

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KENNEDY DE BARROS MATOS

**OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA
DO TIPO PBR-TVA-IDCR UTILIZANDO A FUNÇÃO BARREIRA EXTREMA**

MARINGÁ
2019

KENNEDY DE BARROS MATOS

**OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA
DO TIPO PBR-TVA-IDCR UTILIZANDO A FUNÇÃO BARREIRA EXTREMA**

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Síntese e Otimização de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho.


Coorientador: Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani.

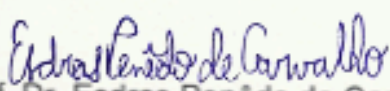
MARINGÁ – PR – BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

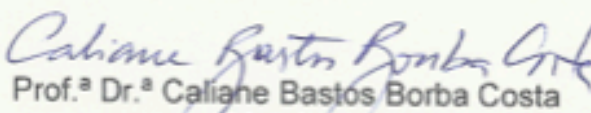
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA


Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Kennedy de Barros Matos perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 26 de fevereiro de 2019.

COMISSÃO JULGADORA


Prof. Dr. Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani
Coorientador / Presidente


Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho
Orientador


Prof.ª Dr.ª Caliane Bastos Borba Costa
Membro


Dr. Leandro Vitor Pavão
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

M433o Matos, Kennedy de Barros
Otimização de um reator de síntese de amônia do tipo PBR-TVA-IDCR utilizando a função barreira extrema / Kennedy de Barros Matos. -- Maringá, 2019.
48 f. : il. (algumas color.)

Orientador (a): Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho.
Co-orientador (a): Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Reator de amônia. 2. PBR. 3. TVA. 4. IDCR . 5. Otimização. 6. Função barreira extrema. I. Carvalho, Esdras Penêdo de, orient. II. Ravagnani, Mauro Antonio da Silva Sá, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed.660.2832

MAS-CRB 9/1094

AGRADECIMENTOS

No momento em que me dediquei a escrever os agradecimentos, consegui refletir sobre os acontecimentos nos últimos dois anos e notar a importância que meus amigos e colegas de estudos tiveram em minha vida.

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me proporcionado todas as condições necessárias para eu alcançar meus objetivos e pelas excelentes amizades que consegui firmar em Maringá nos últimos anos.

Agradeço em seguida, à minha mãe que se dedicou em me ajudar a realizar a pós-graduação se privando de uma melhor condição financeira e por todo o amor e respeito que sempre esteve presente em nossas vidas.

Em virtude do apoio, orientações e conselhos, quero dedicar grande parte dos agradecimentos ao meu coorientador Professor Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani. Ao chegar em Maringá, meu desempenho e rendimento nos estudos não foram tão bons quanto esperado. Entretanto, com sua ajuda consegui reverter este quadro e desenvolver excelentes pesquisas na área de otimização.

Em virtude do aprendizado, também agradeço imensamente meu orientador Professor Esdras Penêdo de Carvalho. Dentre as inúmeras vezes que o procurei, fui bem recepcionado e orientado sobre as próximas etapas dos estudos.

Ao meu grande amigo Murielk Sebrian Valvassore, primeiramente visto nossa excelente amizade e, em virtude do grande auxílio nas programações e pelas discussões construtivas que foram realizadas. Também agradeço com enorme satisfação minha amiga Syntia Lemos Cotrim, pela ajuda com a língua estrangeira, e aos outros colegas de estudos que me auxiliaram desde a realização das primeiras disciplinas na Universidade.

Por fim, o título de Mestre em Engenharia Química significa para mim uma conquista marcante e extremamente emocionante, entretanto, para minha família e principalmente para minha mãe, este título representa a vitória e um exemplo de uma pessoa que iniciou seus estudos na área rural e saiu em busca de melhores condições para sua formação.

Autor: Kennedy de Barros Matos

Orientador: Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil.

RESUMO

Amônia é considerada um dos principais compostos químicos produzidos no mundo, sendo destinada principalmente para fabricação de fertilizantes nitrogenados utilizados na agricultura. Na maioria das indústrias, sua síntese é realizada por meio do processo Haber-Bosch, tendo por base uma reação exotérmica reversível, com os reagentes nitrogênio e hidrogênio, que ocorre a altas temperaturas e altas pressões com catalisador de ferro. Existem diversos tipos de reatores utilizados neste processo, os quais são classificados de acordo com o fluxo dos gases, trocador de calor integrado e emprego de utilidades. Neste trabalho, a otimização do projeto de um reator de síntese de amônia do tipo *PBR-TVA-IDCR* foi desenvolvida em função do comprimento do leito catalítico mantendo as demais variáveis do projeto, como o diâmetro e números de tubos, iguais às do projeto inicial para validar a metodologia desenvolvida. As funções objetivo a serem otimizadas individualmente foram o retorno econômico do processo, que depende dos valores ótimos das variáveis de processo e do comprimento do reator, e a conversão de nitrogênio, que maximiza a produção de amônia e não apresenta problemas de inflação no preço do gás de alimentação. O modelo da taxa de reação foi definido em função das pressões parciais e em função das atividades dos componentes do gás em reação, e o efeito do tamanho da partícula do catalisador no processo foi avaliado pelo fator de efetividade. Para solucionar o problema de otimização, o algoritmo foi implementado em ambiente *MATLAB*, por meio da Função Barreira Extrema combinada com Métodos de Busca Direta. Os valores ótimos encontrados para as variáveis respeitam todas as restrições do problema, sendo os comprimentos ótimos encontrados e os valores obtidos para as funções objetivo melhores que os valores publicados na literatura.

