatura reduzida do componente i

T_{sep} - Temperatura de separação

U - Coeficiente global de troca térmica

w - Fração molar de amônia

Letras Gregas

γ_i - Coeficiente de atividade do componente i

ΔH_r - Calor de reação por mol de amônia formada

ΔP - Queda de pressão no leito catalítico

δ - Terça parte da razão molar entre hidrogênio e nitrogênio

v - Atividade catalítica

x - Fração de conversão do hidrogênio

ϵ - Fator de incrustação

Subíndices

i - Componentes:

1 - Hidrogênio,

2 - Nitrogênio,

3 - Amônia e

4 - Argônio.

5 - Metano

1₁ - Primeiro leito catalítico

1₂ - Primeira zona "quench"

2₁ - Segundo leito catalítico

2₂ - Segunda zona "quench"

CH₄ - Componente metano

ent - Entrada na Unidade de Síntese

F - Alimentação do conversor

i - Interno

o - Externo

P - Produto do conversor

S - Estado carcaça

T - Estado tubos

1 - Introdução

A tese de título Simulação de uma Unidade de Síntese de Amônia procura apresentar resultados que contribuam para determinar o melhor conjunto de valores das variáveis de operação, visando aumentar a produção, sem afetar a qualidade do produto final.

A unidade simulada se encontra em operação na Companhia ULTRAFÉRTIL (Araucária-Pr). Uma descrição detalhada do processo de síntese de amônia, pode ser encontrado no capítulo 3.

A amônia é produzida passando-se uma mistura de nitrogênio e hidrogênio através de um catalisador de ferro a elevadas temperaturas e pressões (capítulo 2). Altas temperaturas são empregadas para se atingir uma suficiente taxa de reação. Desde que a reação é exotérmica, o gás que deixa a seção catalítica está a uma temperatura alta e uma troca térmica entre

esta corrente e a corrente de alimentação do conversor é empregada para levar o gás de alimentação à temperatura de reação. Através desta troca térmica o calor de reação é suficiente para fornecer energia para manter a zona de reação à temperatura desejada.

Este reator, onde ocorre este tipo de processo, é denominado de conversores de resfriamento direto ou "quench". O conversor utilizado neste trabalho é do tipo "quench" Topsøe, com dois leitos e em cujos o fluxo, da mistura reacional, é radial. Uma descrição deste tipo de conversor pode ser vista no capítulo 3.

Neste trabalho tomou-se a decisão da utilização de um simulador de processos químicos por vários aspectos. Ele permite combinações com outros programas. No caso do presente trabalho tentou-se uma modelagem mais fiel do conversor que é um reator não convencional, o qual não se encontra no simulador. Como o desempenho dos simuladores para os outros equipamentos tais como: separadores, trocadores de calor, compressores, etc (capítulo 4), é bastante satisfatório uma pesquisa do melhor conjunto de condições de operações da planta é facilitado (capítulo 5).

A simulação do conversor é realizada no capítulo 4, assumindo-se uniformes a temperatura axial e a velocidade no leito catalítico, reduzindo assim, o modelo para um sistema de equações diferenciais de primeira ordem, obtido através do balanço de massa e de energia do conversor, sem comprometer a

exatidão do mesmo. Este sistema de equações diferenciais é resolvido utilizando o método de Range-Kutta de quarta ordem com passo variável.

A interface entre o programa de modelagem do reator e o simulador de processos, é desenvolvida no item 4.2.3 do capítulo 4. Com a execução desta etapa, pode-se no capítulo 5 realizar várias simulações com o objetivo de se conhecer e comprovar de que modo as variáveis de operação influem sobre o processo de síntese.

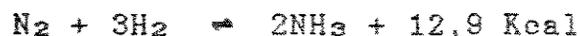
No capítulo 6 são sugeridas algumas alterações das variáveis de operação, as quais aumentam a produtividade da unidade, não tirando a das especificações de comercialização.

Finalmente, no capítulo 7 são apresentadas algumas conclusões e sugestões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo de fabricação de amônia e suas aplicações.

A amônia é um dos produtos de maior aplicação no mundo moderno. Durante muitos anos a amônia era obtida como subproduto da fabricação do coque, do gás de iluminação ou pelo tratamento de águas residuais (esgotos) com cal. As crescentes necessidades industriais, entretanto, obrigaram a procura da síntese direta da amônia a partir de seus componentes, segundo a reação:



A primeira síntese industrial foi realizada por Haber na primeira década do século e, a partir dela, vários processos e variantes surgiram: Haber-Bosch, Fixed Nitrogen, Kellogg, Claude, L'Air Liquide, Du Pont, Casale, etc.

Saindo dos compressores, o ar é processado em resfriadores, separadores e filtros de óleo e secadores de alumina; a seguir é enviado à coluna de fracionamento separando-se em três correntes: uma de nitrogênio puro (99,9 % N₂), outra de nitrogênio impuro e a terceira de oxigênio. Esta última será posteriormente utilizada na produção de hidrogênio a partir de nafta ou gás residual.

A terceira etapa consiste na geração de gás de síntese à partir do nafta ou do gás residual de refinaria, composto essencialmente de hidrocarbonetos (desde o metano até o propano). O processo emprega um gerador de gás, no qual se verifica a combustão parcial do gás residual com o oxigênio, retirado do ar, a uma temperatura de aproximadamente 1400 °C, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono.

Em seguida, empregando o processo Texaco, o monóxido de carbono da mistura gasosa é transformado, por injeção de vapor de água, em CO₂, na presença de catalisadores no equipamento "shift-converter", com produção adicional de hidrogênio.

Ao sair do conversor, o gás apresenta-se rico em CO₂ e vapor d'água. Este é condensado mediante resfriamento e retirado sob forma de vapor. Em seguida, o gás é lavado com monoetanolamina (MEA), que retira a quase totalidade de CO₂. A solução de MEA carregada de CO₂ é regenerada posteriormente por aquecimento

e volta a circular na torre de lavagem. O gás carbonico é lançado na atmosfera.

O gás resultante desse tratamento possui, aproximadamente, 95% de H_2 , sendo o restante constituído de nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono e traços de outros gases. Além disso, está saturado de vapor d'água, que é retirado por resfriamento e condensação. A unidade residual será eliminada, passando o ar por vários secadores. Livre de umidade, o gás é lavado com nitrogênio líquido em condições de baixa temperatura e alta pressão, com o que se elimina os restantes das impurezas.

O gás de síntese é composto agora de 95% de hidrogênio e 5% de nitrogênio e é misturado ao nitrogênio até atingir 25% deste gás na mistura, obtendo-se a proporção correta entre os dois gases $H_2:N_2$ de 1:3.

A mistura gasosa já corrigida é enviada a uma bateria de compressores de pistão, onde é comprimida até 60 ATM, passando, depois por filtros separadores de óleo e ejetores. Neste último recebe o fluxo de gás que não reagiu no reator.

Inicia-se então a última fase do processo, que é a síntese da amônia num reator Casale, onde os gases se combinam sob a ação de catalisadores produzindo amônia anidra. O gás segue então para o condensador, onde se liquefaz; a amônia líquida é enviada para os tanques de armazenamento, enquanto os gases não combinados recirculam pelo conversor, através do ejetor.

O catalisador empregado no processo é o ferro, promovido com óxidos metálicos, geralmente de alumínio e óxidos alcalinos como o potássio, os quais impedem sua sinterização, aumentando-lhe a vida útil. A presença de catalisadores é necessária para tornar o processo econômico, pois, normalmente os dois gases se combinam lentamente e a reação é reversível.

A amônia tem maior aplicação como matéria-prima para a produção de uma série de fertilizantes amoniacais simples, como os sais de amônia, uréia etc; superfosfatados e potássicos; ou ainda na produção de ácido nítrico, indispensável para a obtenção de nitratos.

Outras aplicações industriais da amônia fora do campo dos fertilizantes são: na formação de atmosfera inerte em metalurgia de pós e redução de óxidos, na produção de carbonato de sódio pelo processo Solvay; na fabricação do hexametileno diamina, usado na produção de nailon 66; como estabilizante do látex bruto, afim de permitir seu transporte, e em certos processos de vulcanização.

Nos processos de refrigeração a amônia é o agente trocador de calor mais empregado nas instalações industriais. É usado também como fonte de nitrogênio para a proliferação de microrganismos e no controle de pH.

A amônia combina-se com o cloro sob certas condições,

formando as cloraminas - NH_2Cl e NHCl_2 - de alto poder bactericida e fungicida, encontrando aplicação na esterilização da água e de superfícies.

2.2 Produção de amônia apartir de seu gás de síntese

A amônia é, como já foi mencionada anteriormente, produzida passando-se uma mistura de hidrogênio-nitrogênio através de um catalisador promovido de ferro à elevadas temperaturas e pressões. Altas pressões são empregadas para se atingir uma suficiente taxa de reação.

Como a conversão numa passagem de gás pelo reator é baixa, sendo a quantidade de amônia no gás reagido normalmente de 11-16 mol por cento para um processo operando a 150 atmosferas, um reciclo se faz necessário para tornar o processo economicamente viável. A figura 2.2, mostra como o reciclo é realizado em uma planta de síntese já simulada por [Gaines, 1979]. Parte do efluente do conversor é misturado com o gás de alimentação, resfriado, parte da amônia é removida na forma de condensado e o gás remanescente é recirculado para o conversor. Há processos em que o reciclo é realizado após a separação flash dos gases de saída do conversor.

Normalmente, o gás de alimentação numa planta de síntese de amônia, contém uma mistura de hidrogênio e nitrogênio próxima a da estequiométrica 3:1. Argônio e metano são gases

inertes e pequenas quantidades destes estão presentes no gás de alimentação. Como o hidrogênio e o nitrogênio reagem e a amônia é removida, o nível de inertes aumenta. Estes inertes diluem o gás reacional e tendem a apagar a reação [Shah,1967] e [Baddour,1965]. Para altas pressões o nível de inertes pode estabilizar em um valor aceitável, por serem estes continuamente descarregados na corrente produto de amônia líquida. Quando baixas pressões são empregadas, parte do gás de reciclo deve ser purgado para manter a reação adequada.

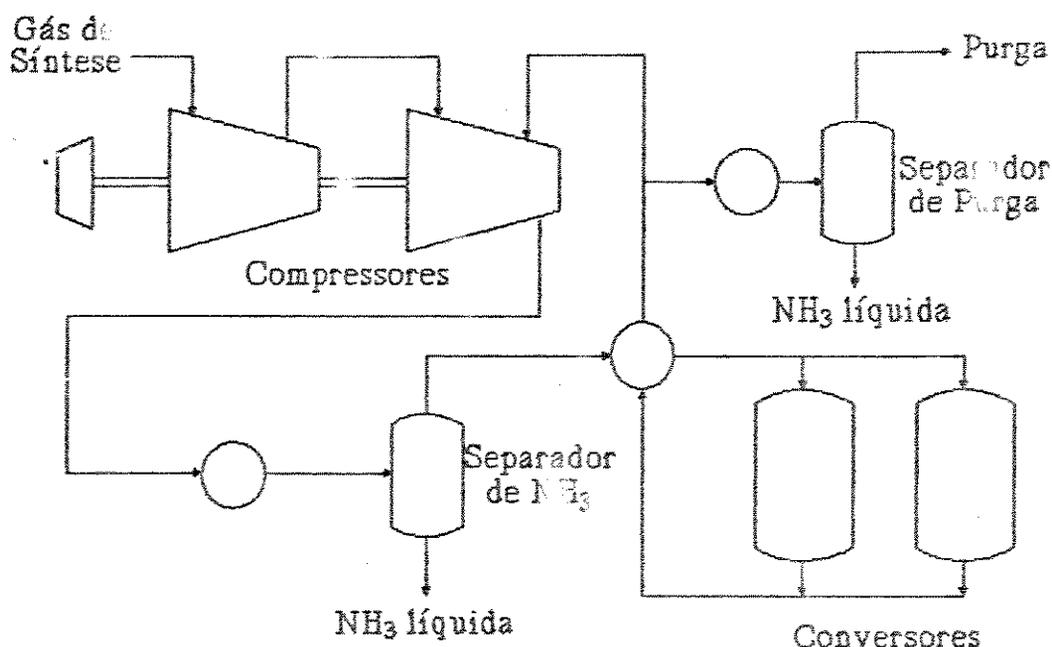


Figura 2.2 - Ciclo de síntese.

A estabilidade do reator e os efeitos das variáveis de processo sobre a eficiência do conversor tem sido discutidos

por varios autores [Slack,1953], [Nielsen,1968] e [Annable,1952]. O conversor de amônia vem sendo frequentemente modelado para se entender melhor os efeitos de cada variável, principalmente sobre a produção de amônia [Gaines,1979], [Kubec,1974], [Hay,1963] e [Kjaer,1963].

Existem trabalhos que extendem as análises aos demais equipamentos, tais como separadores e compressores de uma planta de síntese de amônia [Gaines,1979] e investigam os efeitos individuais e coletivos das variáveis de processo sobre a síntese. As variáveis normalmente consideradas são: taxa de alimentação, nível de inertes, nível de inertes na alimentação, temperatura de conversão, eficiência dos separadores, taxas de purga e de nitrogênio e hidrogênio.

2.3. Formação de amônia no conversor

2.3.1. Descrição

A parte essencial do sistema de síntese consiste em um ou mais conversores onde ocorre a transformação do gás de síntese em amônia. A performance do conversor é determinada principalmente pela dependência da taxa de reação sobre as variáveis de operação.

Um aumento de pressão acarreta um aumento na formação de amônia [Arpe,1985]. Deste resultado não somente tira-se uma situação de equilíbrio mais favorável para a reação, mas também o

seu efeito sobre a taxa de reação. Na prática industrial, existem plantas que operam a aproximadamente 60 atmosferas, mas também existem outras que operam em pressões superiores a 400 atmosferas. Atualmente, plantas são principalmente construídas para operarem a pressões de síntese de 150-250 atmosferas.

Com o aumento do nível de inertes no conversor, se tem uma diminuição também da taxa de conversão no mesmo [Arpe, 1985]. A percentagem usual de inertes numa planta é de 0-15 % vol.

A performance do conversor diminui consideravelmente com o aumento de oxigênio no gás de síntese [Arpe, 1985]. Usualmente, é utilizado um nível de 10 ppm neste gás, o que corresponde a 3 ppm no gás de entrada do conversor.

Em contraste com variáveis mencionadas acima, a performance do conversor aumenta com a elevação da razão de fluxo de hidrogênio e nitrogênio até se atingir uma máxima conversão, a partir deste ponto nota-se uma queda na formação de amônia, a medida em que se aumenta esta razão [Arpe, 1985]. Para valores de velocidade espacial do gás no conversor que vão de 200.000-500.000 Nm³ gás h⁻¹ . m⁻³ de catalisador, a razão desses gases em que se tem a ótima conversão vai de 2 a aproximadamente 3 para as baixas velocidades espaciais. E a medida em que se diminui esta velocidade, é obtido usualmente, um ganho na conversão ótima. Usual-

mente, a razão é ajustada a 3, pois a maioria das plantas operam numa conversão próxima a do equilíbrio.

Na prática, velocidades espaciais variam de aproximadamente 12000/h a 150 atmosferas até aproximadamente 35000/h a 800 atmosferas. Pelos efeitos supracitados, o ponto de operação de um determinado conversor está situado, onde tão logo se verifique uma diminuição na concentração de amônia. As vezes, uma pequena diminuição de vazão de gás pode compensar este fato. Desta forma, uma alta taxa de produção de amônia é mantida. Plantas em operação tomam frequentemente uso deste fenômeno. Por exemplo, esta característica pode ser usada para manter a taxa de produção de amônia, enquanto se verifica um declínio na atividade catalítica. Encontrar o ponto de máxima produção de amônia, requer operar numa dada condição onde sempre se esteja próxima da temperatura ótima de reação, para isto se requer um cuidadoso controle de operação [Baddour,1965], [Heirdan,1953] e [Inove,1968]. Este controle de estabilidade será um pouco mais discutido posteriormente.

Tais efeitos são verificados em conversores de diferentes configurações. Estes conversores de amônia, em uso comercial, podem ser classificados em dois principais grupos. Em um, a temperatura de reação é controlada pela mistura com o gás de alimentação do conversor, então chamados "quenches", sendo o seu

resfriamento direto, os outros empregam trocadores de calor para este controle, resfriamento indireto. Para ambos os tipos de conversores, atendendo-se a necessidade de se operar à altas pressões e temperaturas, o material utilizado na construção do mesmo deve cumprir estas características de operação. Um resumo da literatura já publicada sobre esse tipos de conversores se encontram nas seguintes referências: [Nitrogen,1982] - e [Zardi,1982].

Nos conversores tipo "quenched" o processo é chamado autotérmico e foi discutido em detalhe por [Heirden,1953]. Neste tipo de processo, como já foi citado, o nível de temperatura para qual a reação se realiza é mantido somente pelo calor de reação. A figura 2.3 mostra o calor produzido por uma reação como função de temperatura de conversão. A concentração de equilíbrio de amônia decresce com o aumento na temperatura de reação e a curva de calor consumido passa por um máximo em determinado ponto, aumentando-se a temperatura. O calor consumido para elevar gás frio de alimentação até a temperatura de reação, é também mostrado na figura 2.3 para três diferentes fluxos. As interseções do calor produzido e as linhas de calor consumido, representam os pontos de operação. O ponto de operação normal de uma planta é o 0.

