

# Simulação de um Reator de Amônia do tipo PFR com Dispersão Axial por Diferenças Finitas

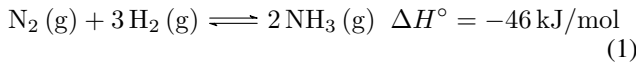
Gustavo Marzullo

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

## 1. Introdução

Os reatores de fluxo em pistão (PFR, do inglês *Plug Flow Reactor*) são equipamentos amplamente utilizados em processos químicos industriais, especialmente em reações contínuas. Em um PFR, o fluido reacional é conduzido através de um tubo no qual as reações químicas ocorrem à medida que o fluido avança.

A reação de formação da amônia segundo a Equação 1.



O método de diferenças finitas é uma técnica numérica amplamente utilizada para resolver equações diferenciais aproximando derivadas por expressões algébricas. Ele divide o domínio do problema em uma malha discreta, permitindo calcular valores aproximados das variáveis de interesse em pontos específicos. Essa abordagem é essencial em problemas de engenharia e física, onde soluções analíticas são inviáveis, como na modelagem de reatores químicos e outros sistemas complexos.

## 2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver e implementar uma simulação numérica para um reator de fluxo em pistão (PFR) com dispersão axial, modelando o comportamento reacional na síntese de amônia. A metodologia utiliza diferenças finitas para resolver as equações de balanço de massa e energia, levando em conta os efeitos de dispersão axial e variações de temperatura e concentração ao longo do reator.

## 3. Descrição dos símbolos utilizados

Todos os cálculos são realizados nas unidades referidas na Tabela 1 a menos que indicado o contrário.

## 4. Descrição matemática do problema

### 4.1. Equações diferenciais

As equações diferenciais para a concentração de nitrogênio e a temperatura para um reator de amônia do tipo

Tabela 1: Descrição dos símbolos utilizados.

Símbolo	Descrição
$\varepsilon$	Porosidade do reator
$D_{ea}$	Coefficiente de difusão mássico efetivo ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$C_{\text{N}_2}$	Concentração de nitrogênio ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$T$	Temperatura (K)
$z$	Coordenada axial (m)
$u_s$	Velocidade superficial ( $\text{m}/\text{s}$ )
$r_{\text{N}_2}$	Taxa de reação efetiva de nitrogênio ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{ s})$ )
$\lambda_{ea}$	Coefficiente de difusão térmico efetivo ( $\text{W}/\text{m K}$ )
$T$	Temperatura (K)
$\rho_g$	Densidade do gás ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$C_p$	Calor específico do gás ( $\text{J}/(\text{kg K})$ )
$\Delta H$	Calor da reação ( $\text{J}/\text{mol}$ )
$U$	Coefficiente de troca térmica ( $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ )
$d_t$	Diâmetro do reator (m)
$T_r$	Temperatura do ambiente (K)
$L$	Comprimento do reator (m)
$K_a$	Constante de equilíbrio
$k$	Constante cinética
$a_i$	Atividade do composto $i$
$f_i$	Fugacidade do composto $i$
$C_{\text{N}_2,i}$	Concentração de $\text{N}_2$ no ponto $i$ ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$T_i$	Temperatura no ponto $i$ (K)
$f_i^*$	Fugacidade de referência do composto $i$
$y_i$	Fração molar do componente $i$
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$
$P$	Pressão (atm)
$N$	Número total de pontos na discretização do problema
$h$	Tamanho da discretização do reator (m)

PFR com dispersão axial são (Froment et al. 1979):

$$\varepsilon D_{ea} \frac{d^2 C_{\text{N}_2}}{dz^2} - u_s \frac{dC_{\text{N}_2}}{dz} - r_{\text{N}_2} = 0 \quad (2)$$

$$\lambda_{ea} \frac{d^2 T}{dz^2} - \rho_g u_s C_p \frac{dT}{dz} + (-\Delta H) r_{\text{N}_2} - \frac{4U}{d_t} (T - T_r) = 0 \quad (3)$$

E as condições de contorno são:

$$u_s (C_{\text{N}_2,0} - C_{\text{N}_2}) = -\varepsilon D_{ea} \frac{dC_{\text{N}_2}}{dz} \quad \text{em } z = 0 \quad (4)$$

$$\rho_g u_s c_p (T_0 - T) = -\lambda_{ea} \frac{dT}{dz} \quad \forall z \quad (5)$$

$$\frac{dC_{N_2}}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{em } z = L \quad (6)$$