Palavras-chave: Reator de amônia, *PBR*, *TVA*, *IDCR*, Otimização, Função Barreira Extrema.

Author: Kennedy de Barros Matos

Supervisor: Prof. Dr. Esdras Penêdo de Carvalho

Co-Supervisor: Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani

Master Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP:87020-900 - Maringá - PR – Brazil.

ABSTRACT

Ammonia is considered one of the most important chemical compounds produced in the world, and it is mainly intended for the manufacture of nitrogen fertilizers used in agriculture. In the majority of industries, the ammonia synthesis is performed by the Haber-Bosch process, which is based on a reversible exothermic reaction with nitrogen and hydrogen reactants, occurring at high temperatures and high pressures with iron catalyst. There are several reactor types used in this process which are classified according to the gas flows, integrated heat exchanger and use of utilities. In this work, the optimization of a *PBR-TVA-IDCR* type ammonia reactor design was developed as a function of the length of the catalytic bed considering the other variables of design, as the diameter and number of tubes, equal to the variables of the initial design to validate the methodology developed. The objective functions to be optimized individually were the economic return of the process, which depends on the optimum values of the process variables and on the reactor length, and the nitrogen conversion, which maximizes the ammonia production and has no problem with inflation of the feed gas. The reaction rate model was defined as a function of the partial pressures and activities of the products and reactants, and the effect of the catalyst particle size was evaluated by the effectiveness factor. To solve the optimization problem the algorithm was implemented in *MATLAB* environment using the Extreme Barrier Function combined with Direct Search Methods. The optimal values found for the variables respect all the constraints, with optimal lengths found and the objective function values better than the values published in the literature.

Keywords: Ammonia reactor, *PBR*, *TVA*, *IDCR*, Optimization, Extreme Barrier Function.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reator <i>TVA</i> de leito fixo utilizado no processo Haber-Bosch. a) Visão bidimensional frontal. b) Visão bidimensional superior.	7
Figura 2: Tipos de reatores em função do tipo de troca de calor. a) <i>IDCR</i> , b) <i>AQCR</i> e c) <i>AICR</i>	8
Figura 3: Reatores para síntese de amônia. a) Fluxo contracorrente. b) Fluxo concorrente.	9
Figura 4: Análise fluidodinâmica do reator <i>PBR-TVA-IDCR</i> . a) Trajetória do gás de alimentação. b) Trajetória do gás em reação. c) Processo em regime permanente.	10
Figura 5: Fluxos de massa e de energia para o reator <i>PBR-TVA-IDCR</i>	11
Figura 6: Processos do Método da Função Barreira.	28
Figura 7: Método da Busca da Razão Áurea.	30
Figura 8: Perfis de temperatura obtido para o gás de alimentação	33
Figura 9: Solução para N_{N_2} para os casos 1 e 2 ao longo do leito catalítico.	34
Figura 10: Solução para N_{NH_3} ao longo do leito catalítico.	34
Figura 11: Soluções para T_F e T_G dos casos 3 e 4, com fator de efetividade constante e igual a 1,0.	37
Figura 12: Soluções para T_F e T_G dos casos 3 e 4 com fator de efetividade variável.	37
Figura 13: Resultados obtidos para partículas de até 5,9 <i>mm</i> . a) velocidade específica da reação k_i . b) Fator de efetividade ξ	38
Figura 14: Resultados obtidos para partículas de 6 a 10 <i>mm</i> . a) velocidade específica da reação k_j . b) Fator de efetividade ξ	39
Figura 15: Soluções para $N_{N_2} N_{NH_3}$ para os casos 3 e 4 com fator de efetividade constante.	40
Figura 16: Soluções para N_{N_2} e N_{NH_3} para os casos 3 e 4 considerando o fator de efetividade variável.	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores obtidos para o fator pré-exponencial e energia de ativação no experimento em regime permanente e transiente com catalisador do tipo $Cs - Ru/MgO$	6
Tabela 2: Constantes para o cálculo do fator de efetividade.	18
Tabela 3: Valores dos parâmetros usados nos modelos de otimização.	26
Tabela 4: Tempo de processamento dos casos de otimização.	32
Tabela 5: Resultados ótimos encontrados com o Método da Função Barreira Extrema combinada aos Métodos de Busca Direta para os casos 1 e 2.	35
Tabela 6: Comparação do comprimento ótimo e demais variáveis ótimas para os casos 1 e 2	36
Tabela 7: Comparação da conversão ótima e temperatura do gás em reação ótima T_G do caso II com dados da planta.	36
Tabela 8: Resultados ótimos encontrados com o Método da Função Barreira Extrema combinada aos Métodos de Busca Direta para os casos 3 e 4.	41
Tabela 9: Comparação do comprimento ótimo e demais variáveis ótimas do caso 3.	41