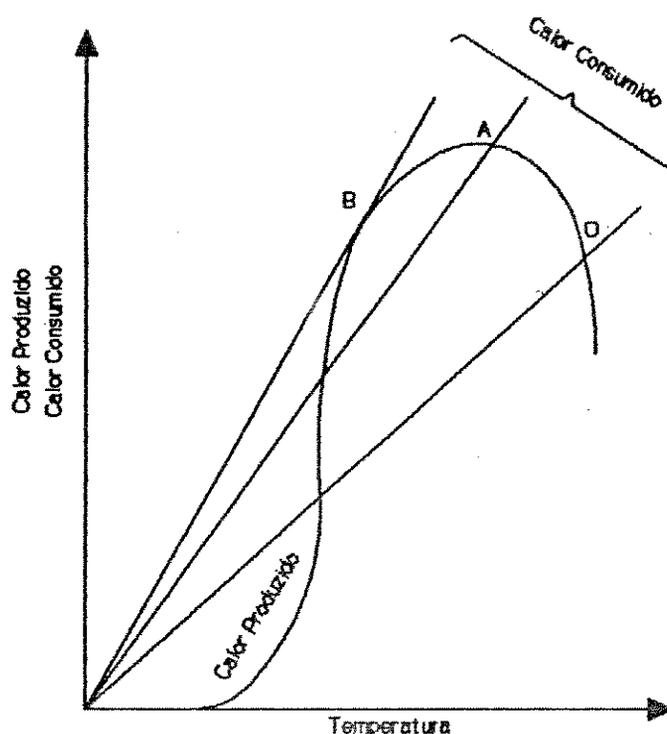


Figura 2.3 - Calor consumido e produzido em função da temperatura de conversão.

A eficiência máxima no conversor é obtida quando a linha de calor consumido passa pelo máximo da curva de calor produzido, ponto A. Quando as duas linhas tornam-se tangentes, como mostra o ponto B, a operação torna-se instável. As curvas de calor consumido e de calor produzido são funções das condições de operação. Para se obter uma máxima eficiência do conversor é necessário manter a operação no ponto A. Desde que, este ponto muda com as condições de operação, um controle rígido deve ser empregado para se manter o ponto A, assegurando-se também não se atingir uma operação instável.

2.3.2. Cinética

Conhecimentos da macrocinética são importantes para resolver problemas industriais de projeto de reatores de síntese de amônia, para determinar as condições de operação ótima e para o controle operacional de plantas de amônia. Isto significa prever a dependência técnica sobre as variáveis operacionais da taxa de formação de amônia em um volume diferencial catalítico de um conversor.

Altas pressões implicam em uma alta taxa de formação de amônia, e altas concentrações de amônia restringem isto (figura 2.4).

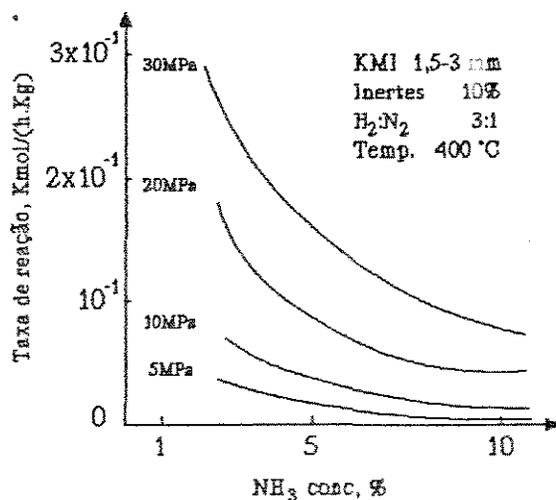


Figura 2.4 - Dependência da concentração de amônia.

Altas temperaturas aceleram a formação de amônia, mas também acarretam uma diminuição do valor de concentração de equilíbrio da mesma. Logo, a taxa de formação, aumenta primeiramente com a elevação de temperatura até passar por um máximo, quando o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico (figura 2.5). Uma situação similar é obtida ao considerar a dependência da taxa de reação com a razão de hidrogênio e nitrogênio; com a diminuição da temperatura, o máximo valor da taxa move-se para uma menor razão de hidrôgenio e nitrogênio (figura 2.6).

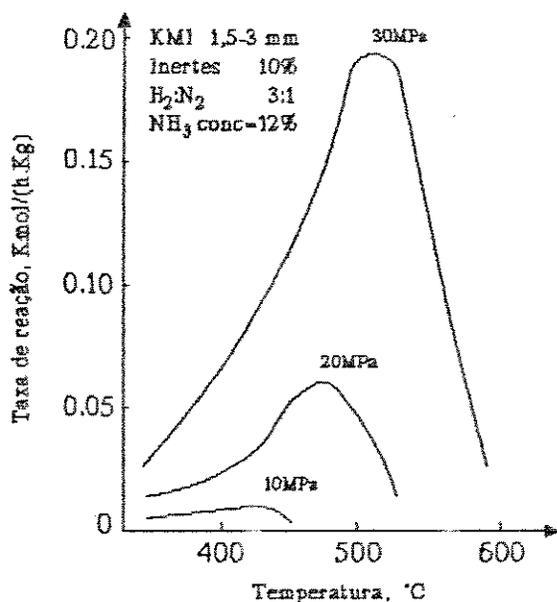


Figura 2.5 - Dependência da temperatura.

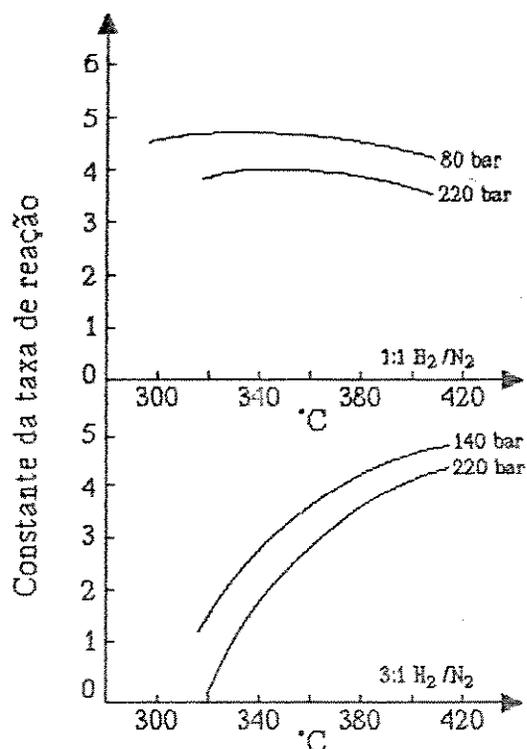


Figura 2.6 - Dependência da razão de H₂-N₂.

As figuras 2.4, 2.5 e 2.6 mencionadas apresentam os dados obtidos usando um catalisador de ferro comercial, Topsoe KMIR [Arpe,1985]. Estes dados mostram uma acentuada queda na taxa de reação com o declínio da temperatura para razão de 3:1 de hidrogênio e nitrogênio comparada com a razão 1:1. Isto pode ser atribuído à impossibilidade da absorção do hidrogênio nas baixas temperaturas [Nielsen,1981].

As equações de taxa para a síntese da amônia devem, portanto, descrever a influência da temperatura, pressão, composição do gás e a composição de equilíbrio. Como também a dependência da taxa de formação de amônia com a concentração de venenos catalíticos e as influências das resistências à transferência de massa, as quais são significantes em síntese industriais de amônia.

Desde que se iniciou a síntese comercialmente da amônia, um grande número de diferentes cinéticas vêm surgindo, adivindas, cada uma, de mecanismos de reações propostas e de avaliações empíricas. Uma revisão crítica de dados e equações publicadas até 1959, aparecem em [Kubota,1959]. Uma discussão das cinéticas propostas até década de setenta, baseadas em medidas operacionais, podem ser encontradas em [Nielsen,1970] e [Ferraris,1974].

2.3.3. Modelagem

Geralmente, duas equações diferenciais descrevem matematicamente o comportamento de estado estacionário da seção catalítica de um conversor. O primeiro modelo, se refere a transformação dos reagentes em produto, relacionando a concentração com a posição, isto é, a equação cinética. O segundo mostra o comportamento da temperatura com a posição do gás reacional,

catalisador e vasos internos. A forma dessas equações, é característica de cada conversor. O perfil de temperatura, depende não somente da taxa de reação como também da maneira em que se retira calor do leito catalítico. Equações adicionais descrevem o comportamento da mistura efluente-alimentação e o sistema de trocador de calor, sempre presente neste tipo de reator [Halavacek, 1970] e [Kjaer, 1958]. A referência [Singh, 1979] mostra um modelo matemático desenvolvido para projeto e simulação de conversores de amônia com fluxo axial.

O perfil de temperatura de reação é de particular importância porque a taxa de reação é altamente dependente à temperatura do sistema. Se o objetivo de projeto ou operação é otimizar o desempenho catalítico do reator, então um estudo da variação da temperatura com a concentração de amônia para diferentes valores de taxa deve ser realizado, afim de se obter uma máxima taxa de reação em todos os pontos do leito catalítico [Hinrichs, 1962].

2.4 Simulador de Processos

Simulação de processos em estado estacionário já é rotina em análise de processos na Engenharia Química. Enquanto persistirem atividades de pesquisa no campo da simulação, vários modelos de processos complexos e rigorosos continuarão sendo

refinados, tornando-se cada vez mais confiáveis. Com isto, vêm surgindo no mercado diferentes simuladores de processos que podem ser classificados quanto a sua construção básica e capacidade para simular processos.

Um dos primeiros trabalhos que discutia alguns aspectos gerais de projeto de programas computacionais para auxiliarem simulações de processos em estado estacionário e dinâmico e sua subsequente otimização, foi realizado por [Sargent, 1977]. A partir deste trabalho surgiram outros que mostravam seus pontos de vistas nas técnicas de simulação, até então surgidas, sendo [Lorenz, 1989] um dos mais recentes.

Na busca de se obter as condições ótimas de operação (maximizar a produção, melhorar a qualidade e aumentar o lucro), é cada vez mais crescente a necessidade de se simular processos inteiros. Daí o surgimento no mercado de vários simuladores, tais como: Aspen, Ascena, Hysim, Capes, Chemasim, Desing-II, Genesis, etc.. Esses simuladores podem ser instalados em computadores de grande porte como IBM 3090/400. Outros, como o Hysim, permitem serem operados em microcomputadores.

2.4.1. Estrutura dos Simuladores de Processos

Em geral, segundo [Lorenz, 1989], um simulador de processo tem sua estrutura como mostra a figura 2.7.

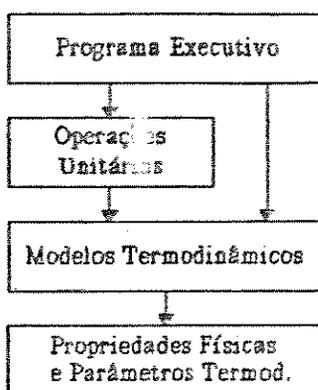


Figura 2.7 - Estrutura modular sequencial.

O diagrama mostra uma estrutura modular sequencial de um simulador, onde um programa gerencia as demais etapas, sendo, portanto, a parte principal destes simuladores. Esta estrutura consiste em calcular as unidades, uma após a outra, obedecendo uma hierarquia que é determinada por este programa. Isto quer dizer que todas as correntes de entrada de uma determinada unidade deverão estar totalmente especificadas para que o cálculo da unidade possa ser efetuado.

O banco de dados armazena as seguintes informações referentes à cada componente: propriedades físicas e parâmetros termodinâmicos. Os bancos de dados, utilizados pela maioria dos simuladores, já se encontram construídos e são extraídos do DECHEMA, DIPPR e PPDS.

Com o auxílio desses bancos de dados, o usuário pode selecionar várias sub-routines de diferentes modelos termodinâmicos, que calculam diversas propriedades dos componentes puros e de suas misturas. A maioria dos simuladores utiliza-se dos seguintes modelos: equações cúbicas, coeficientes de atividade (Wilson, NRTL, UNIQUAC), modelos de contribuição de grupos (UNIFAC) e outros que correlacionam bem os coeficientes de atividades para hidrocarbonetos como Chao-Seader e Grayson-Streid.

Modelos matemáticos são empregados para representarem as operações unitárias em um simulador de processos; eles descrevem os fenômenos de quantidade de movimento, transferência de calor e de massa. Isto é feito com as propriedades físicas e termodinâmicas calculadas ou guardadas em seus bancos de dados.

2.4.2. Simulador Hysim

O Hysim, um simulador pertencente a Hyprotec Ltd., é designado principalmente para processamento de gases, refinamento de óleo, petroquímicas, indústrias químicas e de combustível sintético. Ele é totalmente interativo, o qual combina técnicas avançadas e de fácil aprendizado, por possuir uma interface homem/simulador bastante facilitada através de menus de fácil compreensão.

Este simulador é constituído de módulos que representam, na quase totalidade, os processos das indústrias químicas, incluindo separadores, trocadores de calor, compressores, bombas, válvulas, misturadores, alguns reatores, colunas de absorção e de destilação.

Não há limites estipulados sobre o número de componentes, linhas e unidades de operação. O Hysim oferece uma vasta seleção de métodos para se calcular as propriedades termodinâmicas, incluindo equações de estado, correlações semi-empíricas e modelos de atividade.

O Hysim é por exceção baseado na estrutura modular não sequencial [HYPROTECH,1991]. Assim pode-se especificar, por exemplo, uma corrente de saída e/ou intermediária, dependendo do processo ou da operação e se obter os dados das demais correntes.

3. Descrição da planta de síntese de amônia

3.1. Descrição Geral do Ciclo de Síntese de Amônia

A figura 3.1 representa o diagrama de fluxo de um ciclo de síntese de amônia. Ela mostra uma planta que opera a 220 bar e é capaz de produzir 1200 t/dia de amônia. Esta planta se encontra em operação na fábrica da ULTRAFÉRTIL (Araucária,PR).

O gás de síntese que alimenta a unidade de produção de amônia é constituído de uma mistura de hidrogênio e nitrogênio próxima a da estequiométrica (3:1) e também de pequenas quantidades de metano e argônio. A alimentação é comprimida em dois compressores centrífugos que operam em série. Tais configurações destes compressores são comumente encontrada em plantas de produção de amônia e foram discutidas por [Sultan,1968].

Os gases aquecidos, provenientes do trocador de calor citado acima alimentam o conversor, que é um reator multileito de fluxo radial, o qual será descrito posteriormente. Como mostra a figura 3.1, a alimentação do conversor é realizada em três diferentes pontos do mesmo, a fim de se ter um melhor controle de temperatura de reação.

O gás reagido proveniente do conversor contém aproximadamente 18 mol% de amônia, está a uma alta temperatura, portanto precisa ser previamente resfriado antes de se realizar a separação de amônia. Ele é previamente resfriado através de sua passagem em dois resfriadores em série, onde o fluido refrigerante é a água. A água utilizada em contracorrente no resfriador, gera vapor. Além de outras utilidades, este vapor é utilizado na planta para girar as turbinas que colocam os compressores em operação. O gás remanescente destes resfriadores troca calor com o gás de alimentação do conversor, onde são resfriados. Em seguida, ele passa através de um resfriador a ar e posteriormente a este passa por outro resfriador, onde o fluido refrigerante é a água.

O gás reagido, que se encontra agora a uma temperatura próxima a da ambiente, é novamente resfriado pela troca térmica com os gases de topo do primeiro separador flash num trocador tipo casco-tubos. A etapa seguinte e final de resfriamento é realizada pela sua passagem através de um resfriador onde

o fluido refrigerante é a amônia líquida a $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, que leva os gases do conversor a uma temperatura próxima a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A separação deste gás previamente resfriado se dá em um separador tipo "flash". Grande parte do gás de topo é recirculado e junta-se ao gás de síntese entre os dois compressores. Pequena quantidade é purgada com o objetivo de se diminuir a concentração dos gases inertes: metano e argônio.

Tabela 3.1 - Dados de operação da planta da ULTRAFÉRTIL

* No.	Fluxo molar, Kgmol/h	T, $^{\circ}\text{C}$	P, MPa	composição, mol%				
				N ₂	H ₂	CH ₄	Ar	NH ₃
1	25598	34,2	22,55	25,19	70,53	0,09	1,20	2,99
2		264,9						
3	22664	450,0	22,06	21,97	60,24	0,10	1,36	16,33
4		334,0						
5		276,9						
6		57,7						
7		45,0						
8		34,0						
9	19690	20,0		25,24	69,22	0,12	1,56	3,86
10		27,6						
11		0,0						
12		1,0	4,41					
13	31	1,0		24,77	59,34	0,26	2,34	13,26
14	2936	1,0		0,06	0,12	0,01	0,01	99,8
15	5897	35,0		74,93	25,03	0,0	0,03	0,01
16	100	20,0						

* - os números correspondem a figura 3.1

O líquido de fundo, rico em amônia, do primeiro separador passa por uma válvula de expansão e posteriormente pelo segundo e último separador flash, onde a amônia líquida é removida a uma concentração de 99,8 mol%. A pequena quantidade do gás de topo é totalmente recirculada juntando-se com o gás que alimenta o primeiro compressor, finalizando assim o ciclo de síntese de amônia.