## 4.2. Taxa de reação

A taxa de reação em  $\text{kmol/m}^3 \text{ h}$  é obtida pela Equação 7.

$$r_{N_2} = 4k \left[ K_a^2 a_{N_2} \left( \frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^{0,5} - \left( \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{0,5} \right] \quad (7)$$

Onde  $a_i$  é o coeficiente de atividade do composto  $i$ ,  $K_a$  é a constante de equilíbrio da reação e  $k$  é a constante cinética. A constante de equilíbrio é dada pela Equação 8.

$$\log_{10} K_a = -2,691122 \log_{10} T - 5,519265 \cdot 10^{-5} T + 1,848863 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899 \quad (8)$$

A constante de velocidade é dada pela seguinte equação:

$$k = 8,849e14 \cdot \exp\left(\frac{-170.560,76}{8,314 \cdot T}\right) \quad (9)$$

A atividade é dada por:

$$a_i = f_i / f_i^* \quad (10)$$

Onde  $f_i$  é a fugacidade do composto  $i$  e  $f_i^*$  é a fugacidade do composto  $i$  a 1 atm (que é  $1 \text{ mol/m}^3$ ). E a fugacidade é:

$$f_i = y_i \cdot \gamma_i \cdot P \quad (11)$$

Onde  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $\gamma_i$  seu coeficiente de atividade e  $P$  a pressão em atm. Os valores de coeficiente de atividade para cada componente são descritos nas Equações seguintes onde  $P$  é a pressão em atmosferas.

$$\begin{aligned} \gamma_{N_2} = & 0,93431737 + 0,3101804 \times 10^{-3} T \\ & + 0,295896 \times 10^{-3} P \\ & - 0,2707279 \times 10^{-6} T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6} P^2 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_{H_2}) = & e^{-3,84027 T^{0,125} + 0,541 P} \\ & - e^{-0,12637 T^{0,5} - 15,980 P^2} \\ & + 300 [e^{-0,011901 T - 5,941}] (e^{-P/300} - 1) \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{NH_3} = & 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2} T \\ & - 0,4487672 \times 10^{-3} P \\ & - 0,1142945 \times 10^{-5} T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6} P^2 \end{aligned} \quad (14)$$

## 5. Discretização por diferenças finitas

Discretizou-se todas as derivadas com aproximações de segunda ordem de precisão. Os termos de temperatura e convectivo de concentração foram aproximados por derivadas centrais e o termo advectivo de concentração foi aproximado

por derivada traseira. As condições de contorno no início do problema (Equações 4 e 5) foram aproximadas por derivadas posteriores e as condições de contorno finais (Equação 6) foram aproximadas por derivadas traseiras. Como a derivada traseira de segunda ordem de precisão precisa de dois termos anteriores, o termo advectivo de concentração em  $i = 1$  foi aproximado por uma derivada central.

As discretizações por diferença finita de segunda ordem para as derivadas são:

- **Diferença finita traseira:**

$$\frac{d}{dx} f_i \approx \frac{-3f_i + 4f_{i-1} - f_{i-2}}{2h}$$

- **Diferença finita central:**

$$\frac{d}{dx} f_i \approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2h}$$

- **Diferença finita posterior:**

$$\frac{d}{dx} f_i \approx \frac{f_{i+2} - 4f_{i+1} + 3f_i}{2h}$$

As discretizações por diferença finita de segunda ordem para a derivada segunda são:

- **Diferença finita traseira:**

$$\frac{d^2}{dx^2} f_i \approx \frac{f_i - 2f_{i-1} + f_{i-2}}{h^2}$$

- **Diferença finita central:**

$$\frac{d^2}{dx^2} f_i \approx \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{h^2}$$