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a_i atividade do componente i
- a_{N_2} atividade do gás nitrogênio
- a_{H_2} atividade do gás hidrogênio
- a_{NH_3} atividade do gás amônia
- A_i fator pré-exponencial ou fator de frequência
- AICR* *Adiabatic Indirect Cooling Reactor*
- AQCR* *Adiabatic Quench Cooling Reactor*
- b_0 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_1 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_2 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_3 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_4 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_5 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_6 parâmetro para o cálculo do fator de efetividade
- b_Ω função objetivo
- C_{pf} capacidade calorífica do gás de alimentação, $kcal/kg.K$
- C_{pg} capacidade calorífica do gás em reação, $kcal/kg.K$
- CSTR* *Continuous Stirred Tank Reactor*
- d variável para o cálculo de pontos intermediários
- DE* *Differential Evolution*
- E energia de ativação, kJ/mol
- EDO* Equação Diferencial Ordinária
- f_i fugacidade do componente i , atm
- f_i^0 fugacidade do componente i no seu estado padrão, atm
- f_{N_2} fugacidade do gás nitrogênio, atm

f_{H_2}	fugacidade do gás hidrogênio, <i>atm</i>
f_{NH_3}	fugacidade do gás amônia, <i>atm</i>
F_1	função objetivo do 1º modelo de otimização, retorno econômico, $(\$/ano) \cdot 10^6$
F_2	função objetivo do 2º modelo de otimização, conversão química, %
F_3	função objetivo do 3º modelo de otimização, retorno econômico, $(\$/ano) \cdot 10^6$
F_4	função objetivo do 4º modelo de otimização, conversão química, %
$F(x_k)$	função objetivo
f	fugacidade do gás, <i>atm</i>
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
GRG	<i>Generalized Reduced-Gradient</i>
h	vetor das restrições de igualdade
ΔH	variação da entalpia, calor liberado pela reação, <i>kcal/kmol_{N₂}</i>
i	componente químico
IDCR	<i>Internal Direct Cooling Reactor</i>
k_i	velocidade específica do componente i
K_a	constante de equilíbrio da reação, $(\text{kmol}/\text{m}^3)^n$
K_1	velocidade específica direta da reação, $(\text{kmol}/\text{m}^3)^n$
K_2	velocidade específica reversa da reação, $(\text{kmol}/\text{m}^3)^n$
l	limitante superior
LHHW	<i>Lagmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson</i>
MEK	<i>Methyl Ethyl Ketone</i>
n	ordem da reação
N_{N_2}	fluxo molar de nitrogênio, <i>kmol/h·m²</i>
$N_{N_2_{OTM}}$	fluxo molar de nitrogênio ótimo encontrado, <i>kmol/h·m²</i>

$N_{N_2}^0$	fluxo molar de nitrogênio na entrada do reator, $kmol/h \cdot m^2$
N_{H_2}	fluxo molar de hidrogênio, $kmol/h \cdot m^2$
$N_{H_2_{OTM}}$	fluxo molar de hidrogênio ótimo encontrado, $kmol/h \cdot m^2$
$N_{H_2}^0$	fluxo molar de hidrogênio na entrada do reator, $kmol/h \cdot m^2$
N_{NH_3}	fluxo molar de amônia, $kmol/h \cdot m^2$
$N_{NH_3_{OTM}}$	fluxo molar de amônia ótimo encontrado, $kmol/h \cdot m^2$
$N_{NH_3}^0$	fluxo molar de amônia na entrada do reator, $kmol/h \cdot m^2$
P	pressão do sistema reacional, atm
PBR	<i>Packed Bed Reactor</i>
p_{N_2}	pressão parcial do gás nitrogênio, atm
p_{H_2}	pressão parcial do gás hidrogênio, atm
p_{NH_3}	pressão parcial do gás amônia, atm
$p(x)$	função de penalidade
$q(x)$	polinômio de segundo grau
r_k	parâmetro positivo de penalidade
R	constante universal dos gases, $kcal/kmol \cdot K$
R_{N_2}	taxa de consumo de nitrogênio, $kmol/m^3/h$
R_{NH_3}	taxa de produção de amônia, $kmol/m^3/h$
S_1	área de troca térmica por unidade de comprimento do reator, m
S_2	área transversal dos tubos com catalisadores, m^2
T	temperatura da reação, K
T_F	temperatura do gás de alimentação, K
$T_{F_{OTM}}$	temperatura do gás de alimentação ótima encontrada, K
T_F^0	temperatura do gás de alimentação no ponto superior do reator, K
T_G	temperatura do gás em reação, K