A tabela 3.1 mostra alguns dados de operação da planta de amônia, os quais foram gentilmente cedidos pela companhia ULTRAFÉRTIL, de onde posteriormente se realizarão algumas comparações com os resultados obtidos pelo simulador.

3.2. Descrição do conversor de amônia

O conversor de amônia utilizado na planta de síntese deste produto, é um reator tipo "quench" Topsoe, cujo sentido de fluxo do gás reacional através dos leitos catalíticos é radial. A figura 3.2 ilustra com detalhes satisfatórios um conversor deste tipo, representando suas principais regiões: entradas para o gás de alimentação, regiões "quench", leitos catalíticos, saída do produto da reação e o trocador de calor interno.

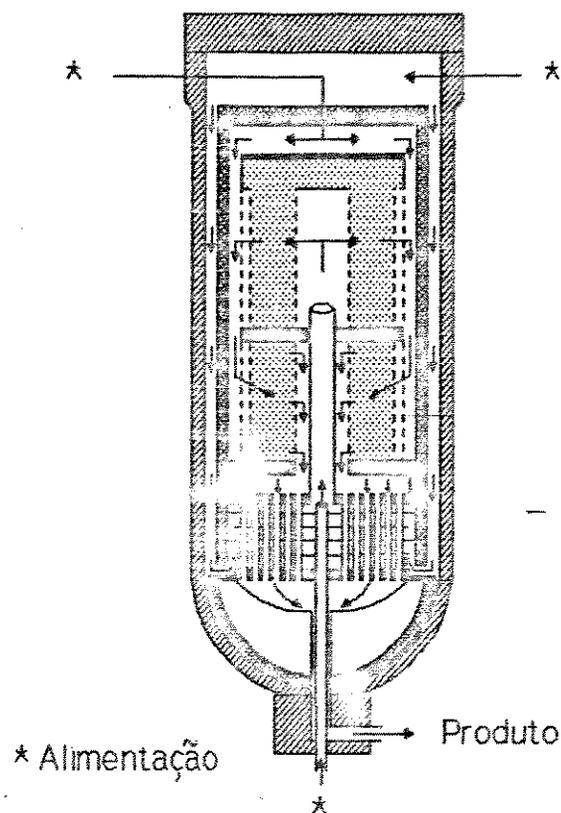


Figura 3.2 - Conversor Topsoe radial quench.

De acordo com o princípio básico do conversor de fluxo radial, o gás tem que atravessar somente uma camada fina de catalisador e, conseqüentemente, tem-se uma minimização da queda de pressão através dos leitos catalíticos. Além disso, a quantidade de catalisador utilizada é menor do que a empregada nos reatores de fluxo axial, pois a superfície de contato do leito com o gás de reação é maior para o conversor de fluxo radial. Isto traz a vantagem de diminuir o custo operacional do mesmo.

Está incluído neste conversor uma seção catalítica com dois leitos, um sobre o topo do outro e, abaixo destes, um trocador de calor. A corrente de gás principal de alimentação é introduzida no topo do conversor, descendendo entre o espaço anular, chamado espaço anular externo. O espaço anular externo está compreendido entre a carcaça e uma parede refratária que isola este do segundo espaço anular, que é denominado de primeira região "quench". Logo a seguir este gás de síntese entra no trocador de calor tipo tubos-carcaça, localizado no fundo do conversor, trocando calor com o gás que deixa o segundo leito catalítico antes deste abandonar o conversor.

O gás de síntese aquecido, se encontra geralmente a uma temperatura superior a temperatura ótima de reação, fazendo-se necesssária neste caso, uma mistura com uma fração de gás de alimentação, que é realizada imediatamente após a saída do gás que passa pela carcaça do trocador, como mostra a figura 3.2; esta região a montante ao trocador é denominada de segunda região "quench".

Ascendendo por um tubo central, o gás a ser reagido atinge o primeiro leito catalítico passando através deste no sentido centro-carcaça do conversor. Durante esta passagem no leito catalítico tem-se um aquecimento do gás que esta reagindo, por ser a reação altamente exotérmica. Sendo assim, o gás que deixa este primeiro leito está a uma temperatura superior a da ótima de reação, a redução desta temperatura é realizada com a

mistura da terceira fração de alimentação ao gás reagido, levando esta mistura à temperatura ótima de reação, na chamada primeira região "quench".

A mistura reacional atravessa o segundo e último leito catalítico no sentido inverso ao do fluxo no primeiro leito, ou seja, da carcaça para o centro do conversor. O gás que deixa este leito descende pelo espaço anular entre este leito e o tubo central do conversor, sendo subsequentemente resfriado pela sua passagem através dos tubos do trocador de fundo e finalmente deixando o conversor a uma temperatura elevada e próxima a 430 °C.

Através das trocas térmicas ocorridas internamente neste tipo de conversor pode-se manter a zona reacional à temperatura desejada somente com o calor de reação. Tais processos são denominados autotérmicos e foram discutidos no capítulo 2.

A seguir tem-se na tabela 3.2 as temperaturas em diversos pontos deste conversor, que se encontra em operação na ULTRAFÉRTIL e também algumas dimensões deste equipamento.

Tabela 3.2 - Temperaturas ao longo do conversor Topsoc.

Ponto do conversor	Temperatura °C
Alimentação	230
Entrada no 1º leito	380
Saída de 1º leito	540
Entrada no 2º leito	420
Saída do 2º leito	510
Produto	430

Leito catalítico

Comprimento do primeiro leito	3,8090 m
Comprimento do segundo leito	9,2800 m
Diâmetro interno do leito	0,2540 m
Diâmetro externo do leito	0,8885 m

Trocado de calor

Número de tubos	7066
Diâmetro interno dos tubos	0,0106 m
Diâmetro externo dos tubos	0,0130 m
Espaçamento entre os tubos	0,0230 m
Diâmetro da carcaça	1,8830 m
Espaçamento das chicanas	0,3400 m

4. Simulação da Planta de Síntese de Amônia

A simulação desta planta foi executada em três etapas: modelagem e simulação do conversor de amônia, realização da simulação da planta de síntese por um simulador de processos e a última que é a execução da interface entre as duas primeiras etapas. Pode-se a partir da finalização da terceira etapa, realizar simulações de toda a unidade, fechando-se assim, o ciclo de síntese de amônia.

Nos demais itens deste capítulo, teremos um maior detalhamento de cada etapa da estrutura de simulação e a realização de testes para comprovar a validade, tanto dos modelos utilizados na simulação do conversor de amônia, quanto do emprego do simulador de processos.

4.1. Modelagem e Simulação do Conversor de Anônia

O conversor consiste de uma carcaça exterior resistente à altas pressões e uma região interior de leitos catalíticos. O gás frio de alimentação flui entre essas duas regiões (figura 3.2, Capítulo 3) através dos chamados anulos. Os leitos catalíticos são envolvidos com um material isolante com o propósito de minimizar a transferência de calor do catalisador para o gás de alimentação. Um tubo não isolado transporta o gás da seção do trocador de calor através da seção catalítica até o primeiro leito. É mínima a transferência de calor para o gás neste tubo, denominado aqui, tubo elevador, devido a pequena área de transferência. Isto porque a temperatura do gás no tubo elevador já está a uma temperatura próxima a da reação. Assim sendo, a seção catalítica é considerada, neste trabalho, adiabática. Pode-se dessa forma assumir no modelo uma temperatura axial uniforme. Um perfil de velocidade uniforme no leito também pode ser assumido, uma vez que a altura das seções catalíticas são bem maiores que o diâmetro da partícula de catalisador.

Assumindo-se uniformes a temperatura axial e a velocidade, o modelo se reduz para um sistema de duas equações diferenciais de primeira ordem, obtido através do balanço de massa e de energia do conversor, sem comprometer a exatidão do mesmo.

4.1.1. Balanço Material

O hidrogênio consumido num elemento diferencial do leito catalítico é dado por:

$$F_1 d\chi = r 2\pi R L dR, \quad (1)$$

onde

F_1 - taxa de fluxo de hidrogênio (Kgmoles/h),

R - raio (m),

L - altura do leito (m),

χ - fração de hidrogênio convertida, e

r - taxa de reação (Kgmoles/m³h).

Os fluxos dos componentes para diferentes pontos dos leitos são dados por

$$F'_1 = F_1 (1 - \chi)$$

$$F'_2 = F_2 - F_1 \chi/3$$

$$F'_3 = F_3 + 2 F_1 \chi/3 \quad (2)$$

$$F'_4 = F_4$$

$$F'_5 = F_5,$$

onde temos a seguinte ordem de componentes: hidrogênio, nitrogênio, amônia, argônio e metano.

A expressão da taxa de reação r , foi dada da seguinte forma por [Temkin,1950]:

$$r = 3K_2 \left[K_a^2 a_2 \left(\frac{a_1^3}{a_3^2} \right)^{\alpha} - \left(\frac{a_2^2}{a_1^3} \right)^{1-\alpha} \right] v, \quad (3)$$

onde

α - atividade catalítica

a_1 , a_2 e a_3 - são as atividades do hidrogênio, nitrogênio e amônia respectivamente.

K_a é a constante de equilíbrio da reação e é calculada pela equação :

$$\begin{aligned} \log K_a = & -2,691122 \log T - 5,519265 \cdot 10^{-5} \\ & + 1,646863 \cdot 10^{-7} T^2 + 2001,6/T + 2,6899, \end{aligned} \quad (4)$$

onde T é dada em graus Kelvin, [Dyson,1968].

As atividades das espécies foram dadas como se segue:

$$\begin{aligned} a_1 &= P b_1 \gamma_1 (1 - b_2 w) \\ a_2 &= P \gamma_2 (b_1 / 3\delta) (1 - b_3 w) \\ a_3 &= P w \gamma_3 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{3\delta}{3\delta + 1} (1 - i_0) \\
 b_2 &= \frac{i_0 + 0,5 + (0,5/\delta)}{1 - i_0} \\
 b_3 &= \frac{i_0 - 0,5 + 1,5\delta}{1 - i_0},
 \end{aligned} \tag{6}$$

onde i_0 é a fração molar de inertes, 3δ a razão molar entre hidrogênio e nitrogênio e w a fração molar de amônia; [Ferraris, 1974].

Os coeficientes de atividades usados para o cálculo da atividade foram dados por [Nielsen, 1968] pela expressão:

$$Rg T \ln \gamma_i = [(B_i - A_i / Rg T^3) + (A_i^{0,5} - S_m)^2 / Rg T] P, \tag{7}$$

onde T é a temperatura dada em Kelvin, P é a pressão dada em atm e Rg é a constante dos gases ideais, o qual seu valor é assumido em $0,008206 \text{ m}^3 \cdot \text{atm} / \text{Kmol} \cdot \text{K}$.

Os valores das constantes A_i , B_i e C_i são dados por [Nielsen, 1968] e aparecem na tabela 4.1.

S_m é computado como:

$$S_m = \sum m_i A_i^{0,5}, \tag{8}$$

onde m_i se refere a fração molar do componente i na mistura incluindo todos os componentes da mesma.

Tabela 4.1 - Constantes para os coeficientes de atividade

i	A ₁	B ₁	C ₁ .10 ⁻⁴
H ₂	0,1785	0,02086	0,0504
N ₂	1,3445	0,05046	0,4200
NH ₃	2,3930	0,34150	476,8700
Ar	1,2907	-	-
CH ₄	2,2769	-	-

A constante da taxa da reação reversa k_2 é dada como uma função explícita de temperatura [Dyson, 1960] em Kmoles/m³h,

$$k_2 = 8,849 \cdot 10^{14} e^{-40765 / R_g T} \quad (9)$$

sendo R_g a constante dos gases perfeitos e assume o valor de 1,987 cal/mol.K e T a temperatura dada em graus Kelvin.

4.1.2. Balanço Energético

O conversor foi dividido em três regiões: leitos catalíticos, zonas "quenches" e trocador de calor.

O balanço de energia para um elemento do leito catalítico é dado por:

$$dQ_{\text{reação}} + dQ_{\text{gás}} = 0. \quad (10)$$

O calor gerado pelo calor de reação é dado por:

$$dQ_{\text{reação}} = - (2/3) \Delta H_R F_1 d\chi. \quad (11)$$

O calor de formação em KJ/Kmol de amônia formada, é dado por [Gillespie, 1968] sendo calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta H_R = & (2,2523 \cdot 10^{-2} + 34,7236/T + 1,89905 \cdot 10^7/T^3) P \\ & - 22,3792 T - 1,057 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,08048 \cdot 10^{-6} T^3 \\ & - 38327. \end{aligned} \quad (12)$$

O calor absorvido pela mistura reacional é dado por:

$$dQ_{\text{gás}} = - M C_p(T, P) dT \quad (13)$$

onde M é o fluxo molar da mistura reacional que passa através do leito catalítico e C_p é o calor específico desta mistura, a temperatura T e pressão P variam no sentido radial do leito.

O balanço de energia para as zonas "quenched" é realizado assumindo-se serem estas perfeitamente mixíveis e adiabáticas. Sendo a sua expressão para cada zona "quenched":

- primeira zona "quenched",

$$M_{11} H(T_{11}, P_{11}) + f_2 M_F H(T_F, P_F) = M_{1q} H(T_{1q}, P_{11}) \quad (14)$$

- e segunda zona "quench",

$$f_1 M_F H(T_S, P_S) + f_3 M_F H(T_F, P_F) = M_{2Q} H(T_{2Q}, P_S) \quad (15)$$

onde

f_1 , f_2 e f_3 - são as frações da alimentação,

M - fluxo molar,

T - temperatura,

P - pressão e

H - entalpia.

Subscritos:

1l - primeiro leito catalítico,

1q - primeira zona "quench",

2l - segundo leito catalítico,

2q - segunda zona "quench",

F - alimentação e

S - saída lado da carcaça do trocador.

O balanço de energia para o trocador de calor, lado carcaça é expresso pela seguinte equação:

$$M_P C_P(T_S, P_P) dT_S = U A' (T_S - T_T) dz, \quad (16)$$

onde A' é a área de troca térmica por unidade de comprimento z do trocador de calor, os subscritos S e T indicam valores de T e P no lado do casco e dos tubos do trocador respectivamente.

Segue-se o balanço de energia no trocador, lado tubos:

$$\dot{F}_1 M_F C_P(T_T, P_F) dT_T = - U A'(T_S - T_T) dz. \quad (17)$$

O coeficiente global de troca térmica U é dado por:

$$1/U = 1/h_o + 1/h_{io} + D_o/(2k \ln(D_o/D_i)) + \epsilon, \quad (18)$$

onde os coeficientes de película lado carcaça, h_o e o lado dos tubos, h_{io} foram calculados sem considerar as temperatura de parede. O diâmetro interno dos tubos do trocador é expresso por D_i e externo por D_o , k é o coeficiente de condutividade térmica do material dos tubos do trocador e ϵ é o fator de incrustação.

Assumindo-se C_p constante para a faixa de temperatura do trocador, as equações (15) e (16) podem ser resolvidas analiticamente.

Obtém-se dessa forma a expressão:

$$T_R = \frac{T_F(1 - \beta/\psi) - T_{21}(1 - e^{(1-\beta/\psi)UA'L_c/B})}{e^{(1-\beta/\psi)UA'L_c/B} - \beta/\psi}, \quad (19)$$

sendo β e ψ iguais a:

$$\beta = f_1 M_F C_P(T_T, P_F) \quad (20)$$

$$\psi = M_P C_P(T_S, P_P) . \quad (21)$$

As expressões de dx/dR e dT/dR são encontradas rearranjando-se as equações (1), (3), (10), (11) e (12) tendo a seguinte forma:

$$\frac{dx}{dR} = \frac{r 2\pi R L}{F_1} \quad (22)$$

$$\frac{dT}{dR} = \frac{(-2/3) \Delta H_f r 2\pi R L}{M_P C_P(T, P)} . \quad (23)$$

4.1.3. Procedimento de Cálculo

O sistema de equações diferenciais não pode ser resolvido analiticamente, desde que as equações são não-lineares. O método de solução consiste em assumir um valor para T_s e então T_{2q} é calculado pela da equação (15) com uma tolerância de 0,1 K sobre o valor de T_{2q} . Para este ponto existem valores de T

e χ , assim uma integração através do primeiro leito catalítico é realizada usando o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável. Os fluxos molares para diferentes pontos nos leitos são calculados pelo conjunto de equações (2). A variação da temperatura é assumida linear [Gaines, 1979] com a fração de leito atravessado

$$P = P' + \Delta P(B - R)/B, \quad (24)$$

onde P' é a pressão do gás reacional na saída do leito, ΔP é a queda de pressão no leito e B é a espessura do leito e R é a coordenada de posição, medida a partir da entrada do gás no leito. A pressão, temperatura e fluxos molares são usados na equação (3) para o cálculo da taxa de reação e um valor de $d\chi/dR$ é obtido. Em seguida, encontra-se o valor de dT/dR para o elemento diferencial através da equação (23). No final de cada passo de integração tem-se como resultado novos valores de T e χ . São normalmente requeridos 15 passos de integração para percorrer todo leito.

Quando se completa a integração neste primeiro leito, as composições são ajustadas para o valor de χ e a temperatura e fluxos molares são calculados para a subseqüente zona "quenched" pelas equações (2) e (14), os quais são valores iniciais para o segundo e último leito catalítico.