- **Diferença finita posterior:**

$$\frac{d^2}{dx^2} f_i \approx \frac{f_{i+2} - 2f_{i+1} + f_i}{h^2}$$

As condições de contorno no início ( $z = 0$ ) são:

$$DC_{0,N_2} + EC_{1,N_2} + FC_{2,N_2} - u_s C_{0N_2} = 0 \quad (15)$$

$$JT_0 + KT_1 + LT_2 - \rho_G u_s C_p T_{in} = 0 \quad (16)$$

A discretização da concentração em  $i = 1$  é:

$$\begin{aligned} AC_{N_2,i+1} + \left( \frac{-2\varepsilon D_{ea}}{h^2} - \frac{u_s}{h} \right) C_{N_2,i} + \\ \left( \frac{\varepsilon D_{ea}}{h^2} + \frac{u_s}{h} \right) C_{N_2,i-1} - \dot{r}_{N_2} = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Para o resto dos pontos de concentração ( $i = 2$  a  $i = N - 1$ ) e para a temperatura ( $i = 1$  a  $i = N - 1$ ) do meio é:

$$AC_{N_2,i+1} + BC_{N_2,i} + CC_{N_2,i-1} + A_1 C_{N_2,i-2} - r_{i,N_2} = 0 \quad (18)$$

$$GT_{i+1} + HT_i + IT_{i-1} + r_{i,N_2} (-\Delta H_r) + 4 \frac{U}{d} T_r = 0 \quad (19)$$

Onde A, B, C... são:

$$\begin{aligned}
A &= \frac{\varepsilon D_{ea}}{h^2} & G &= \frac{\lambda_{ea}}{h^2} - \frac{\rho_G u_s C_p}{2h} \\
B &= \frac{-2\varepsilon D_{ea}}{h^2} - \frac{3u_s}{2h} & H &= \frac{-2\lambda_{ea}}{h^2} - \frac{4U}{d} \\
C &= \frac{\varepsilon D_{ea}}{h^2} + \frac{2u_s}{h} & I &= \frac{\lambda_{ea}}{h^2} + \frac{\rho_G u_s C_p}{2h} \\
A_1 &= \frac{-u_s}{2h} & J &= \frac{3\lambda_{ea}}{2h} + \rho_G u_s C_p \\
D &= \frac{3\varepsilon D_{ea}}{2h} + u_s & K &= \frac{-2\lambda_{ea}}{h} \\
E &= \frac{-2\varepsilon D_{ea}}{h} & L &= \frac{\lambda_{ea}}{2h} \\
F &= \frac{\varepsilon D_{ea}}{2h}
\end{aligned}$$

E as condições de contorno para  $z = L$  são:

$$3C_{N_2,N} - 4C_{N_2,N-1} + C_{N_2,N-2} = 0 \quad (20)$$

$$3T_N - 4T_{N-1} + T_{N-2} = 0 \quad (21)$$

## 6. Resultados e discussão

O exemplo a seguir (Marzullo 2024) é a simulação de um reator com carga de entrada de 1419 mol/s de nitrogênio, 4256 mol/s de hidrogênio e 325 mol/s de amônia. A temperatura de entrada é de 380 °C e pressão de 155 atm. O reator tem porosidade de 0,4, 7 m<sup>2</sup> de área de seção transversal e 10 metros de comprimento. O coeficiente global de transferência térmica foi considerado constante com o valor de 50 W/(m<sup>2</sup> K). A capacidade calorífica do gás também foi considerada constante com o valor de 5000 J/(kg K). Sua massa específica e molar são, respectivamente, 23 kg/m<sup>3</sup> e  $9 \times 10^{-3}$  kg/mol. A raiz do sistema algébrico (N=101) foi achada usando o método *hybrd* da função *root* da biblioteca Scipy (Virtanen et al. 2020). Usou-se um vetor igualmente espaçado da concentração inicial de nitrogênio até 75% dela como estimativa final. Para a estimativa da temperatura, usou-se a temperatura de entrada como valor constante. Os resultados são mostrados na Figura 3.

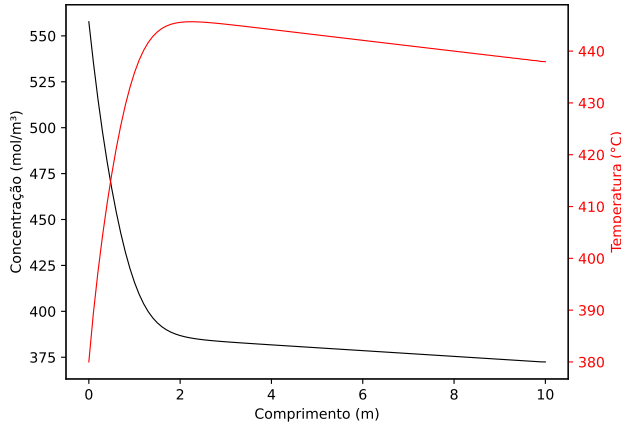


Figura 1: Simulação do reator

É possível notar que no início a reação faz a temperatura aumentar, porém após o meio chegar no equilíbrio o sistema começa a perder calor para o ambiente. Percebe-se a influência do coeficiente global de transferência térmica ao mudá-lo para 800 W/(m<sup>2</sup> K).