$T_{G_{OTM}}$	temperatura do gás em reação ótima encontrada, K
T_G^0	temperatura do gás em reação no ponto superior do reator, K
<i>TVA</i>	<i>Tennessee Valley Authority</i>
U	coeficiente global de transferência de calor, $kcal/h \cdot m^2 \cdot K$
u	limitante inferior
x	comprimento do leito catalítico, m
x_{OTM}	comprimento ótimo do leito catalítico encontrado, m
x_1	ponto intermediário
x_2	ponto intermediário
x_3	ponto intermediário
x_4	ponto intermediário (estimativa do ótimo)
x_L	limitante inferior
x_U	limitante superior
X_i	fração molar do componente i
X_{N_2}	fração molar do gás nitrogênio
X_{H_2}	fração molar do gás hidrogênio
X_{NH_3}	fração molar do gás amônia
W	vazão mássica total, kg/h

SÍMBOLOS E LETRAS GREGAS

*	sítio ativo no catalisador
α	parâmetro cinético
β	parâmetro cinético
ζ	parâmetro cinético
ξ	fator de efetividade
ε	erro absoluto
η	conversão química de nitrogênio
Ω	região de factibilidade
γ_i	coeficiente de atividade do componente i
γ_{N_2}	coeficiente de atividade do gás nitrogênio
γ_{H_2}	coeficiente de atividade do gás hidrogênio
γ_{NH_3}	coeficiente de atividade do gás amônia
φ	razão áurea
$\Phi(x)$	função a ser otimizada no processo externo
\otimes	final do comprimento do leito catalítico.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
SÍMBOLOS E LETRAS GREGAS	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 CLASSIFICAÇÕES DOS REATORES DO PROCESSO HABER-BOSCH	7
2.2 DESCRIÇÃO FLUIDODINÂMICA DO REATOR <i>PBR-TVA-IDCR</i>	10
2.3 BALANÇO DE ENERGIA.....	11
2.4 BALANÇO DE MASSA.....	12
2.4.1 Modelo I: Taxa de reação em função das pressões parciais dos componentes	13
2.4.2 Modelo II: Taxa de reação em função das atividades dos componentes	14
3. OTIMIZAÇÃO DO REATOR <i>PBR-TVA-IDCR</i>	19
3.1 FUNÇÃO OBJETIVO I.....	21
3.2 FUNÇÃO OBJETIVO II.....	22
3.3 RESTRIÇÕES DE IGUALDADE.....	22
3.4 RESTRIÇÕES DE DESIGUALDADE.....	23
3.5 MODELOS PARA OTIMIZAÇÃO.....	24
4. METODOLOGIA E ABORDAGEM MATEMÁTICA	27
4.1 FUNÇÃO BARREIRA EXTREMA.....	27
4.2 MÉTODO DA BUSCA DA RAZÃO ÁUREA.....	29
4.3 MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO QUADRÁTICA.....	31
5. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO	32

5.1 CASOS 1 E 2: MODELO DA TAXA DE REAÇÃO POR PRESSÕES PARCIAIS.....	32
5.2 CASOS 3 E 4: MODELO DA TAXA DE REAÇÃO POR ATIVIDADES DOS COMPONENTES	36
6. CONCLUSÕES.....	43
REFERÊNCIAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

A investigação das condições ótimas que assegurem um alto rendimento ao processo industrial é um dos maiores desafios da engenharia nos dias atuais. A identificação dos parâmetros ótimos que forneçam a operação do processo com maior eficácia é obtida pela otimização, a qual consiste tanto em processos de maximização, como o lucro e volume de produção, como processos de minimização, como os custos de capital e operacional. Em ambos os casos, a otimização de um conjunto específico de variáveis deve garantir que as demais variáveis do processo sejam mantidas dentro de seus limites determinados (AKPA; RAPHAEL, 2014).

No cenário industrial atual a amônia é considerada um dos principais compostos químicos produzidos no mundo. A maior parte de sua produção mundial é destinada para fabricação de fertilizantes nitrogenados utilizados na agricultura. Além disso, de acordo com Carvalho *et al.* (2014), o composto amônia possui aplicabilidade na fabricação de explosivos, fibras, plásticos, químicos, polímeros e como fluido de refrigeração.

Dois processos são comumente encontrados na literatura para síntese da amônia. O primeiro é o processo reacional fotocatalítico, o qual foi abordado por Yue *et al.* (1983) em um reator de leito fluidizado do tipo gás-sólido pela fotorredução de nitrogênio, com o uso de hidrogênio produzido a partir da fotoclivagem da água. O segundo é o processo reacional catalítico, além de ser mais difundido e utilizado no ambiente industrial, apresenta maior volume de produção e maiores especificações das etapas do processo quando comparado ao processo fotocatalítico.