A temperatura T_R é obtida pela expressão do trocador de calor, equação (19), esta solução completa um passo através do conversor. Para verificar a convergência, o valor de T_R do cálculo do trocador de calor é comparado com o valor inicial T_s assumido na zona "quench" amontante à este trocador de fundo. Se a diferença entre esses dois valores for maior que $0,25$ K, um novo valor de T_s é assumido igual a T_R . Para se obter a convergência são necessários quatro ou cinco passos através do conversor.

Esta sequência de cálculos pode ser facilmente compreendida analisando-se o diagrama de blocos do conversor de síntese de amônia, representado pela figura 4.1.

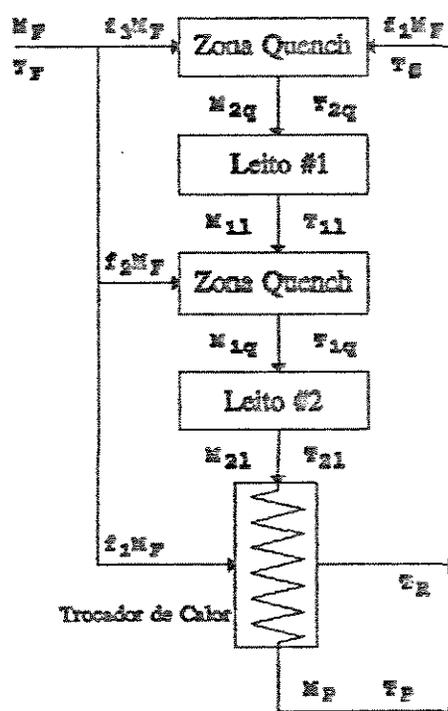


Figura 4.1 - Diagrama de bloco do conversor de síntese.

Volumes molares, entalpias e calores específicos de mistura foram calculados usando o modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong, fazendo-se uso das chamadas regras de mistura, que são específicas para esta equação cúbica [Prausnitz, 1988].

Viscosidades e condutividades térmicas de mistura foram calculadas pelo método sugerido por [Chung, 1984 e 1986] para sistemas a altas pressões.

A simulação do conversor foi realizada fazendo uso das dimensões deste e especificando: composição, temperatura e pressão da corrente que alimenta o conversor, as quais se encontram no capítulo 3. Os resultados desta simulação, temperaturas em determinados pontos do reator e a conversão na saída do mesmo são comparadas na tabela 4.2 com os valores de projeto. Estes dados foram fornecidos pela companhia ULTRAFÉRTIL.

Tabela 4.2 - Dados da ULTRAFÉRTIL e resultados da simulação.

Temperatura °C	ULTRAFÉRTIL	Simulação	E R %
Alimentação	230	230 *	—
Entrada do 1º leito	380	388	2,11
Saída do 1º leito	540	546	1,11
Entrada do 2º leito	420	430	2,38
Saída do 2º leito	510	515	0,98
Produto	430	432	0,47
Conversão % mol H ₂	24,4	24,6	0,82

* - variável especificada

Como se pode verificar os resultados desta simulação

foram bastante satisfatórios com erros relativos inferiores a 2,40 % .

Assim sendo, todas as considerações assumidas acima para se chegar às duas equações diferenciais, que descrevem a operação, bem como os modelos empregados para se calcular as propriedades termodinâmicas, químicas e físicas, descrevem satisfatoriamente o comportamento do conversor de amônia.

4.2- Simulação da Unidade de Síntese de Amônia

4.2.1- Escolha do Simulador

Para a execução desta etapa se optou pelo uso de um simulador de processos. E o simulador escolhido foi o HYSIM, pertencente a Hyprotech Ltd.

O HYSIM difere dos outros simuladores comerciais, por ser este completamente interativo. Ele não é um programa, que com uma simples interação, interroga o seu usuário através de uma série de questões e com estas monta um arquivo de entrada, o qual deve então ser carregado e executado separadamente para se obter os resultados de uma determinada simulação. O simulador HYSIM é um programa que interpreta automaticamente as informações fornecidas pelo usuário. Os resultados de uma simulação podem ser obtidos dentro do próprio simulador, o que permite uma maior flexibilidade em se mudar tanto uma determinada variável especificada, quanto o seu valor. Desta forma, pode-se facilmente analisar o efeito de uma mudança sem ter que sair do HYSIM.

Como já foi citado no capítulo 2, o HYSIM é um simulador baseado na estrutura modular não sequencial, o que permite ao usuário uma grande flexibilidade na alimentação das informações. Além disso, o HYSIM permite a realização de interfaces com outros programas. No caso do presente trabalho tentou-se uma modelagem mais fiel do conversor, que é um reator não convencional, o qual já foi descrito anteriormente e que não se encontra neste simulador. Este também define a taxa de reação simplesmente como uma relação estequiométrica ou de equilíbrio, não retratando assim, a formação da amônia a partir de seus componentes hidrogênio e nitrogênio. Esta reação possui uma cinética bastante complexa, por ser realizada à altas pressões e temperaturas na presença de catalisador, veja capítulo 2. O desempenho do HYSIM para os demais equipamentos, tais como: separadores, trocadores de calor e compressores é bastante satisfatório e uma pesquisa do melhor conjunto de condições de operação da planta é facilitado. Depois da realização da interface, obter-se-a comparações bastante rápidas entre várias condições de operações, diretamente sobre os quadros de dados da planta, montados dentro do próprio simulador.

4.2.2- Escolha do Pacote de Propriedades

No simulador de processos, a escolha do pacote de propriedades é um dos itens mais importantes, pois permite a predição das propriedades termodinâmicas, físicas e químicas.

Para representar o sistema de síntese deste trabalho, que é constituído de amônia, hidrogênio, nitrogênio, metano e argônio; optou-se pelo modelo de equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Este pacote é indicado para indústrias petroquímicas, óleo e gás que operam a altas pressões, na qual a aproximação à idealidade é completamente descartada.

4.2.2.1- Soave-Redlich-Kwong

A equação de estado SRK é aplicada em sistemas em uma, duas ou três fases com grande confiabilidade. E a escolha deste pacote para ser aplicado no sistema de síntese de amônia já foram justificados anteriormente, mas vale citar aqui a faixa de condições que esta equação é aplicada, (Hyprotech,1991):

	Temperatura °C	Pressão KPa
SRK	> -143	< 35000

A equação de estado SRK tem a seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (25)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0,$$

onde

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (26)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$$

$$m_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

A entropia e a entalpia são calculadas rigorosamente pelo simulador, o qual utiliza as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{H-H^{ID}}{RT} = Z-1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (27)$$

$$\frac{S-S^{ID}}{R} = \ln Z - \ln \frac{P}{P^0} + \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{V} \right] dV$$

Para equação de estado SRK tem-se:

$$\frac{H-H^{ID}}{RT} = Z-1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (28)$$

$$\frac{S-S^{ID}}{R} = \ln(Z-B) - \ln \frac{P}{P^0} + \frac{A}{B} \left[\frac{T}{a} \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Os termos A e B são definidos da seguinte forma:

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (29)$$

$$\sqrt{\alpha_i} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})$$

$$m_i = 0.48 + 1.574 \omega_i - 0.176 \omega_i^2$$

onde

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i$$

(30)

$$A = \frac{aP}{RT}$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Subscrito:

ID = gás ideal

o = estado de referência

R = constante do gás ideal

H = entalpia

S = entropia

4.2.3- Realização da Simulação da Unidade de Síntese de Amônia

Selecionados o pacote de propriedades termodinâmicas e os componentes das linhas, que são: hidrogênio, nitrogênio, amônia, argônio e metano; pode-se iniciar a montagem da simulação, como descrita abaixo.

Esta unidade de síntese de amônia da ULTRAFÉRTIL, a qual já foi descrita no capítulo 3, possui dois compressores, dois trocadores de calor, cinco resfriadores, dois separadores flash, uma válvula de expansão e o conversor.

Como já foi mencionado anteriormente, as condições de operação do conversor de amônia, suas cinéticas de reações e seus efeitos de transferência de calor devido a sua particular geometria são peculiares a este reator, tornando difícil a sua simulação através do HYSIM. Tornou-se necessária então, a execução da simulação deste equipamento, item 4.2; e a realização de uma interface entre o programa que retrata o reator e o simulador que descreve o comportamento dos demais equipamentos.

Antes da realização da interface, tomou-se o conversor inicialmente como um simples reator estequiométrico, o qual se encontra no simulador. Realizou-se primeiramente a simulação inteiramente no HYSIM, a fim de comprovar sua aplicabilidade nos demais equipamentos da planta com uma certa facilidade na execução desta simulação.

Os dois itens a seguir, descrevem a simulação total da unidade de síntese no simulador e a realização da interface.

4.2.3.1 Simulação de toda a unidade pelo simulador

Para verificação da aplicabilidade do simulador na unidade de síntese de amônia, neste item assumiu-se inicialmente o conversor como sendo um reator estequiométrico.

O reator estequiométrico é um reator de conversão. Para realizar a simulação deste equipamento, teve que ser fornecida a conversão com base em algum reagente para cada reação modelada. Também a composição da linha de entrada ou saída do reator teve que ser conhecida. Finalmente foram fornecidos todos os coeficientes estequiométricos da reação modelada. Esses coeficientes são negativos para os reagentes, positivos para os produtos e zero para os componentes inertes. A tabela 4.3 abaixo, apresenta os coeficientes estequiométricos utilizados para modelar a reação de síntese.

Tabela 4.3 - Coeficientes estequiométricos da reação de síntese.

Componentes	Coefficientes Estequiométricos
H ₂	-1,5
N ₂	-0,5
NH ₃	1
CH ₄	0
Ar	0

A temperatura das correntes de entrada e saída do reator foram especificadas, tabela 4.4. O simulador com posse dessas temperaturas pode então, calcular no presente caso, por ser a reação exotérmica, a quantidade de calor que deve ser retirada para satisfazer as temperaturas especificadas. Esta quantidade de calor não tem nenhum significado para uma futura análise do processo, uma vez que o reator real é adiabático.

Partindo agora do gás de alimentação da unidade, do qual foi especificada sua composição, temperatura e pressão, veja tabela 4.4; prosseguiu-se a simulação adicionando os dois compressores centrífugos.

Os compressores foram de fácil simulação, pois se tinha todos os dados necessários. Os dois compressores foram assumidos adiabáticos e sua eficiência é especificada em 75 %. Como as pressões de entrada e saída destes equipamentos eram conhecidas, a temperatura da corrente de saída dos mesmos e a potência de cada um dos compressores foram calculadas automaticamente. Para este trabalho o valor da potência requerida pelos compressores não foram necessárias, por isso foram supridas, já o valor das temperaturas se encontram na tabela 4.4.

Para simular os cinco resfriadores, tendo-se a temperatura de entrada ou saída da corrente e a queda de pressão entre essas duas linhas ocorridas ao atravessar esses equipamentos, pode facilmente realizar a simulação dos mesmos. Tem-se como resultado desta simulação a temperatura de entrada ou saída da corrente que não foi especificada, tabela 4.4. A energia requerida para tal transformação também foi calculada e não foi apresentada por não ser utilizada na análise dos resultados.

Os trocadores de calor da unidade foram simulados pelo HYSIM com o fornecimento da perda de carga, que sofrem as correntes de entrada destes trocadores no casco e nos tubos. Conhecendo-se então, três das quatro temperaturas na cabeça do

trocador, pode-se facilmente calcular a quarta temperatura. As quatro temperaturas das duas correntes internas a esta operação, que trocam calor em cada trocador podem ser vistas na tabela 4.4.

A amônia líquida a 99,8% é obtida como produto dos resfriadores de duas fases. Estes separadores são isotérmicos e o simulador, por exemplo, pode facilmente calcular as composições do líquido e do vapor das correntes de saída conhecendo-se composição, temperatura e pressão da corrente que alimenta estes separadores. O HYSIM calculou essas composições de líquido e de vapor pela determinação respectivamente do seu ponto de bolha e orvalho.

A depressurização entre estes dois separadores é realizada, como já foi citada no capítulo anterior, por uma válvula de expansão. Esta operação é simulada satisfatoriamente pelo simulador HYSIM, em posse do fluxo, temperatura, pressão e composição da corrente de entrada e especificando-se somente a temperatura ou pressão da corrente de saída, veja tabela 4.4.

E finalizando os misturadores e fracionadores de correntes da planta de síntese de amônia são simulados no HYSIM, através de um simples balanço de massa.

O resultado da simulação desta etapa, assumindo o conversor como um reator estequiométrico, pode ser vista na tabela 4.4 e comparados com os dados de operação, que se encontram na tabela 3.1 do capítulo 3.

Tabela 4.4 - Resultados da simulação da planta de síntese de amônia.

No.	Fluxo molar, Kgmol/h	T, °C	P, MPa	composição, mol				
				N ₂	H ₂	CH ₄	Ar	NH ₃
1	25598	34,2*	22,55	25,31	70,60	0,10	1,19	2,80
2		246,9*	22,45*					
3	22661	450,0*	22,06	22,11	60,31	0,11	1,34	16,12
4		334,0*						
5		276,9*						
6		53,2						
7		45,0*						
8		34,0*						
9	18098	20,0*		25,40	69,31	0,13	1,54	3,62
10		27,3						
11		0,0*						
12		3,2	4,41*					
13	18	3,2		27,78	59,84	0,36	2,48	12,43
14	2044	3,2		0,09	0,10	0,02	0,02	99,76
15*	5897	35,0		25,03	74,93	0,01	0,03	0,0
16	100*	20,0						

* - variável especificada

- corrente especificada

Comparando as tabelas 3.1 e 4.4, conclui-se que os resultados gerados pelo simulador, para as correntes 1, 3, 9 e 14 se aproximam bastante dos dados de operação da planta. Nota-se um desvio para os valores da corrente 13, provavelmente por esta ter um fluxo molar pequeno em relação as demais, tornando consideráveis os erros de arredondamento. Comprova-se assim o bom desempenho do simulador na sua aplicação em uma planta de síntese de amônia.

Observa-se, que o reator utilizado, até então, era do simulador, com uma conversão de 22,47 mol por cento em relação ao nitrogênio.

4.2.3.2 - Realização da interface

Como já foi mencionado anteriormnete, o HYSIM permite a realização de interfaces com outros programas. Neste item, realizou-se a interface entre o simulador e o programa que descreve o conversor de amônia. Os motivos da interface foram descritos no início deste capítulo.

Tabela 4.5 - Resultados da simulação após a realização da interface.

No.	Fluxo molar, Kmol/h	T, °C	P, MPa	composição, mol%				
				N ₂	H ₂	CH ₄	Ar	NH ₃
1	25358	34,2*	22,55	25,31	70,52	0,11	1,29	2,79
2		246,9*	22,45*					
3	22423	432,7	22,06	22,06	60,12	0,12	1,46	16,24
4		334,0*						
5		276,9*						
6		53,2						
7		45,0*						
8		34,0*						
9	19443	20,0*		25,37	69,19	0,13	1,68	3,63
10		27,3						
11		0,0*						
12		3,2	4,41*					
13	18	3,2		27,72	56,76	0,38	2,71	12,4
14	2941	3,2		0,09	0,10	0,02	0,02	99,76
15#	5897	35,0		25,03	74,93	0,01	0,03	0,0
16	100*	20,0						

* - variável especificada

- corrente especificada

A tabela 4.5 mostra os resultados da simulação, após a realização desta interface.

Devido ao bom resultado da simulação em separado do conversor, a simulação do ciclo de síntese de amônia mediante a interface foi bem sucedida, como é ilustrada na tabela 4.5.

Nota-se ao comparar as tabelas 4.4 e 4.5, que a produção de amônia, representada pela corrente 14, é praticamente a mesma em ambas tabelas, com uma igual composição. Assim, tem-se neste item uma reprodução praticamente fiel dos dados de operação da planta, sem precisar de especificar a conversão no reator.

Pode-se concluir portanto, que a simulação da Unidade de Síntese de Amônia resulta em dados confiáveis, os quais podem ser analisados e utilizados na melhoria do processo. No próximo capítulo, sucessivas simulações desta unidade serão utilizadas para uma análise paramétrica. Como resultado desta análise propor-se-á um novo conjunto de variáveis de operação, onde o objetivo é melhorar a produção de amônia.

5 - Estudo Paramétrico da Unidade de Síntese de Amônia

Este capítulo apresenta os resultados do estudo paramétrico da Unidade de Síntese de Amônia. Variáveis de operação, tais como: pressão no conversor, razão de hidrogênio e nitrogênio na alimentação, temperatura de separação, taxa de alimentação, reciclo e quantidades de inertes são graficadas afim de se verificar o efeito de suas variações sobre a taxa de produção.

5.1 - Variáveis de operação do conversor

5.1.1 - Pressão na entrada do conversor

A tabela 5.1 apresenta os resultados da simulação, variando-se a pressão da corrente dos gases de alimentação. Para realização desta etapa fixou-se a corrente de alimentação da unidade, como sendo a da tabela 4.5.

Tab. 5.1 - Influência da pressão na entrada do conversor no processo de síntese de amônia.

