

Aplicativo de Simulação de um Reator tipo Quench

Gustavo Marzullo

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

1. Introdução

Um reator do tipo quench é formado por uma série de leitos adiabáticos em sequência, onde a variação da temperatura do meio reacional é contida pela injeção de carga entre os leitos.

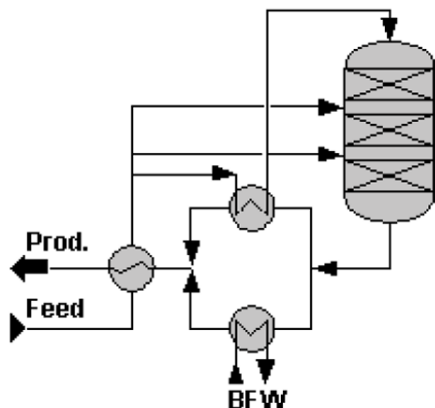
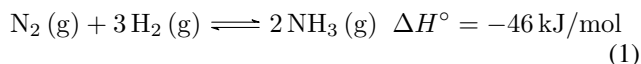


Figura 1: Reator do tipo quench

A reação de formação da amônia segundo a Equação 1.



Pela lei de Le Chatelier a reação de formação de NH_3 é favorecida em temperaturas baixas e pressões altas. Porém, por motivos cinéticos a temperatura usada na reação costuma ser muito acima da ambiente.

2. Objetivo

Desenvolver uma aplicação em Python para simular um reator de síntese de amônia onde tenha como dados de entrada:

- Dados da corrente de carga;
- temperatura de entrada no primeiro leito;
- quantidade de leitos em série;
- diâmetro dos leitos;
- comprimento dos leitos;
- fração da carga direcionada para cada leito

E os dados de saída sejam:

- Dados da corrente de produto;
- gráfico da temperatura ao longo do comprimento dos leitos;
- gráfico da pressão ao longo do comprimento dos leitos;
- gráfico da vazão molar dos componentes ao longo do comprimento dos leitos.

3. Estrutura do código

O código está estruturado de acordo com a Figura 2.

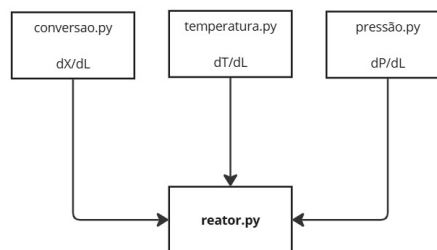


Figura 2: Estrutura do código

Com as derivadas em relação à conversão, temperatura e pressão, é resolvido um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) ao longo do comprimento do reator.

$$\begin{cases} \frac{dX}{dL} = X(X, P, T, L) \\ \frac{dT}{dL} = T(X, P, T, L) \\ \frac{dP}{dL} = P(X, P, T, L) \end{cases} \quad (2)$$

Além de resolver as equações diferenciais, o arquivo *reator.py* também calcula os novos valores após a mistura de correntes no reator quench. Onde a vazão é a soma da vazão vindo do leito anterior com a fração da carga que entra no novo leito e a temperatura é uma média ponderada das vazões molares do que vem do leito anterior e do que entra no novo. A cada novo leito o *script* reinicia o cálculo das EDOs com os valores iniciais sendo os valores de saída do último *loop*, com exceção da conversão, que é reiniciada a zero em todo *loop*.

Todas as unidades neste relatório estão no sistema internacional, a menos que especificado o oposto.

3.1. Derivada da conversão

A taxa de conversão em uma reação de síntese de amônia em relação ao comprimento de um reator é dada por:

$$\frac{dX}{dL} = \frac{\eta r_{\text{NH}_3} A_c}{2F_{\text{O}_{\text{N}_2}}} \quad (3)$$

Onde η é o fator de efetividade, r_{NH_3} a taxa de reação, A_c a área transversal do reator e $F_{\text{O}_{\text{N}_2}}$ a vazão inicial de nitrogênio. O fator de efetividade é dado pela Equação 4.

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 X_{\text{N}_2} + b_3 T^2 + b_4 X_{\text{N}_2}^2 + b_5 T^3 + b_6 X_{\text{N}_2}^3 \quad (4)$$

Os fatores b_i são dependentes da pressão e são dados na Tabela 1. Os valores intermediários são obtidos via interpolação.

Tabela 1: Tabela de coeficientes b_i .