O processo catalítico chamado Haber-Bosch foi o abordado no presente trabalho, na qual amônia é obtida por meio de uma reação exotérmica reversível em um reator catalítico de leito com recheio - *PBR (Packed Bed Reactor)*, classificado como um reator de síntese de amônia do tipo *TVA (Tennessee Valley Authority)*. Este projeto foi inicialmente desenvolvido por Baddour *et al.* (1965) no qual o reator consiste em um leito com catalisador de ferro integrado a um trocador de calor com fluxo contracorrente sem o emprego de utilidades. De acordo com a técnica de troca de calor utilizada, este reator é classificado como *IDCR (Internal Direct Cooling Reactor)* (KHADEMI; SABBAGHI, 2017). Em virtude do elevado custo do catalisador de ferro, a determinação do comprimento ótimo do leito catalítico é uma das variáveis destacadas em processos de otimização com este tipo de reator.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é otimizar o reator de síntese de amônia do tipo *PBR-TVA-IDCR*, por meio da determinação do comprimento ótimo que maximiza uma função objetivo específica sujeita à restrições de igualdades, que envolvem a solução de um sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas, e à restrições de desigualdades, que representam as condições comuns de operação industrial que assegurem estabilidade ao processo. Exceto o comprimento do reator, as variáveis do projeto inicial não foram variadas para que a metodologia utilizada neste trabalho possa ser validada por meio da comparação de resultados apresentados na literatura.

Neste problema de otimização não linear, restrito e mono-objetivo, o retorno econômico anual do processo foi definido como a primeira função objetivo. Entretanto, esta formulação não considera os custos operacionais do processo e apresenta problemas com a inflação econômica do valor do gás de alimentação no reator. A conversão de nitrogênio foi definida como a segunda função objetivo com as mesmas restrições do caso anterior. Além de contrapor os problemas de inflação econômica no preço do gás, com esta abordagem é possível verificar a máxima produção de amônia respeitando as condições de canalização do processo.

De acordo com o projeto do reator, as restrições de igualdade e desigualdade foram desenvolvidas para o estabelecimento do problema de otimização. As restrições de igualdade foram constituídas pelos modelos matemáticos que representam os balanços de energia e de massa. As restrições de desigualdade foram definidas de acordo com os valores das variáveis que asseguram estabilidade ao processo. Em relação ao balanço de massa, que expressa o consumo de nitrogênio e produção de amônia, o modelo reacional em função das pressões parciais dos componentes da reação proposto por Temkin; Pyzhev (1940) e o modelo reacional em função das atividades dos componentes proposto por Dyson; Simon (1968) foram empregados individualmente. O fator de efetividade foi analisado no processo de otimização de modo a verificar o efeito do tamanho da partícula do catalisador na velocidade de reação. O comprimento do leito catalítico foi uma das variáveis enfatizadas nesta otimização devido ao elevado custo do reator.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A “Revisão da Literatura” é apresentada no Capítulo 2. O projeto e classificação do reator, a análise cinética da reação química, as determinações das equações que representam o retorno econômico anual e a conversão do processo, os modelos para o balanço de massa e energia e as variáveis utilizadas estão descritos para a resolução do problema de otimização.

No Capítulo 3, “Otimização do Reator *PBR-TVA-IDCR*”, estão apresentadas as formulações das funções objetivo, os conjuntos de restrições e as descrições dos modelos para otimização. A metodologia utilizada pelos principais trabalhos publicados na literatura para este tipo de processo também é apresentada.

A “Metodologia e Abordagem Matemática” utilizada para solucionar as restrições e otimizar as funções objetivo está descrita no Capítulo 4. Os métodos matemáticos estão equacionados e as etapas do algoritmo desenvolvido e implementado em ambiente *MATLAB* estão mostradas individualmente.

O Capítulo 5, “Resultados e Discussões”, apresenta os valores ótimos obtidos com o algoritmo desenvolvido, discussões e a comparação com os trabalhos mais relevantes publicados na literatura. Os resultados ótimos estão separados de acordo com a função objetivo e com o modelo reacional utilizados.

Por fim, no Capítulo 6, “Conclusões”, estão apresentadas as conclusões deste estudo e as contribuições atingidas para o setor industrial e acadêmico, além de sugestões para a sequência deste trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Amônia é considerada um dos principais compostos químicos produzidos no mundo. A maior parte de sua produção mundial é destinada ao setor agrário na fabricação de fertilizantes nitrogenados. Além disso, seu uso está presente nos setores automotivo, têxtil, de eletrônicos, de papel, plásticos, resinas, ração animal, saúde e cosméticos (BABU; ANGIRA, 2005; CARVALHO *et al.*, 2014).

No Brasil, a produção nacional dos insumos nitrogenados não é suficiente para atender ao mercado interno, fato este que acarreta importação de mais de 75 % dos fertilizantes utilizados na agropecuária nacional (FUP, 2019). Como resultado, no cenário mundial a modelagem e otimização dos processos para obtenção de amônia recebem considerável atenção dentre os processos industriais.

A síntese da amônia é realizada em reatores do tipo *PBR* com leito fixo e fluidizado, nos quais estão presentes os processos reacionais fotocatalíticos ou catalíticos. O processo reacional fotocatalítico foi inicialmente abordado por Yue *et al.* (1983) em um reator fluidizado do tipo gás-sólido de paredes paralelas com partículas de dióxido de titânio (TiO_2) suportado em alumina, submetido a uma irradiação ultravioleta de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 100 W, no qual a fluidização foi necessária em determinadas regiões do reator devido a extensiva segregação de sólidos. Neste processo foram realizadas a fotoclivagem da água e a fotorredução do nitrogênio para obtenção dos reagentes para a síntese da amônia. Entretanto, a conversão do processo não apresentou bons resultados e sem a radiação UV a síntese da amônia não foi verificada. Em relação aos processos reacionais catalíticos, a abordagem pode ser realizada com diferentes tipos de reatores, diferentes composições molares do gás de alimentação e diversas formas de trocas de energia entre as correntes no reator que permitam a integração energética do processo.