FP (MPa)	MP (Kg/h)	C _{NH₃} in mol %	C _{NH₃} out mol	TP (°C)	mol % NH ₃ em P
20	50113,6	3,08	16,03	426,30	99,79
21	50120,6	2,95	16,12	428,94	99,79
22	50128,2	2,84	16,21	431,36	99,78
23	50134,4	2,74	16,31	433,61	99,78
24	50150,4	2,65	16,42	434,71	99,78
25	50159,8	2,57	16,52	437,76	99,77

A figura 5.1 mostra o efeito da pressão sobre a produção de amônia. Pode-se notar que para uma variação de 25 % no valor de operação da pressão, que é de aproximadamente de 22,5 MPa, a produção de amônia mantém-se praticamente constante, apresentando um ligeiro aumento a medida em que se eleva a pressão.

A figura 5.2 mostra o efeito da pressão sobre a concentração de amônia, apresentada em porcentagem molar, na saída do conversor. Nota-se um aumento desta concentração a medida em que se eleva a pressão de alimentação. Este efeito é reforçado, observando-se a figura 5.3, onde a concentração de amônia na entrada do conversor diminui consideravelmente com o aumento de pressão.

A temperatura da corrente de saída do conversor se eleva com o aumento da pressão. A figura 5.4 apresenta esse resultado, que pode afetar a estabilidade e eficiência do conversor.

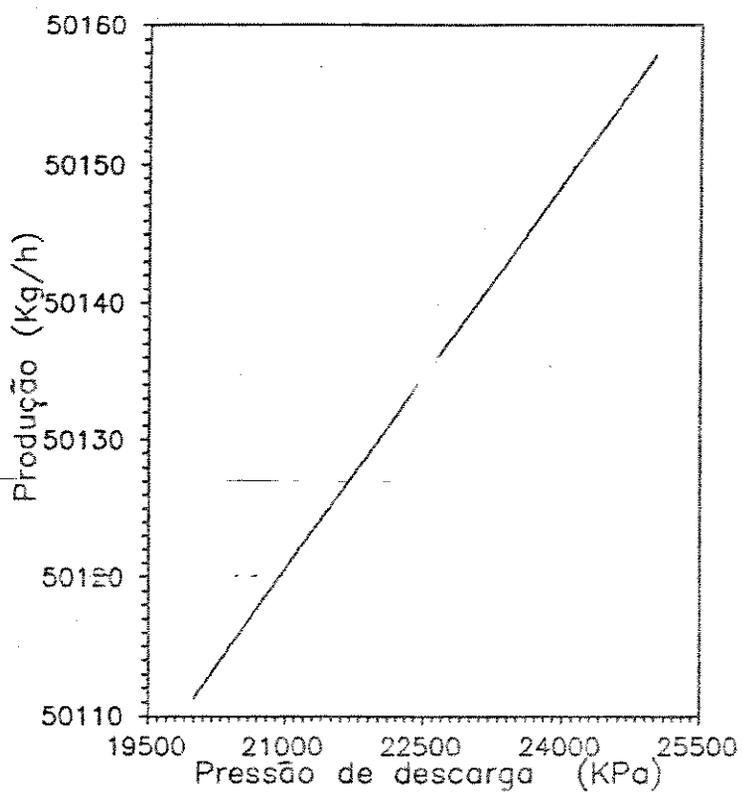


Figura 5.1 - Taxa de produção de amônia em função da pressão de descarga.

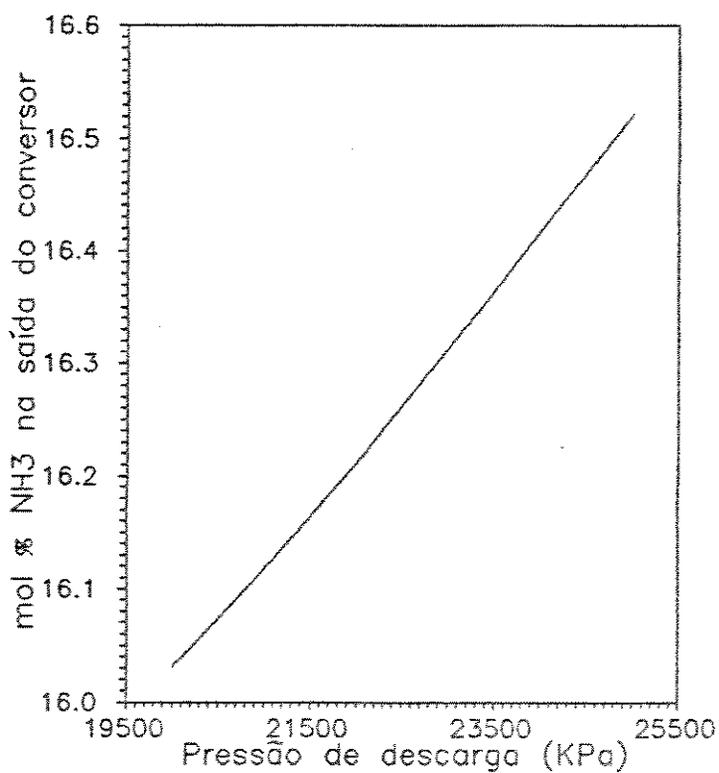


Figura 5.2 - Amônia na saída do conversor em função da pressão de descarga

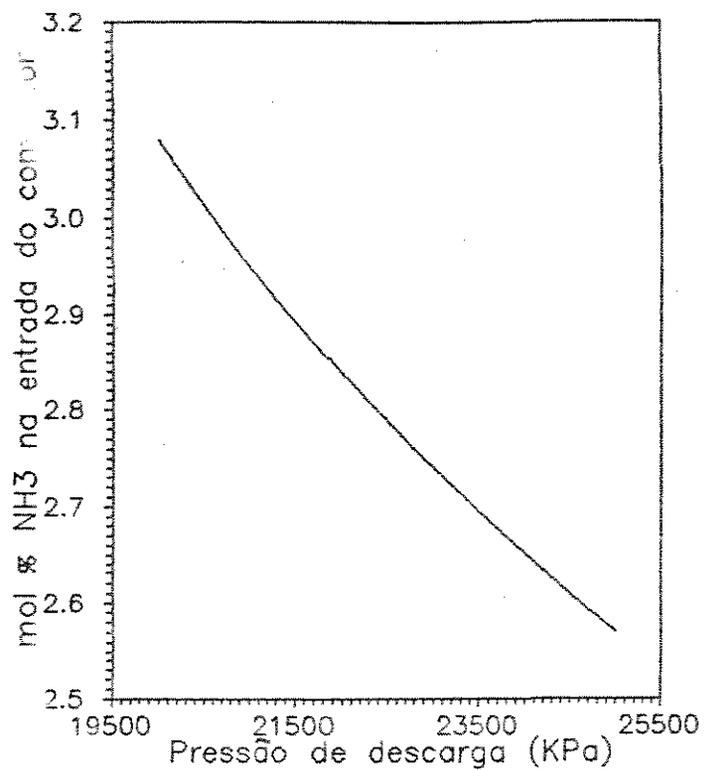


Figura 5.3 – Amônia na entrada do conversor em função da pressão de descarga

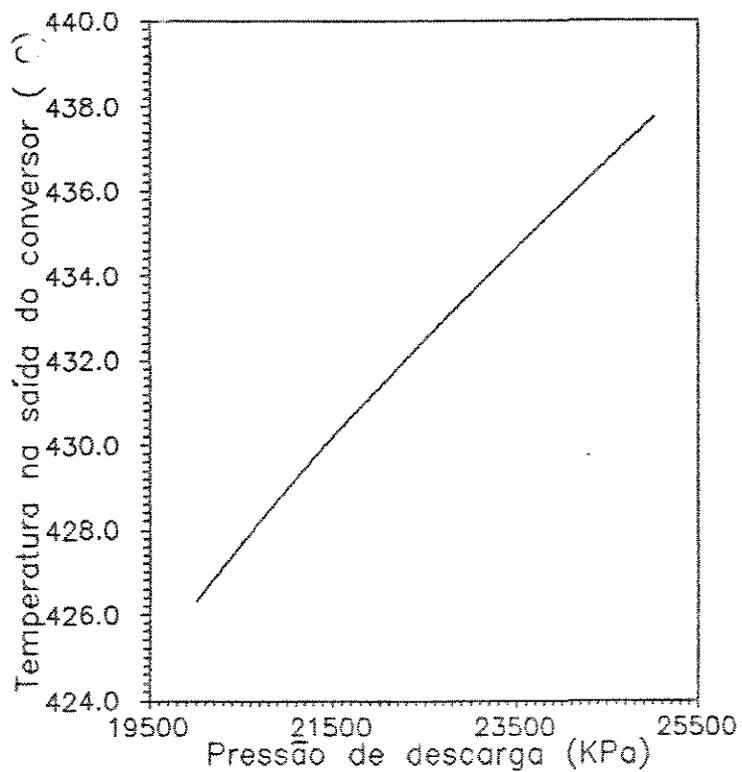


Figura 5.4 – Temperatura na saída do conversor em função da pressão de descarga

5.1.2 - Concentração de inertes na entrada do conversor

Nesta etapa são mantidas as razões molares de operação dos componentes inertes argônio/metano e dos componentes de síntese hidrogênio/nitrogênio.

A tabela 5.2 apresenta como as variáveis de operação, tais como: taxa de produção, pureza, taxa de reciclo e concentração de amônia na saída do conversor; se comportam em função do aumento de concentração de inertes na entrada do conversor.

Tabela 5.2 - Influência da concentração de inertes na entrada do conversor no processo de síntese de amônia.

Inertes mol %	M _P (Kg/mol)	C _{NH₃} out mol %	Reciclo (Kgmol/h)	% mol NH ₃ em M _P
0,00	51176	16,60	19597	99,80
0,01	50678	16,48	19643	99,79
0,02	50180	16,36	19688	99,77
0,03	49694	16,25	19733	99,75
0,04	49207	16,14	19777	99,74
0,05	48719	16,03	19814	99,72
0,06	48225	15,91	19866	99,70

A figura 5.5 mostra uma diminuição praticamente linear da taxa de produção, a medida em se aumenta o nível de inertes na alimentação do reator. Uma diminuição também na pureza desta corrente pode ser confirmada através da figura 5.6.

Uma elevação linear da taxa de reciclo com o aumento desta mesma taxa de inertes, é constatada na figura 5.7.

A figura 5.8 ilustra uma sensível diminuição na concentração de amônia na saída do reator, esta concentração é dada em porcentagem molar.

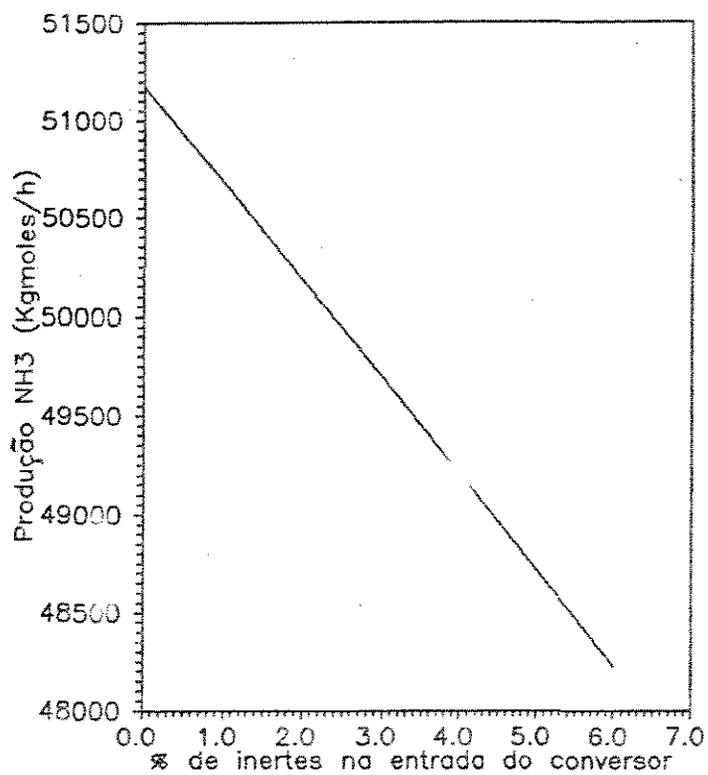


Figura 5.5 - Produção de amônia em função da quantidade de inertes no reator.

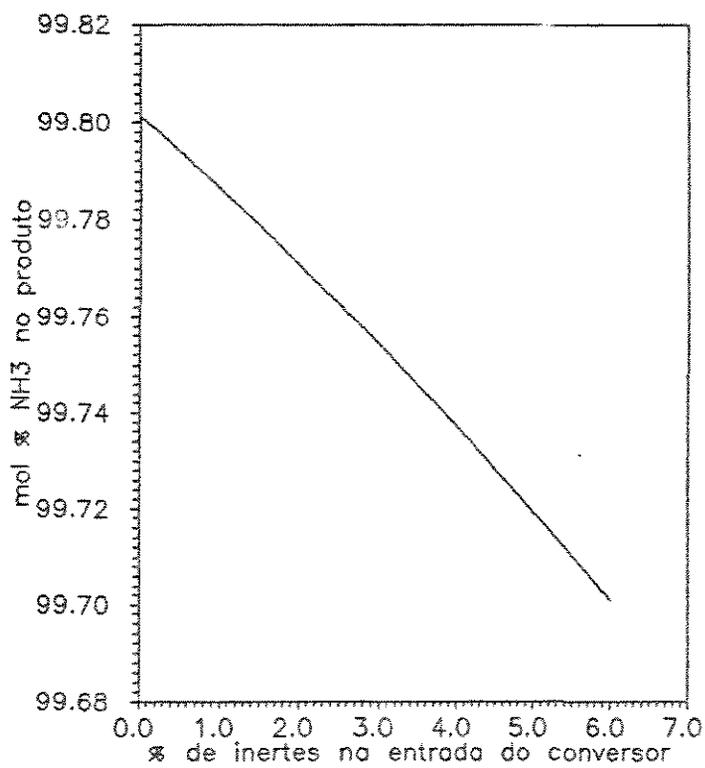


Figura 5.6 - Amônia no produto em função da quantidade de inertes no reator.

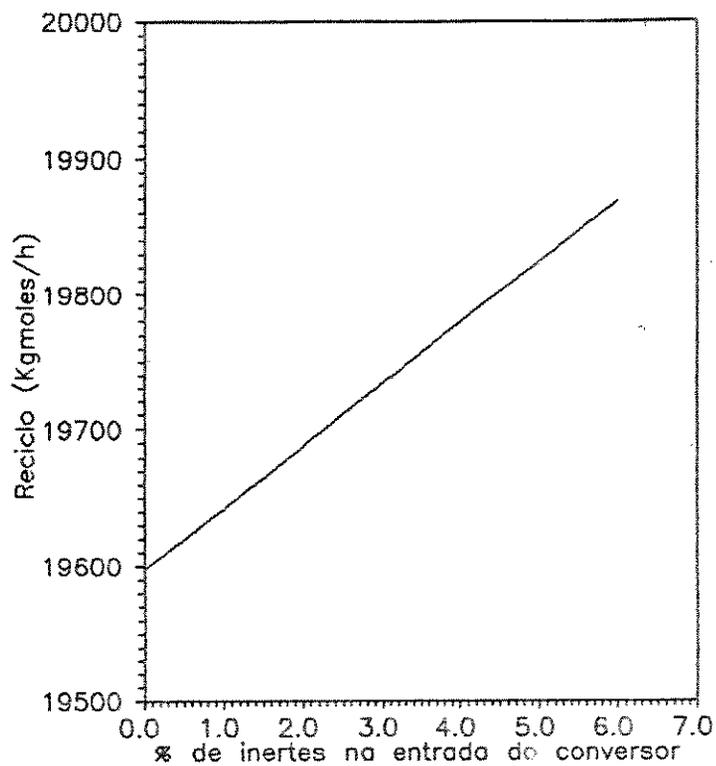


Figura 5.7 - Taxa de reciclo em função da quantidade de inertes no reator.

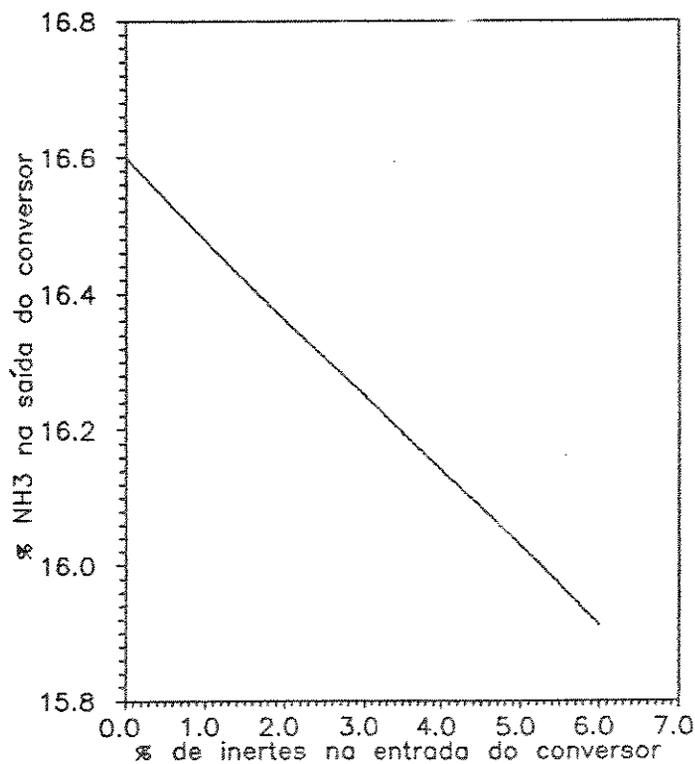


Figura 5.8 - Amônia na saída do reator em função da quantidade de inertes.