	150 atm	225 atm	300 atm
b_0	-17,539906	-8,2125534	-4,6757259
b_1	0,07697849	0,03774149	0,02354872
b_2	6,900548	6,190112	4,687353
b_3	$-1,082790 \times 10^{-4}$	$-5,354571 \times 10^{-5}$	$-3,463308 \times 10^{-5}$
b_4	-26,424699	-20,86963	11,28031
b_5	$4,927648 \times 10^{-8}$	$2,379142 \times 10^{-8}$	$1,540881 \times 10^{-8}$
b_6	38,93727	27,88403	10,46627

A taxa de reação em $\text{kmol/m}^3 \text{h}$ é obtida pela Equação 5.

$$r_{\text{NH}_3} = 2k \left[K_a^2 a_{\text{N}_2} \left(\frac{a_{\text{H}_2}^3}{a_{\text{NH}_3}^2} \right)^{0,5} - \left(\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3} \right)^{0,5} \right] \quad (5)$$

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 6.

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

A constante de velocidade é dada pela seguinte equação:

$$k = 8,849\text{e}14 \cdot \exp\left(\frac{-170560,76}{8,314 \cdot T}\right) \quad (7)$$

A atividade é dada por:

$$a_i = f_i / f_i^* \quad (8)$$

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

$$f_i = y_i \cdot \gamma_i \cdot P \quad (9)$$

Onde y_i é a fração molar do componente i , γ_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.

$$\gamma_{\text{N}_2} = 0,93431737 + 0,3101804 \times 10^{-3} T + 0,295896 \times 10^{-3} P - 0,2707279 \times 10^{-6} T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6} P^2 \quad (10)$$

$$\ln(\gamma_{\text{H}_2}) = e^{-3.84027 T^{0.125} + 0.541 P} - e^{-0.12637 T^{0.5} - 15.980 P^2} + 300 [e^{-0.011901 T - 5.941}] (e^{-P/300} - 1) \quad (11)$$

$$\gamma_{\text{NH}_3} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2} T - 0,4487672 \times 10^{-3} P - 0,1142945 \times 10^{-5} T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6} P^2 \quad (12)$$

3.2. Derivada da temperatura

A variação da temperatura com o comprimento é dada pela Equação 13.

$$\frac{dT}{dL} = - \frac{\eta \Delta H A_c r_{\text{NH}_3}}{F C_p} \quad (13)$$

Onde ΔH é o calor de reação, F é a vazão molar total dos componentes e C_p é o calor específico médio da mistura. O valor de C_p é dado pela Equação 14.

$$C_p = 35,31 + 0,02 T + 0,00000694 T^2 - 0,0056 P + 0,000014 P T \quad (14)$$

Onde a pressão é em kPa. O calor da reação é dado por:

$$\Delta H_r = - \left(0,54526 + \frac{846,609}{T} + \frac{459,734 \times 10^6}{T^3} \right) P - 5,34685 T - 0,2525 \times 10^{-3} T^2 + 1,69197 \times 10^{-6} T^3 - 9157,09 \quad (15)$$

Onde P é a pressão em atmosferas.

3.3. Derivada da pressão

A derivada da pressão em relação ao comprimento é dada pela Equação de Ergun.

$$\frac{dP}{dL} = \frac{150(1-\phi)^2 \mu G}{\phi^3 D_p^2} - \frac{1.75(1-\phi) \rho G^2}{\phi^3 D_p} \quad (16)$$

Onde μ é a viscosidade do gás, ϕ é a porosidade do leito, D_p é o diâmetro médio de partícula do leito, ρ é a massa específica do fluido e G é a velocidade superficial do gás. Pela carência de modelos disponíveis, o valor de viscosidade foi assumido como constante no valor de $2,254 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$ e o de densidade como 23 kg/m^3 . A velocidade superficial do gás é dada pela equação a seguir.

$$G = Q \phi \quad (17)$$

Onde Q é a vazão volumétrica do gás. A vazão volumétrica do gás é:

$$Q = \frac{FM}{\rho} \quad (18)$$

Onde M é a massa molar média do meio reacional. Ela é dada pelo produto da respectiva massa molar de cada

componente pela sua fração molar.