O processo catalítico chamado Haber-Bosch foi abordado nesta Dissertação, na qual amônia é obtida por meio de uma reação exotérmica reversível envolvendo gás nitrogênio, provido do ar atmosférico, e gás hidrogênio, derivado do gás natural, que ocorre a altas temperaturas e altas pressões. Os valores comuns obtidos para a conversão de nitrogênio deste processo estão compreendidos entre 23 a 25 % e a reação pode ser expressa pela Equação (1):



A análise microcinética foi realizada por Hinrichsen *et al.* (1996) para explorar a etapa determinante do processo reacional. O modelo cinético foi detalhado para a síntese de amônia com um reator do tipo *CSTR* (*Continuous Stirred Tank Reactor*) com catalisador de rutênio e céσιο suportado em óxido de magnésio (*Cs – Ru/MgO*) baseando-se no mecanismo cinético *LHHW* (*Lagmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson*). Embora não usar o catalisador de ferro comumente utilizado nos reatores dos processos atuais, este experimento teve por objetivo avaliar qual seria a etapa reacional determinante de modo a comprovar as considerações propostas por Temkin; Pyzhev (1940) e por Nielsen *et al.* (1964) durante a formulação do modelo da taxa de reação. O detalhamento da cinética envolvendo as etapas elementares sequenciais está apresentado nas Equações (2) a (7). O sítio ativo na superfície do catalisador (*) e a adsorção do componente químico (-) estão apresentados em cada etapa.

Etapa 01 (Etapa precursora):



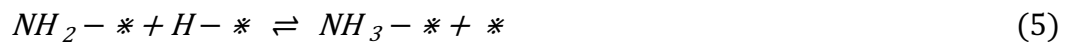
Etapa 02:



Etapa 03:



Etapa 04:



Etapa 05:



Etapa 06:



A dependência da velocidade específica da reação (k_i) foi correlacionada com a temperatura da reação por meio da Equação de *Arrhenius* apresentada pela Equação (8):

$$k_i(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (8)$$

em que o subscrito T é a temperatura da reação, A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases.

A partir do experimento realizado em regime permanente com pressão do sistema de 2,0 a 5,0 MPa, foi possível estabelecer os valores para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial de cada passo da reação elementar, conforme valores apresentados na Tabela 1 (HINRICHSEN *et al.*, 1996).

Tabela 1: Valores obtidos para o fator pré-exponencial e energia de ativação no experimento em regime permanente e transiente com catalisador do tipo $Cs - Ru/MgO$.

Etapa	Reação Direta		Reação Inversa	
	Fator Pré-Exponencial ($kPa.s$) ⁻¹	Energia de Ativação (kJ/mol)	Fator Pré-Exponencial ($kPa.s$) ⁻¹	Energia de Ativação (kJ/mol)
1	$5,6 \cdot 10^1$	33,0	$2,0 \cdot 10^{10}$	137,0
2	$6,0 \cdot 10^{13}$	86,5	$2,8 \cdot 10^{14}$	41,2
3	$4,7 \cdot 10^{13}$	60,4	$1,8 \cdot 10^{13}$	8,6
4	$3,3 \cdot 10^{13}$	17,2	$9,3 \cdot 10^{12}$	64,6
5	$5,9 \cdot 10^{13}$	83,7	$2,1 \cdot 10^6$	0,0
6	$5,5 \cdot 10^5$	0	$2,3 \cdot 10^{13}$	89,4

Fonte: Hinrichsen *et al.* (1996)

De acordo com os dados experimentais obtidos foi possível verificar que no processo de síntese de amônia com catalisador $Cs - Ru/MgO$ a etapa elementar determinante é a quimissorção dissociativa de N_2 apresentada na Equação (2) (Etapa 01). Esta conclusão é considerada na maioria dos trabalhos da literatura, porém os respectivos valores apresentados na Tabela 01 não são utilizados atualmente para os cálculos cinéticos devido o tipo específico do catalisador utilizado neste processo (NIELSEN *et al.* (1964); TEMKIN; PYZHEV, 1940).