5.1.3 - Razão de reagentes para vários níveis de inertes.

Neste ítem fixou-se várias razões entre hidrogênio e nitrogênio e variou-se para cada uma delas o nível de inertes, ambos na alimentação do reator.

A tabela 5.3 apresenta os resultados dessas sucessivas simulações. A produção de amônia, a pureza desta corrente e a temperatura na saída do conversor se encontram nesta tabela.

Tabela 5.3 - Influência da razão de reagentes na entrada do conversor no processo de síntese de amônia.

H ₂ /N ₂ molar	Inertes mol %	M _P (Kg/h)	mol % NH ₃ em M _P	T _P (°C)
3,5	0,00	50440	99,81	433,13
	0,01	50041	99,79	431,83
	0,02	49662	99,78	430,47
	0,03	49314	99,76	429,03
	0,04	48898	99,74	427,68
	0,05	48530	99,72	426,19
	0,06	48123	99,71	424,68
4,0	0,00	49834	99,81	431,44
	0,01	49385	99,79	430,05
	0,02	48973	99,78	428,60
	0,03	48594	99,76	427,08
	0,04	48180	99,74	425,56
	0,05	47732	99,73	423,99
	0,06	47258	99,71	422,28

cont. Tabela 5.3 - Influência da razão de reagentes na entrada do conversor no processo de síntese de amônia.

H ₂ /N ₂ molar	Inertes mol %	M _P (Kg/h)	mol % NH ₃ em M _P	T _P (°C)
2.2	0,00	50932	99,80	431,46
	0,01	50529	99,79	430,18
	0,02	50162	99,76	428,82
	0,03	49819	99,75	427,41
	0,04	49410	99,73	426,08
	0,05	49030	99,71	424,67
	0,06	48673	99,70	423,18
2.6	0,00	51092	99,80	433,46
	0,01	50733	99,78	432,12
	0,02	50327	99,77	430,84
	0,03	49955	99,75	429,51
	0,04	49557	99,73	428,13
	0,05	49235	99,72	426,69
	0,06	48830	99,70	425,30
3.0	0,00	50914	99,81	433,92
	0,01	50522	99,79	432,63
	0,02	50154	99,77	431,29
	0,03	49776	99,75	429,95
	0,04	49434	99,74	428,54
	0,05	49035	99,72	427,17
	0,06	48677	99,71	425,69

Nota-se nesta tabela uma diminuição da pureza, ou seja, da concentração molar de amônia no produto a medida que se eleva o nível de inertes. E para uma mesma concentração de inertes observa-se uma pequena elevação desta mesma pureza.

A figura 5.9 mostra, que para uma mesma razão de hidrogênio e nitrogênio, a medida que se eleva o nível de inertes na entrada do reator, tem-se uma diminuição na temperatura dos gases na saída do mesmo. E para uma mesma concentração de inertes observa-se primeiro um aumento nesta temperatura e depois uma diminuição a medida que se eleva a razão de hidrogênio e nitrogênio.

O comportamento da produção de amônia, frente ao nível de inertes e a razão de hidrogênio e nitrogênio na alimentação do conversor, é apresentado pela figura 5.10.

Fixando-se uma razão de hidrogênio e nitrogênio, observa-se uma diminuição na taxa de produção de amônia com o aumento de nível de inertes. Sem variar agora, este nível de inertes, nota-se uma elevação da produção até um determinado ponto e subsequentemente a sua diminuição a medida em que se aumenta a razão de hidrogênio e nitrogênio.

Para melhor entender o comportamento de quando é fixado o nível de inertes, realizou-se uma outra simulação, e cujos resultados se encontram na tabela 5.4.

As figuras 5.11 e 5.12 ilustram estes resultados, observa-se na primeira figura um mínimo valor para a taxa de reciclo e um valor máximo na segunda ilustração. Nota-se em ambas figuras um deslocamento deste ponto de inflexão para diferentes concentrações de inertes.

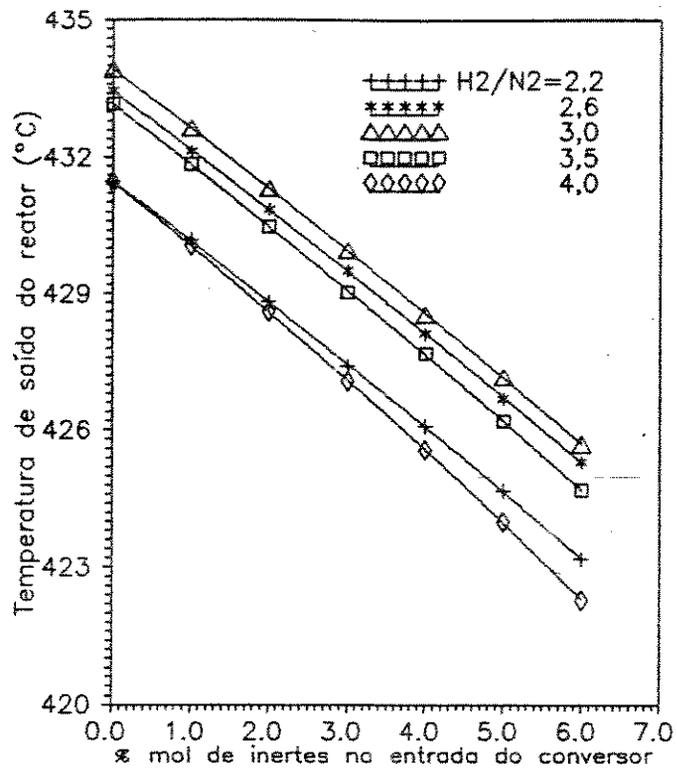


Figura 5.9 - Temperatura na saída do reator em função da quantidade de inertes e razão de hidrogênio e nitrogênio na entrada do reator.

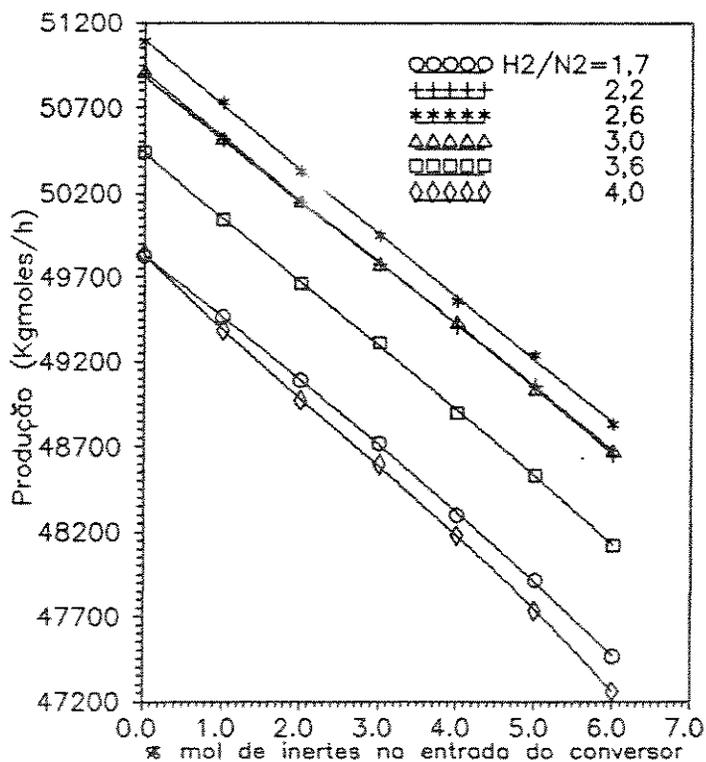


Figura 5.10 - Taxa de produção de amônia em função da quantidade de inertes e razão de hidrogênio e nitrogênio na entrada do reator.

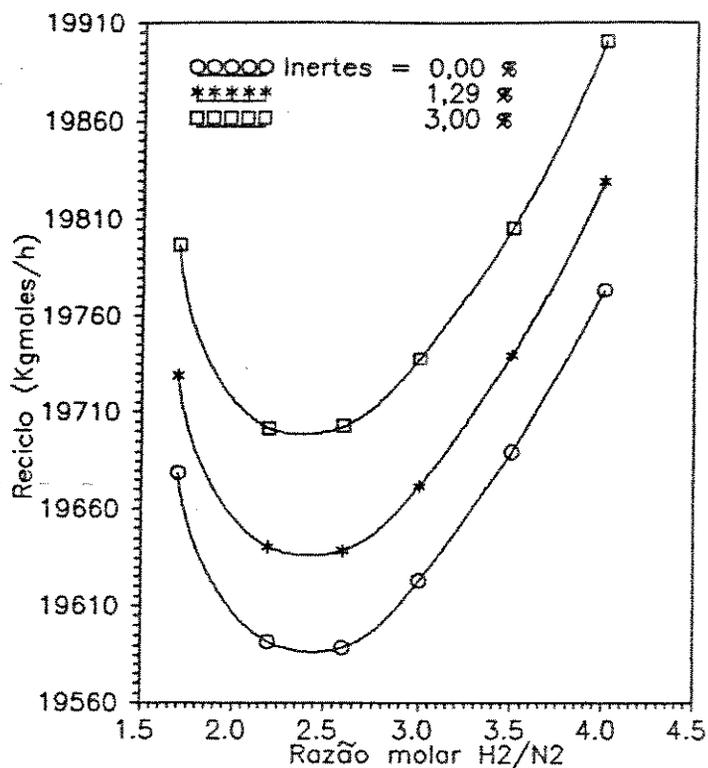


Figura 5.11 - Taxa de reciclo em função da razão molar de hidrogênio e nitrogênio para várias taxas de inertes na entrada do reator.

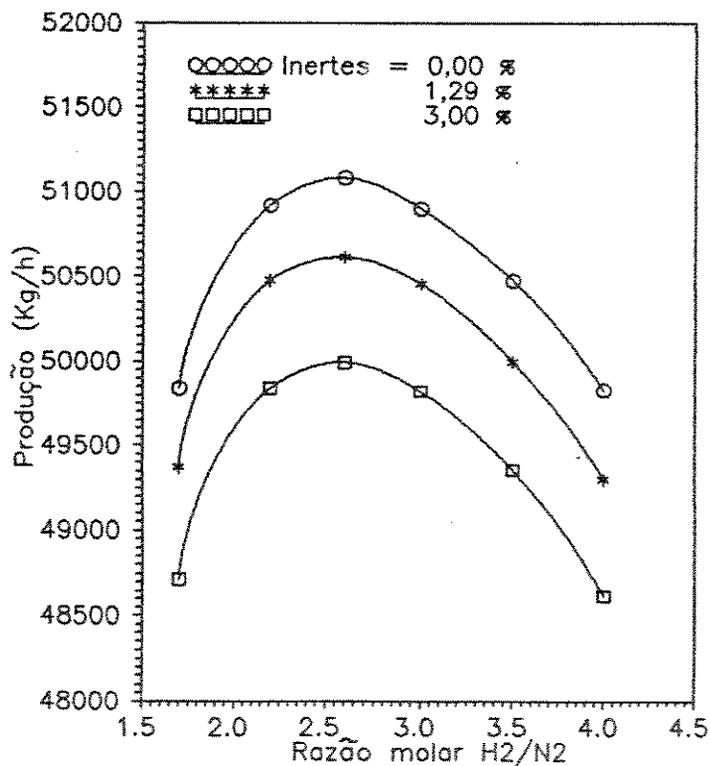


Figura 5.12 - Produção de amônia em função da razão molar de hidrogênio e nitrogênio para várias taxas de inertes na entrada do reator.

Tabela 5.4 - Influência da razão de reagentes na entrada do conversor no processo de síntese de amônia fixando-se o nível de inertes.

Inertes mol %	H ₂ /N ₂ molar	M _P (Kg/h)	mol % NH ₃ em M _P	Reciclo (Kgmol/h)
0,0	1,7	49838	99,79	19679
	2,2	50919	99,80	19592
	2,6	51082	99,80	19589
	3,0	50896	99,81	19623
	3,5	50473	99,81	19690
	4,0	49825	99,81	19774
1,29	1,7	49368	99,77	19729
	2,2	50475	99,77	19641
	2,6	50613	99,78	19639
	3,0	50454	99,78	19672
	3,5	49994	99,79	19740
	4,0	49299	99,79	19830
3,00	1,7	48715	99,74	19797
	2,2	49836	99,75	19702
	2,6	49992	99,75	19703
	3,0	49819	99,75	19738
	3,5	49353	99,76	19806
	4,0	48612	99,76	19901

5.2 - Concentração de inertes na entrada da Unidade de Síntese de Amônia

A tabela 5.5 apresenta a produção de amônia bem como a sua concentração molar de amônia, em função do aumento da quantidade do gás inerte metano na corrente de entrada da unidade.

Tabela 5.5 - Influência da concentração de inertes na alimentação da unidade no processo de síntese.

$N_{CH_4 \text{ ent}}$ (Kgmol/h)	M_P (Kg/mol)	mol % NH_3 em M_P
0,0	50156	99,79
2,0	50164	99,78
4,0	50172	99,68
8,0	50182	99,56
15,0	50183	99,33
21,0	50156	99,15
28,0	50081	98,98

As figuras 5.13 e 5.14 ilustram o comportamento dessas duas variáveis frente ao aumento de gás inerte metano no gás de alimentação da unidade. Observa-se uma pequena variação na taxa de produção, figura 5.13 e uma diminuição na pureza desta taxa, figura 5.14.

5.3 - Taxa de Alimentação

Nesta etapa, fixou-se a composição, a temperatura e a pressão da corrente que alimenta a Unidade de Síntese, como sendo os valores de operação apresentados na tabela 4.5.

A tabela 5.6 apresenta a produção de amônia, a pureza da mesma e a taxa de reciclo em função da variação da taxa de alimentação na Unidade de Síntese de Amônia.

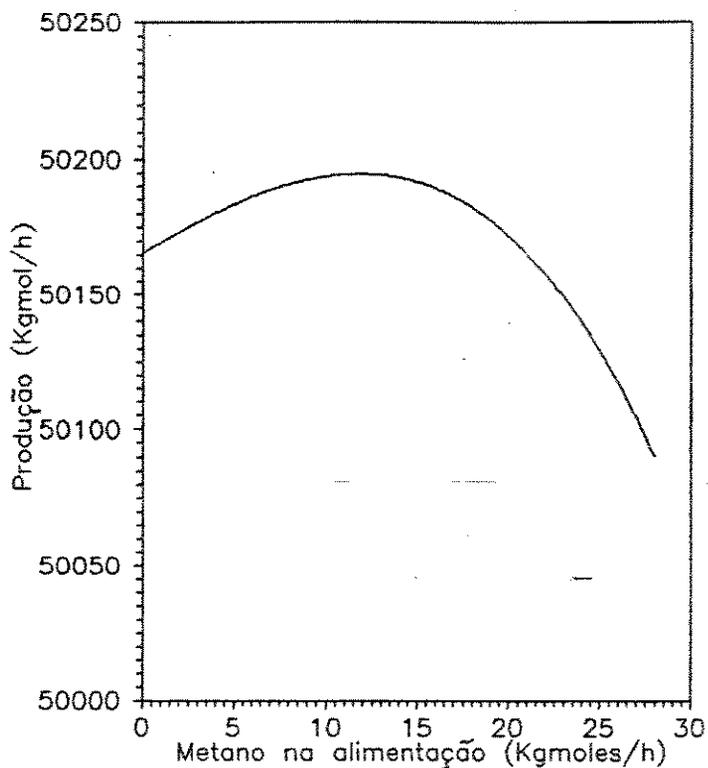


Figura 5.13 – Taxa de produção em função da taxa de metano na alimentação da unidade de síntese.

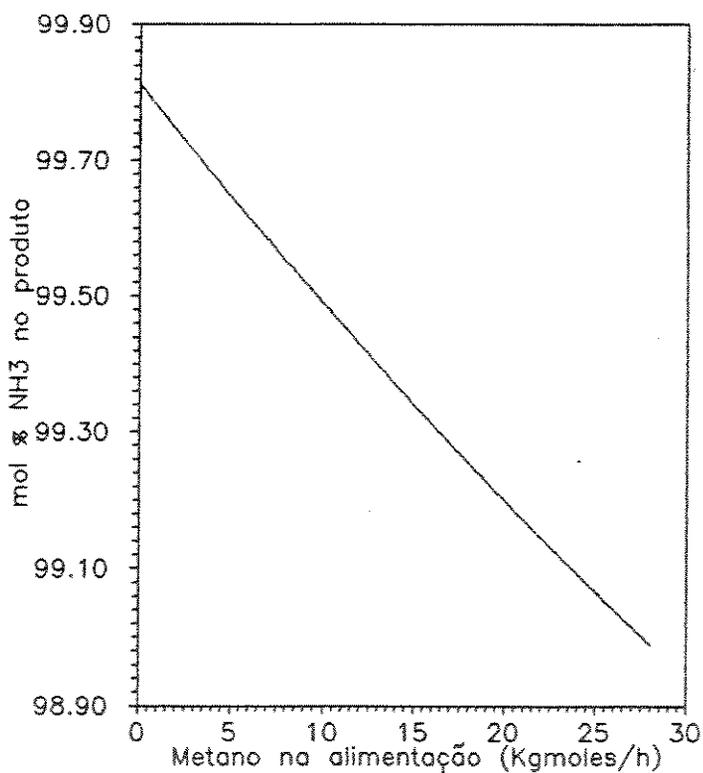


Figura 5.14 – Amônia no produto em função da taxa de metano na alimentação da unidade de síntese.