$$M = \sum_i M_i \cdot y_i \quad (19)$$

4. Resultados e discussão

O código está programado em classes e com seu uso extremamente simples (Marzullo 2024). O exemplo a seguir simula um reator com uma carga de entrada de 1419 mol/s de nitrogênio, 4256 mol/s de hidrogênio e 325 mol/s de amônia, com uma pressão de entrada de 180 atm e temperatura de 420 °C. O comprimento do primeiro leito é de 5 m e o do segundo e terceiro são de 15 m. A carga no segundo e terceiro leito entra a 400 °C. A fração de carga direcionada ao primeiro, segundo e terceiro leito é de, respectivamente, 50%, 30% e 20%. Todos os leitos têm porosidade igual a 0,4, 7 m² de área da seção transversal e 2 mm de diâmetro de partícula.

```

1 from Reator.reator import Reagente, Leito, Reator

reagente = Reagente(
    FN2=1419,
    FH2=4256,
6    FNH3=325,
    P=180,
    T=420)

11 L1 = Leito(
    L = 5,
    phi=0.4,
    Ac=7,
    Dp=2)

16 L2 = Leito(
    L = 15,
    T = 400,
    phi=0.4,
    Ac=7,
21    Dp=2)

L3 = Leito(
    L = 15,
    T = 400,
26    phi=0.4,
    Ac=7,
    Dp=2)

reator = Reator(
31    Leitos=[L1, L2, L3],
    Reagente=reagente,
    Y = [0.5, 0.3, 0.2])

resultado = reator.solve()
36 resultado.plot()
```

Os resultados são armazenados numa classe *resultado* que, com ela, pode-se acessar os dados de saída, como os dados de corrente de produto, e também é possível plotar os resultados de forma resumida e fácil.

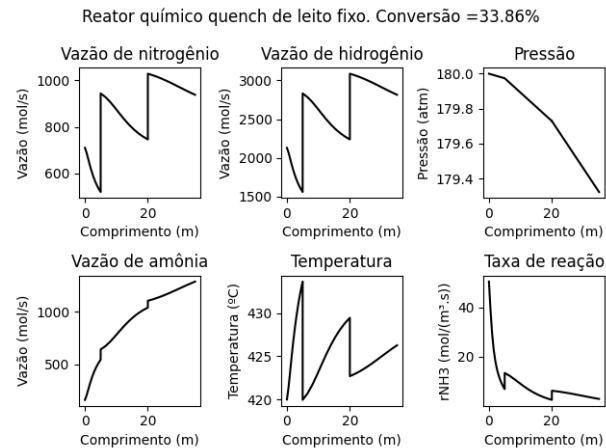


Figura 3: Resultados da simulação

No gráfico é possível observar onde começa cada leito pela mudança do comportamento da curva. Por falta de dados de boa qualidade na literatura, não foi possível validar a rotina de forma quantitativa, porém é possível analisá-la de forma qualitativa. A perda de carga de aproximadamente 0,7 atm está de acordo com o normal dos reatores. As vazões de reagentes caem ao serem consumidas e sobem ao receberem uma carga fresca de novos reagentes. Ao receber uma carga fresca, a taxa de reação tem uma pronta ascensão, para depois decair. O comportamento da temperatura também tem um resultado esperado ao receber uma carga fria.

5. Conclusão

O desenvolvimento da aplicação para simular um reator quench de síntese de amônia, conforme descrito, foi uma ferramenta eficaz para analisar o comportamento de reatores adiabáticos em série. A implementação da modelagem das equações diferenciais ordinárias, juntamente com a inserção de novas correntes de carga entre os leitos, permitiu simular com a variação da conversão, temperatura e pressão ao longo do reator. Embora não tenha sido possível validar quantitativamente os resultados devido à falta de dados experimentais disponíveis, a análise qualitativa demonstra que o comportamento previsto pelo modelo está de acordo com os fenômenos esperados em reatores industriais. A queda de pressão e a variação das vazões dos reagentes refletem bem a dinâmica da reação.

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>.
- J. Akpa and N. Rapheal. Simulation of an ammonia synthesis converter. *Canadian Journal of Pure Applied Sciences*, 8:2913–2923, 06 2014.
- M. Burhan Kabir Suhan, M. Naimur Rahman Hemal, M. Shoukat Choudhury, M. Ali Akkas Mazumder, and

- M. Islam. Optimal design of ammonia synthesis reactor for a process industry. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 34(1):23–30, 2022. ISSN 1018-3639. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.08.004>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018363920302920>.
- D. C. Dyson and J. M. Simon. Kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7(4):605–610, 1968. doi: 10.1021/i160028a013. URL <https://doi.org/10.1021/i160028a013>.
- 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>.
- J. D. Hunter. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, 9(3):90–95, 2007. doi: 10.1109/MCSE.2007.55.
- M. H. Khademi and R. S. Sabbaghi. Comparison between three types of ammonia synthesis reactor configurations in terms of cooling methods. *Chemical Engineering Research and Design*, 128:306–317, 2017. ISSN 0263-8762. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.10.021>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876217305865>.
- G. Marzullo. Simulação de um reator quench, 2024. Disponível em <https://github.com/GustavoMarzullo/Reator-Quench>.