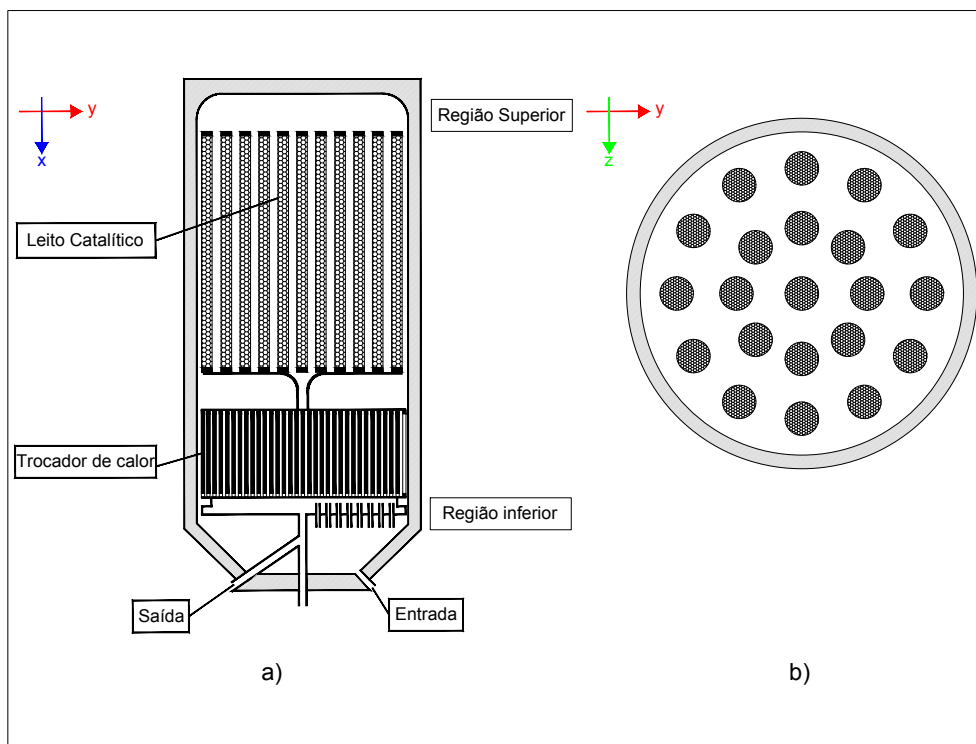
Em virtude da alta quantidade de energia liberada durante a reação química, a integração do processo Haber-Bosch a outros processos que necessitam de uma fonte de energia tem sido abordada recentemente por alguns autores. A produção simultânea de amônia com o solvente metiletilcetona (*MEK - Methyl Ethyl*

Ketone) foi abordada por Ghani; Iranshahi (2019), na qual a otimização realizada mostrou que a integração destes dois processos simultâneos, o de produção de amônia com o de produção de *MEK*, permitiu a redução dos custos operacionais, consumo de energia e emissão de gases.

2.1 CLASSIFICAÇÕES DOS REATORES DO PROCESSO HABER-BOSCH

O projeto do reator de leito fixo com catalisador de ferro utilizado no processo Haber-Bosch foi inicialmente abordado por Baddour *et al.* (1965) na categoria dos “processos auto térmicos” devido a ausência do emprego de utilidades. Desta maneira, o caminho percorrido pelo gás de alimentação através do reator foi esquematizado para reduzir o aumento da temperatura associada à reação exotérmica reversível do gás em reação. Este reator recebeu o nome de *TVA* (*Tennessee Valley Authority*) e está apresentado abaixo:

Figura 1: Reator *TVA* de leito fixo utilizado no processo Haber-Bosch. a) Visão bidimensional frontal. b) Visão bidimensional superior.



Fonte: Adaptado de Baddour *et al.* (1965).

O reator *TVA* é constituído por um leito fixo com catalisador de ferro integrado a um trocador de calor na parte inferior. No projeto deste reator, as principais

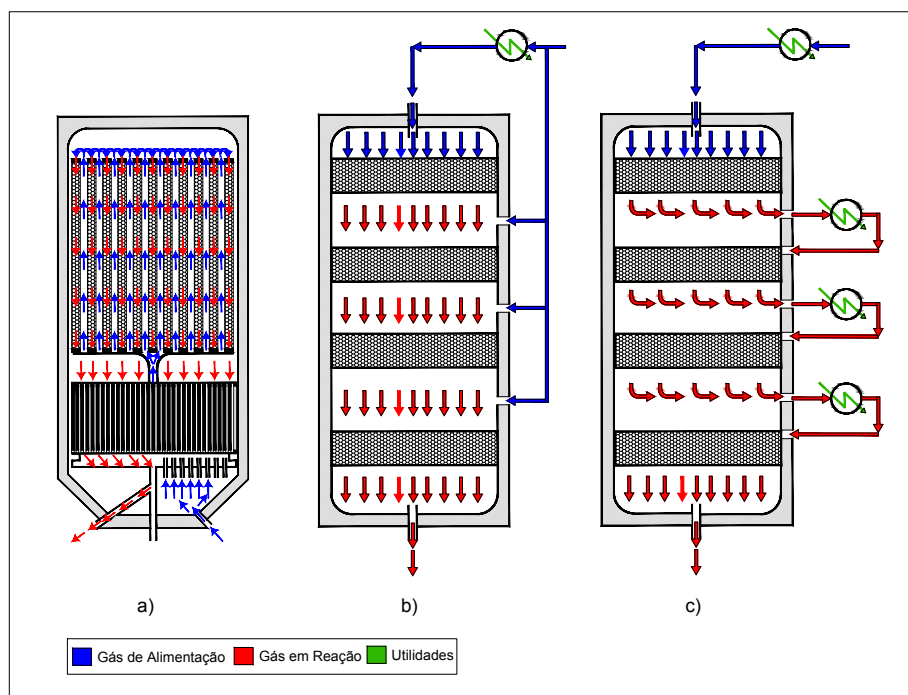
variáveis analisadas são a conversão, o volume do reator, a massa do catalisador, o comprimento do leito catalítico, a temperatura de entrada do gás de alimentação no leito, a temperatura de saída do gás em reação do leito, o fluxo total de reagentes e a quantidade de calor transferida.