Tabela 5.6 - Influência da taxa de alimentação no processo de síntese de amônia.

M _{ent} (Kgmol/h)	M _P (Kg/h)	mol % NH ₃ em M _P	Reciclo (Kgmol/h)
5000	42474	99,77	16755
5200	44179	99,77	17380
5400	45882	99,77	17962
5600	47582	99,77	18561
5800	49298	99,77	19154
6000	51005	99,77	19796
6200	52803	99,77	20378
6400	54454	99,77	21002
6600	56143	99,77	21602
6800	57900	99,77	22214

Os resultados da simulação são mostrados nas figuras 5.15 e 5.16. Observa-se tanto um aumento na produção, quanto na taxa de recirculação, a medida em que se eleva a taxa de alimentação na unidade. Uma importante constatação é, que a pureza na produção permanece inalterada, como mostra a tabela 5.6.

5.4 - Temperatura no Separador

A temperatura no primeiro separador "flash" é de 0 °C, valor de operação. Em posse dessa informação realizou-se várias simulações utilizando-se temperaturas maiores e menores que o valor de operação. A tabela 5.7 mostra como algumas variáveis de operação se comportam em função desta variação. Para a obtenção desses resultados, fixou-se a corrente de alimentação como também sendo a de operação, e que se encontra na tabela 4.5.

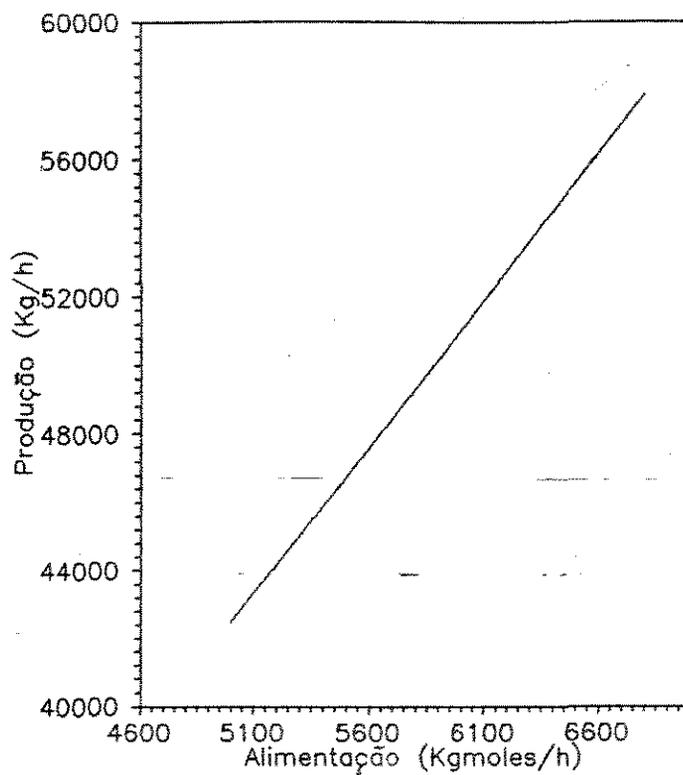


Figura 5.15 – Produção de amônia em função da taxa de alimentação da unidade.

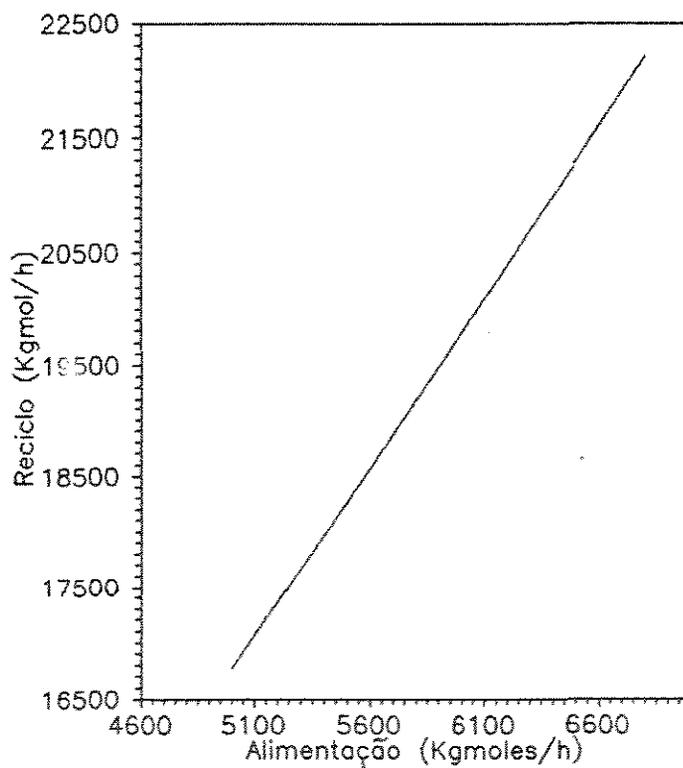


Figura 5.16 – Taxa de reciclo em função da taxa de alimentação da unidade.

Tabela 5.7 - Influência da temperatura de separação no processo de síntese de amônia.

T _{sep} (°C)	M _P (Kg/h)	mol% NH ₃ em M _P	T _P (°C)	C _{NH3 in} mol %	C _{NH3 out} mol %	Reciclo (Kgmol/h)
-3	51652	99,78	438,6	2,31	16,58	18774
-1	50969	99,77	437,7	2,47	16,72	18527
1	50616	99,77	436,8	2,64	16,88	18415
3	50431	99,76	436,0	2,83	17,06	18374
5	50343	99,76	435,1	3,03	17,26	18373
10	50472	99,74	433,5	3,58	17,86	18458

Como ilustra a figura 5.17, tem-se um valor mínimo da taxa de produção para uma determinada temperatura de separação. Vale salientar que, como apresenta a tabela 5.7, ao se elevar a temperatura de separação diminui-se a concentração de amônia no produto.

Aparece também um ponto de mínimo na figura 5.18, que mostra a variação da taxa de reciclo em função da temperatura no primeiro "flash".

A figura 5.19 mostra que a temperatura dos gases na saída do conversor diminui com a elevação da temperatura de separação.

A concentração de amônia tanto na entrada do conversor como na saída do mesmo aumenta sensivelmente com a elevação da temperatura de separação. Esta constatação é ilustrada pelas figuras 5.20 e 5.21.

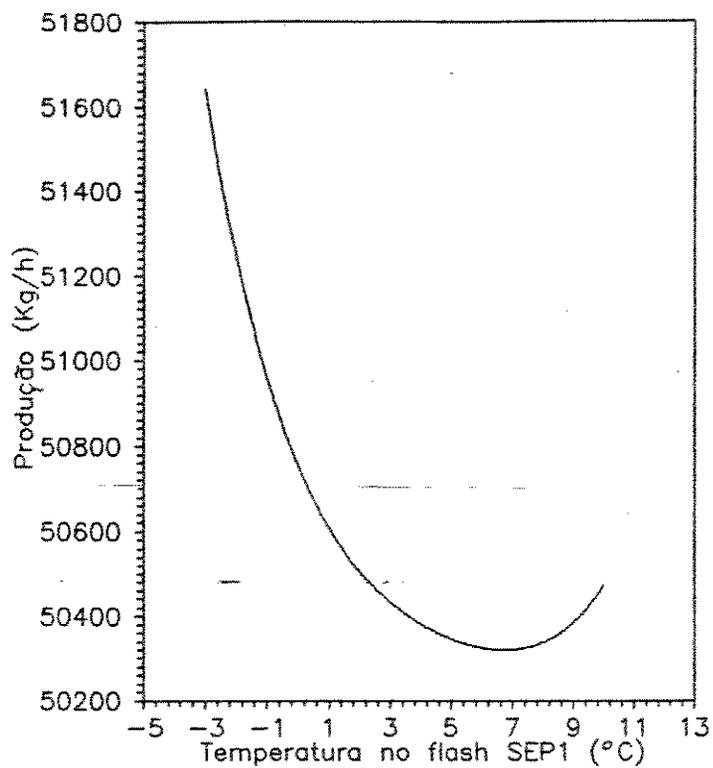


Figura 5.17 – Taxa de produção em função da temperatura de separação.

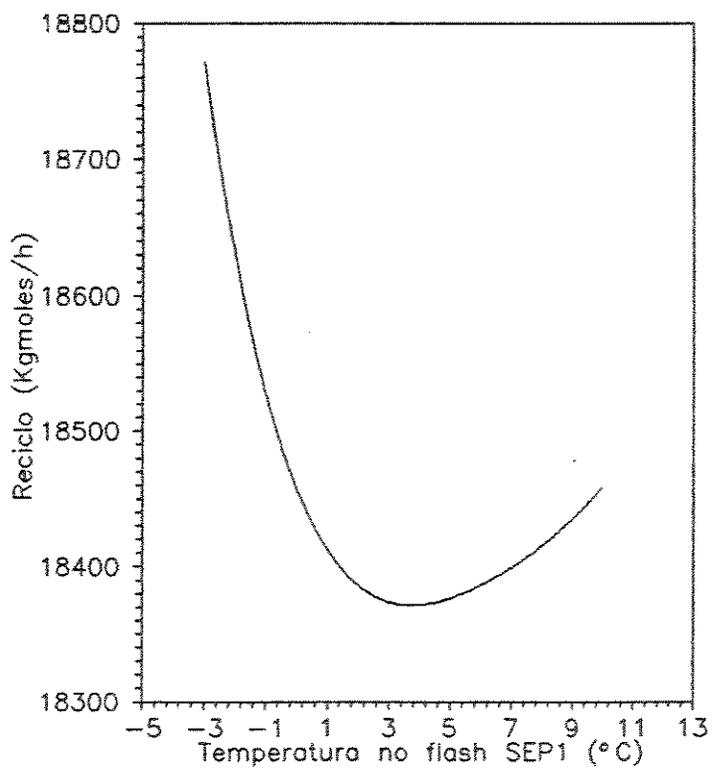


Figura 5.18 – Taxa de reciclo em função da temperatura de separação.

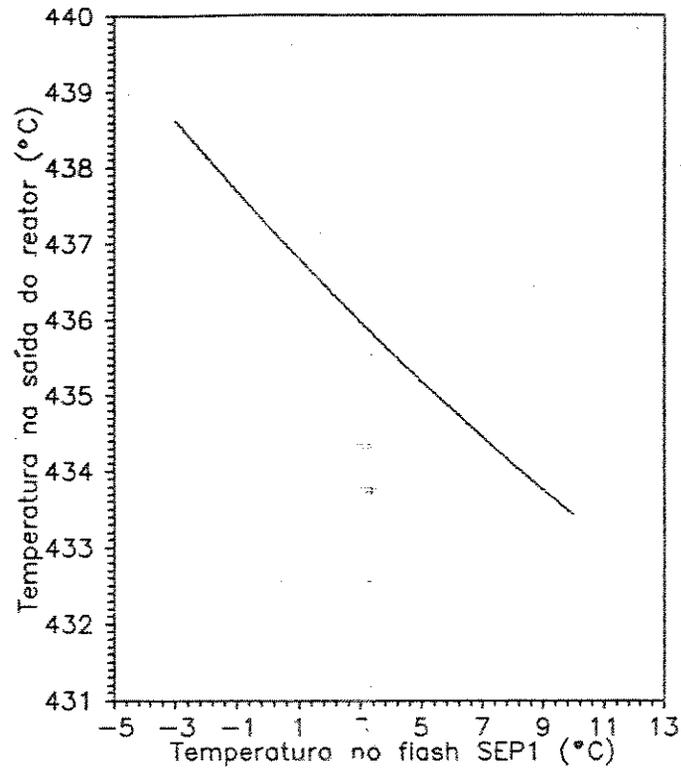


Figura 5.19 – Temperatura na saída do reator em função da temperatura no separador.

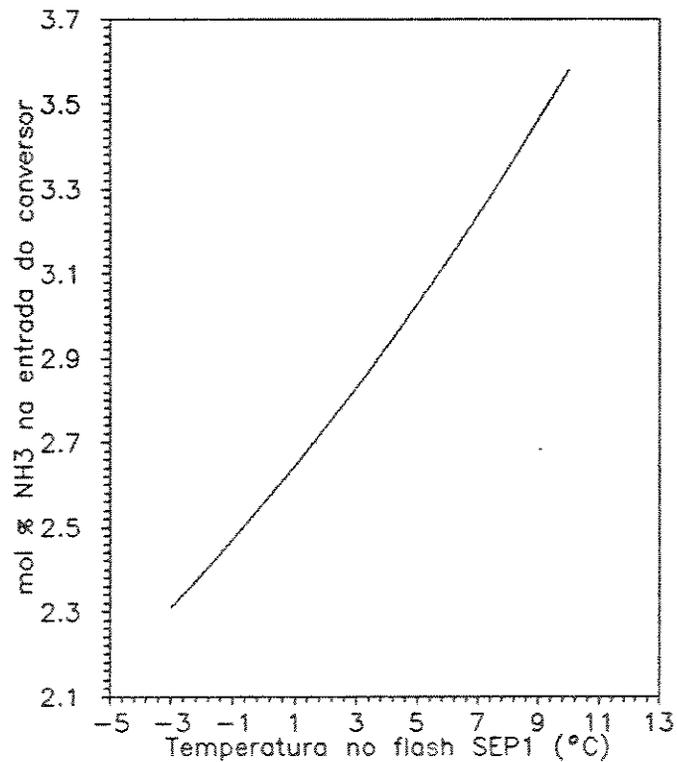


Figura 5.20 – Amônia na entrada do reator em função da temperatura de separação.

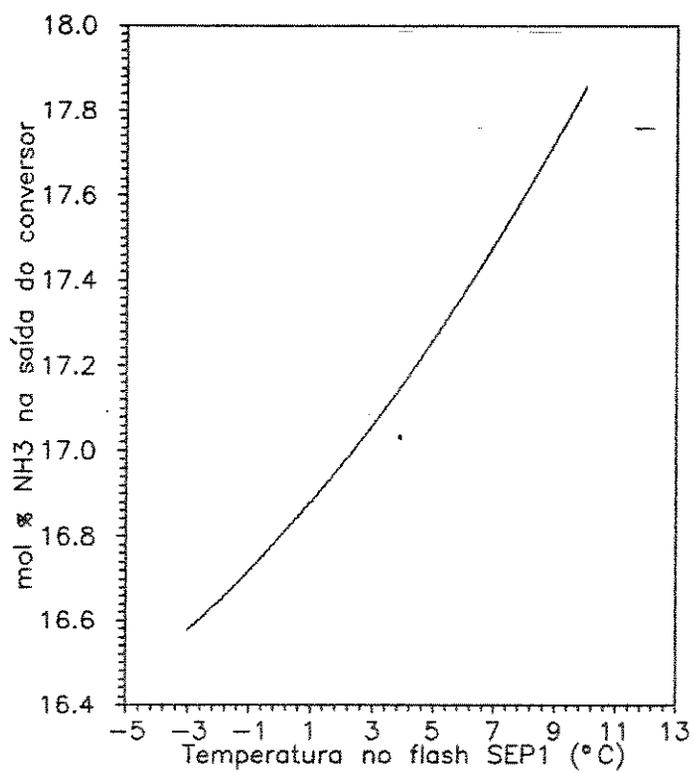


Figura 5.21 – Amônia na saída do reator em função da temperatura de separação.

5.5 - Taxa de Purga

A tabela 5.8 apresenta os resultados da simulação, variando a taxa de purga. Para realização desta etapa fixou-se a corrente de alimentação da unidade, como sendo a da tabela 4.5.

Tabela 5.8 - Influência da taxa de purga no processo de síntese de amônia.

Purga (Kgmol/h)	M_P (Kg/h)	mol % NH_3 em M_P	Reciclo (Kgmol/h)	Q_{NH_3} out mol %	T_P (°C)
0	50289	99,78	18252	16,79	436,9
200	48495	99,79	17459	16,70	438,6
400	46678	99,79	16683	16,63	438,5
600	44921	99,79	15934	16,56	438,1
800	43163	99,79	15177	16,50	437,8
1000	41451	99,80	14412	16,45	437,3

A figura 5.22 mostra que com a elevação na taxa de purga, tem-se como era de se esperar uma diminuição na taxa de produção de amônia, já que a taxa de alimentação da unidade está fixada.

Um ligeiro aumento na concentração de amônia na taxa de produto da unidade é verificado, como mostra a tabela 5.8.

A figura 5.23 ilustra o efeito da taxa de purga sobre a taxa de reciclo, nota-se uma sensível diminuição no valor da taxa de reciclo a medida em que se eleva a taxa de purga.