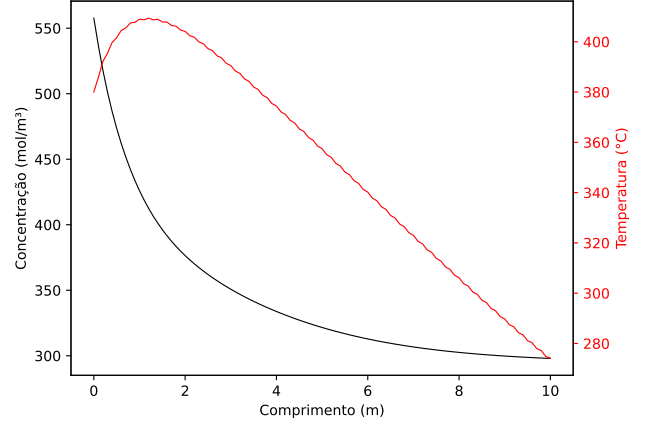


Figura 2: Simulação do reator com  $U = 800 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$

Também é possível analisar a influência da pressão no comportamento do reator. Porém, o sistema é **extremamente** sensível ao termo de temperatura. Isto é, caso não se retire calor suficiente do sistema, ele pode entrar em *runaway* e não convergir. No próximo caso analisou-se com a pressão de 225 atm e  $U = 200 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ .

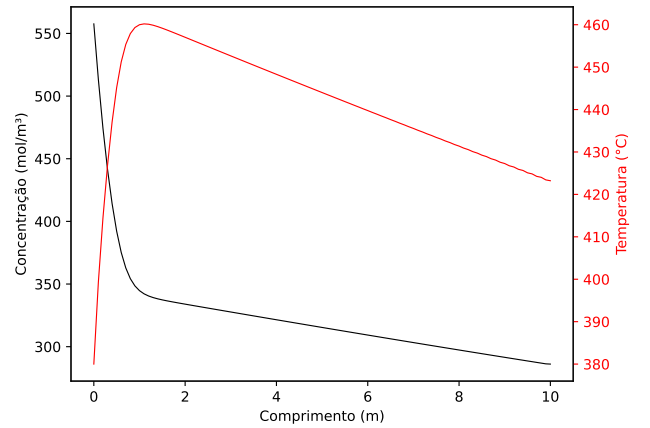


Figura 3: Simulação do reator com  $U = 200 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  e  $P = 225 \text{ atm}$

## 7. Conclusão

O desenvolvimento e implementação da modelagem numérica para um reator de fluxo em pistão com dispersão axial, utilizando o método de diferenças finitas, permitiram simular de forma precisa os perfis de concentração

e temperatura ao longo do reator. A aplicação ao caso da síntese de amônia mostrou a importância de se considerar os efeitos conjugados de dispersão axial, transferência de calor e dinâmica da reação química.

Os resultados obtidos destacam como variáveis operacionais, como o coeficiente global de transferência térmica e a pressão, influenciam significativamente o desempenho do reator. A análise também evidenciou a sensibilidade do sistema à variação de temperatura, ressaltando a necessidade de um controle rigoroso para evitar instabilidades térmicas.

Este trabalho demonstrou que a abordagem numérica utilizada consegue resolver problemas complexos em reatores químicos, fornecendo uma ferramenta útil para a simulação de processos industriais. Estudos futuros podem explorar a inclusão de parâmetros dinâmicos adicionais e a aplicação do método a reatores de maior complexidade.

## Referências

- Modeling and numerical simulation of ammonia synthesis reactors using compositional approach. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2018. doi: <https://doi.org/10.4236/aces.2018.83009>.
- G. Froment, K. Bischoff, and J. De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley, 1979. ISBN 9781118136539.
- C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, and T. E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825): 357–362, Sept. 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2649-2. URL <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2>.
- G. Marzullo. One dimensional model with-axial mixing, 2024. Disponível em <https://github.com/GustavoMarzullo/One-Dimensional-Model-with-Axial-Mixing>.
- P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nature Methods*, 17:261–272, 2020. doi: 10.1038/s41592-019-0686-2.