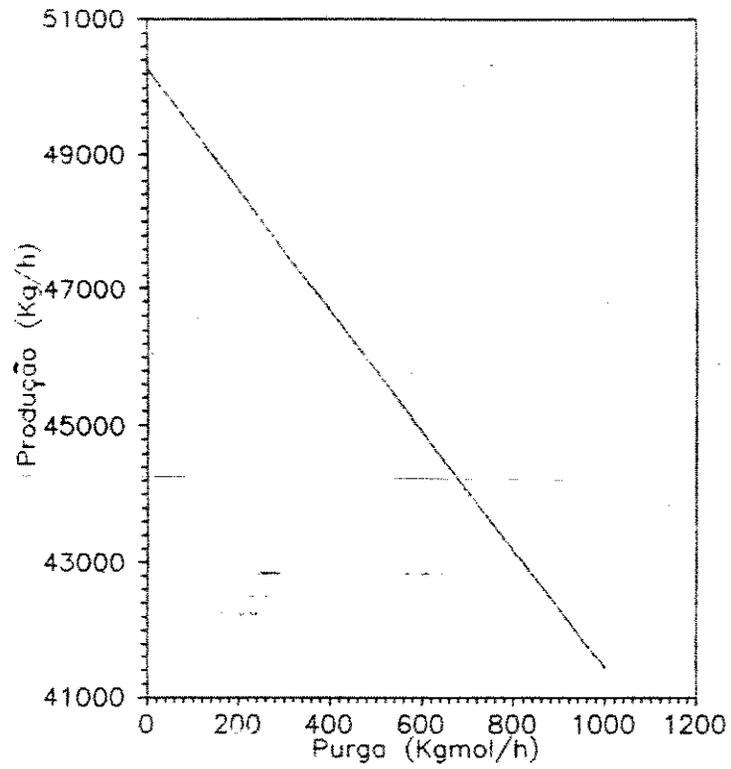


Figura 5.22 – Produção de amônia em função da taxa de purga.

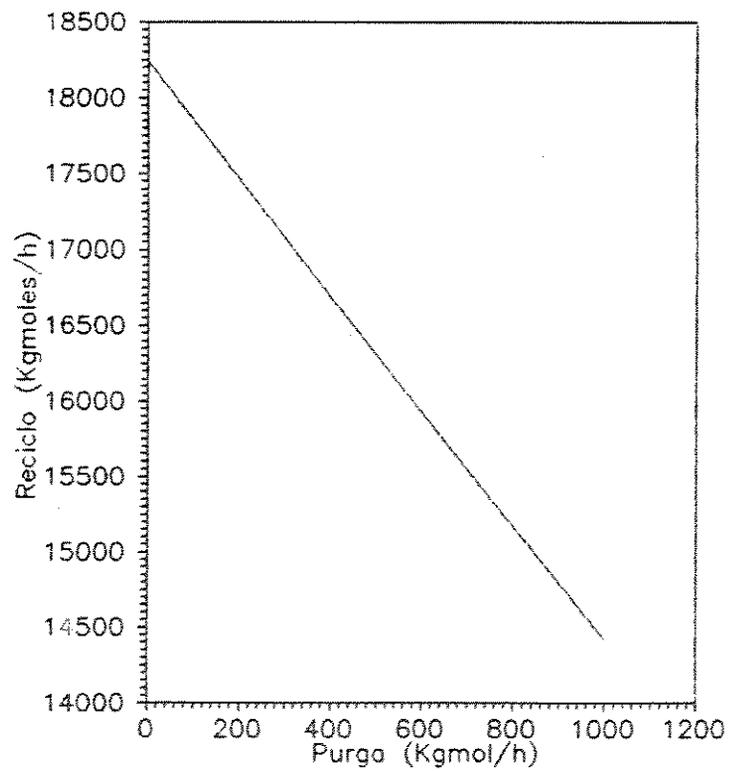


Figura 5.23 – Taxa de reciclo em função da taxa de purga.

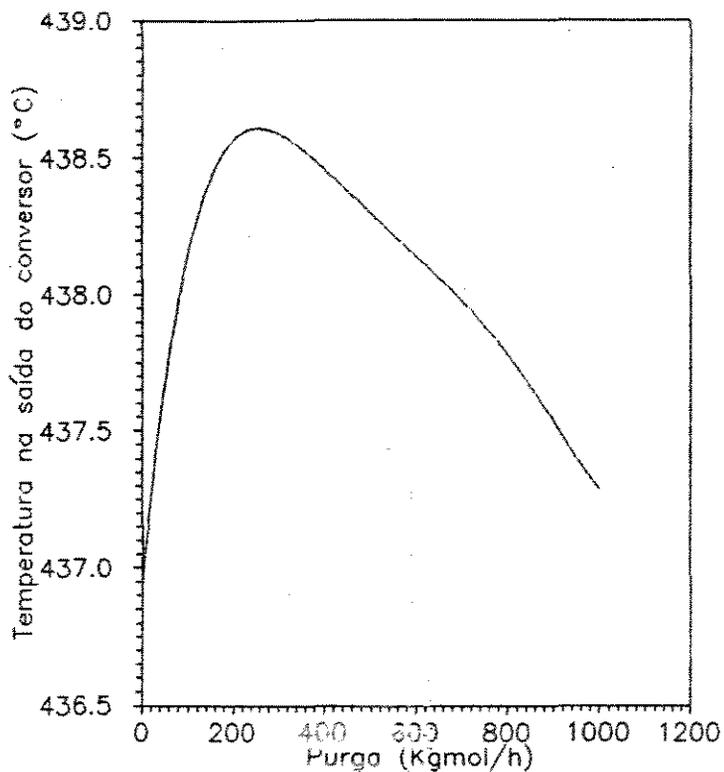


Figura 5.24 – Temperatura na saída do reator em função da taxa de purga.

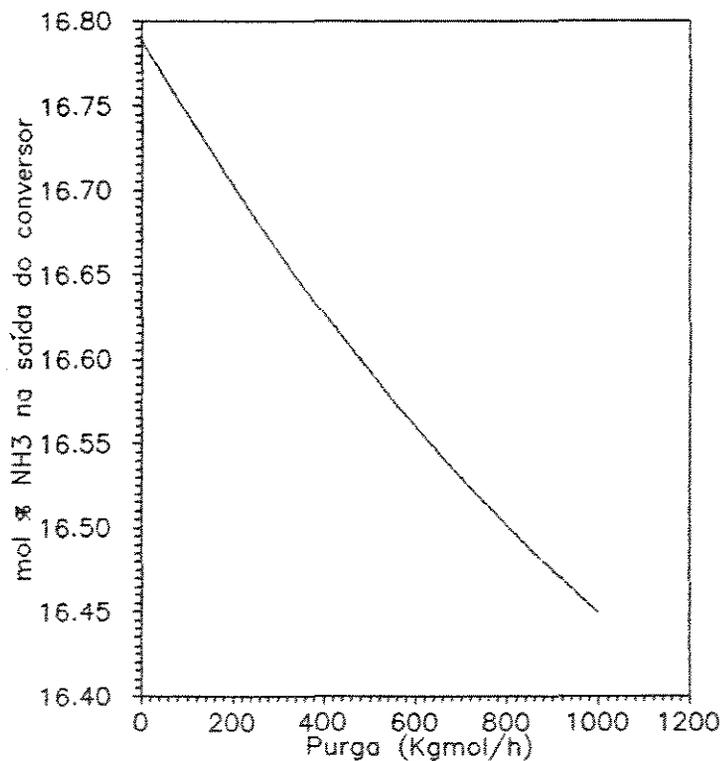


Figura 5.25 – Amônia na saída do reator em função da taxa de purga.

A variação da temperatura na saída do conversor apresenta um valor de máximo para uma taxa de purga de aproximadamente 200 kgmol/h, após esse valor nota-se uma queda no valor desta temperatura. Este efeito é mostrado na figura 5.24.

A figura 5.25 apresenta o efeito desta variável sobre a concentração de amônia na saída do conversor, observa-se uma queda desta concentração a medida em que aumenta a taxa de purga.

6 - Resultados e Discussão

Com base no estudo paramétrico, este capítulo apresenta e discute algumas constatações e propõe diferentes configurações para se operar a Unidade de Síntese de Amônia, sem fugir da especificação do produto final que é uma concentração mínima de 99,8 mol% de amônia.

6.1 - Pressão de descarga

De acordo com Arpe [1985], é constatado, que um aumento de pressão acarreta um aumento na taxa de formação de amônia, e isto pode ser verificado no capítulo anterior através da figura 5.2. Nota-se também um aumento na produção, conforme figura 5.1. E de acordo com a tabela 5.1, a medida em que se eleva a pressão de descarga, tem-se uma pequena diminuição da pureza do produto final.

Não levando-se em conta o custo operacional, pode-se operar a unidade sob uma pressão de descarga mais elevada, conseguindo com isto, aumentar a produção. É importante salientar o cuidado em não tirar o produto final da especificação e de tornar a operação do conversor instável, pois constata-se na figura 5.4 um aumento de temperatura no conversor a medida em que se eleva esta pressão.

Este aumento na formação de amônia é reforçado, uma vez que a concentração deste componente diminui na entrada do reator com a elevação da pressão de descarga. Isto é constatado ao se observar a tabela 5.1 e figura 5.3.

6.2 - Inertes na entrada do conversor

Como foi citado no capítulo 2, o fato de se aumentar a concentração de inertes na entrada do reator, implica um efeito contrário na taxa de formação de amônia.

Apesar da planta da ULTRAFÉRTIL, operar a um nível de inertes muito baixo, um ligeiro aumento nesta variável acarreta uma diminuição, além da taxa de formação de amônia (figura 5.8), na taxa de produção de amônia anidra (figura 5.5) e na pureza deste produto final (figura 5.6). Já que se diminuiu a produção um aumento na taxa de reciclo é verificado, conforme figura 5.7.

Aumenta-se consideravelmente a produção de amônia operando esta planta em níveis de inertes próximo a zero. Pode-se, por exemplo, melhorar a conversão do metano no processo de

geração de gás de síntese, que é uma das primeiras etapas de processo, como mostra a figura 2.1.

6.3 - Razão de hidrogênio e nitrogênio no conversor

Observando-se a figura 5.9, constata-se que: a medida em que se eleva o nível de inertes no reator, para diversas razões de hidrogênio e nitrogênio, a temperatura no reator diminui. Isto reforça o que foi mencionado no capítulo 2, a reação de conversão de amônia tende a "apagar" para elevados níveis de inertes.

Um aumento na produção com a diminuição do nível de inertes foi constatado no item anterior e na figura 5.10, onde são fixadas várias razões de hidrogênio e nitrogênio.

Um efeito contrário na taxas de produção e reciclo é notado, comparando-se as figuras 5.11 e 5.12. Um ponto de máxima produção, na figura 5.12 é observado, para uma dada razão molar de hidrogênio e nitrogênio e fixando-se o nível de inertes. A máxima produção é obtida, a medida em que se diminui a taxa de inertes, para uma razão de hidrogênio e nitrogênio cada vez mais próxima a 3, sendo esta, a razão estequiométrica desses componentes.

Para a planta em operação na ULTRAFÉRTIL, onde a concentração de inertes na entrada do reator é de 0,129 mol%, pode-se notar na figura 5.12, que esta planta opera em uma região

próxima a de máxima produção. Portanto, uma diminuição na razão molar de hidrogênio e nitrogênio não alteraria significativamente a taxa de produção.

6.4 - Metano na entrada da Unidade

Com a elevação da quantidade de metano no gás de alimentação da unidade, nota-se principalmente uma diminuição da pureza do produto (tabela 5.5 e figura 5.14). Uma pequena quantidade de metano de 28 Kgmol/h, o que corresponde a aproximadamente 0,5 % da alimentação, tira por completo o produto final das suas especificações de comercialização.

O ideal é manter este nível de inertes em uma taxa inferior a 0,6 kgmol/h para a quantidade de gás de síntese alimentada na unidade, tabela 3.1.

6.5 - Taxa de Alimentação

Através da figura 5.15, tem-se uma importante constatação de que a planta não opera em sua máxima capacidade. Um aumento de 16 % na alimentação acarreta uma elevação nas mesmas proporções, da taxa de produção, sem que a pureza desta corrente, no que diz respeito a concentração de amônia, saia fora do valor de especificação de 99,8 mol% de amônia. No entanto, o possível problema em se operar a elevados fluxos, está no fato de se diminuir consideravelmente a atividade do catalisador de ferro contido no conversor.

6.6 - Temperatura no Separador

Com as simulações efetuadas para diversos valores de temperatura do separador, no item 5.4 do capítulo anterior, nota-se uma única vantagem em se operar em uma temperatura de separação diferente. Tem-se um aumento na produção à temperaturas inferiores a $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 5.17), bem como a elevação da concentração de amônia nesta mesma corrente (tabela 5.7).

A figura 5.19 mostra uma queda da temperatura no reator. Isto pode significar que a reação está sendo desacelerada, pelo fato da concentração de amônia, na entrada do mesmo, também elevar-se a medida em que se aumenta a temperatura de separação (figura 5.20).

6.7 - Taxa de Purga

A taxa de purga exerce pouca influência na Unidade de Síntese de Amônia da ULTRAFÉRTIL, por esta operar em baixos níveis de inertes. E a sua elevação diminui drasticamente a taxa de produção, como mostra a figura 5.22 sem elevar significativamente sua pureza, conforme tabela 5.8.

7 - Conclusões e Sugestões

Conclusões

O sistema simulado, apresentou uma boa aproximação com o processo real operando na companhia ULTRAFÉRTIL (Araucária-PI). Isso comprova a validade do uso do simulador de processos HYSIM, bem como do programa de modelagem do conversor.

Apesar do estudo paramétrico do processo não trazer uma significativa melhoria na produção de amônia anidra, ele mostrou o grau de mudança, que cada variável de operação tem sobre o mesmo. Além disso, este estudo permitiu um melhor conhecimento da Unidade de Síntese de Amônia.

Fica claro neste trabalho, o indispensável emprego de simuladores de processos, a medida que se tem como objetivo simular uma planta química ou mesmo uma unidade do processo.

Sugestões

A realização da simulação de todo o processo de obtenção de amônia anidra, que inicia-se no processo de obtenção do gás de síntese.

A realização de uma modelagem mais detalhada do conversor, considerando, por exemplo, um modelo bidimensional no leito do conversor.

Um estudo energético da planta, com o objetivo de se minimizar os custos de operação, tornando o processo mais rentável.

Bibliografia

- Annable, D.; *Chem. Engng. Sci.* 1952 1 145.
- Baddour, R. F.; Brian, P. L. T.; Logeais, B. A. e Eymery, J. P.; *Chem. Engng. Sci.* 1965 20 281.
- Chung, T.-H. et. al.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1986.
- Chung, T.-H. et. al.; *I. & E.C. Fundamentals* 1984 23 8.
- Dyson, D. C. e Simon J. M.; *I. & E.C. Fundamentals* 1974 7(4) 605.
- Ferraris, G. B. et. al.; *Chem. Engng. Sci.* 1974 29 1621.
- Gaines, Larry D.; *Chem. Engng. Sci.* 1979 34 37.
- Gillespie, L. J. e Beatal, J. A.; *Phys. Rev.* 1968 36(7) 1008.
- Halavacek, V.; *Ind. Eng. Chem.* 1970 62(7) 8.
- Hay J. J. e Pallai I. M., *Br. Chem. Engng.* 1963 8(3) 171.
- Heerden, C.; *Ind. Engng. Chem.* 1953 45 1242.
- Hinrichs, H.; *Chem. Ing. Tech.* 1962 34 88.
- HYPROTECH Ltd.; *HYSIM* é marca registrada da; 1991.
- Inove, H. e Komiya, Y.; *Int. Chem. Eng.* 1968 8 495.
- Kjaer, J.; *Measurement and Calculation of Temperature e Conversion in Fixed-bed Catalytic Reactors* Gjellerup, Copenhagen 1958.
- Kjaer, J.; *Calculation of Ammonia Converters on an Electronic Digital Computer.* Akademisk Forlag, Copenhagen 1963.
- Kubec, J.; Burianova, J. e Burianec, Z.; *Int. Chem. Engng.* 1974 14(4) 629.
- Kubota, H.; *J. Chem. Eng.* 1959 23 242.

- Lorenz, T. B.; *Chem. Engng. Prog.* 1989 (10) 50
- Nielsen, A.; *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, 3^a ed. Julho Gjellerups, Copenhagen 1968
- Nielsen, A.; *Catal. Rev.* 1970 4 11
- Nielsen, A.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1981 23 17
- *Nitrogen* 1982 140 30
- Prausnitz, J. M.; Reid, R. C. e Poling, B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*, 4^a ed. MacGraw-Hill, New York 1988
- Shah, M. J.; *Ind. Engng. Chem.* 1967 59(1) 73
- Singh, C. P. P. e Sorat, D. N.; *Ind. Chem. Process Des. Dev.* 1979 18(3) 364
- Slack, A. V.; Allgood, N. Y. e Maune, H. E.; *Chem. Engng. Prog* 1953 49 393
- Sultan, R. F.; *Br. Chem. Engng. Equip. Sup.* 1968 81
- Temkin, M.; *J. Phys. Chem.* 1950 24 1312
- Zardi, U.; *Hydrocarbon Process* 1982 61(8) 129

Abstract

A steady-state model of an ammonia synthesis loop containing one quench-type converter with radial flow is developed. The modeled system includes converter, compressors, separators, purge and recycle. The model is used to determine the effects of the synthesis loop variables upon ammonia production, for example, the H_2/N_2 ratio variations in the converter feed may result in increase and decrease in the ammonia production rate. A process simulator was used to aid the execution of this work.