Em relação à troca de calor dos reatores destinados à síntese de amônia, uma outra classificação foi proposta por Khademi; Sabbaghi (2017), na qual três tipos de reatores são apresentados de acordo com o método de resfriamento:

- a) **IDCR** (*Internal Direct Cooling Reactor*).
- b) **AQCR** (*Adiabatic Quench Cooling Reactor*).
- c) **AICR** (*Adiabatic Indirect Cooling Reactor*).

A diferença entre as três classificações propostas consiste, além da troca de calor, na divisão da corrente do gás de alimentação inserido no reator e no emprego de utilidades. O fluxo dos gases pode ser contracorrente ou concorrente, com ou sem divisão e o gás de alimentação pode ser inserido na região inferior ou superior do reator. Estes três reatores estão apresentados na Figura 2.

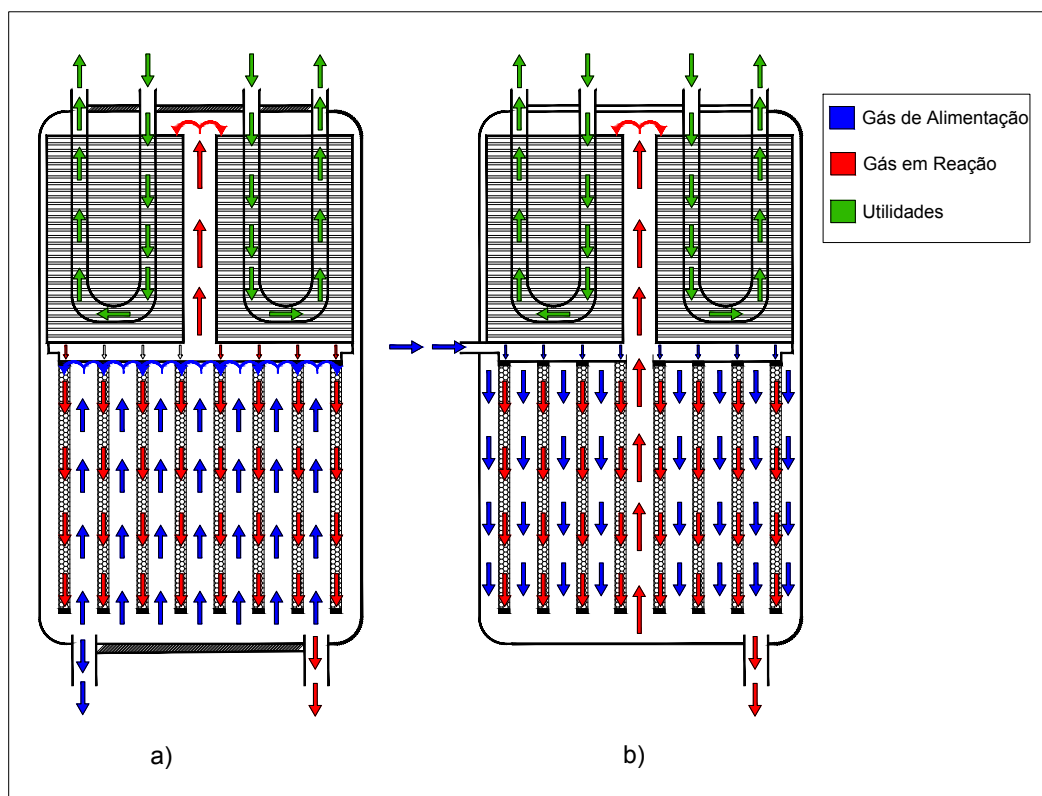
Figura 2: Tipos de reatores em função do tipo de troca de calor. a) *IDCR*, b) *AQCR* e c) *AICR*.



Fonte: Adaptado de Khademi ; Sabbaghi (2017).

Outros dois reatores semelhantes ao reator do tipo *IDCR* foram abordados por Pedernera *et al.* (1996), na intenção de avaliar o rendimento do processo com reatores com fluxo contracorrente e concorrente no leito catalítico. Os dois esquemas são apresentados na Figura 3, e os resultados obtidos apontaram que um aumento significativo na conversão poderia ser possível se a máxima temperatura no interior dos tubos fosse mantida em valores menores em virtude da reação ser exotérmica.

Figura 3: Reatores para síntese de amônia. a) Fluxo contracorrente. b) Fluxo concorrente.



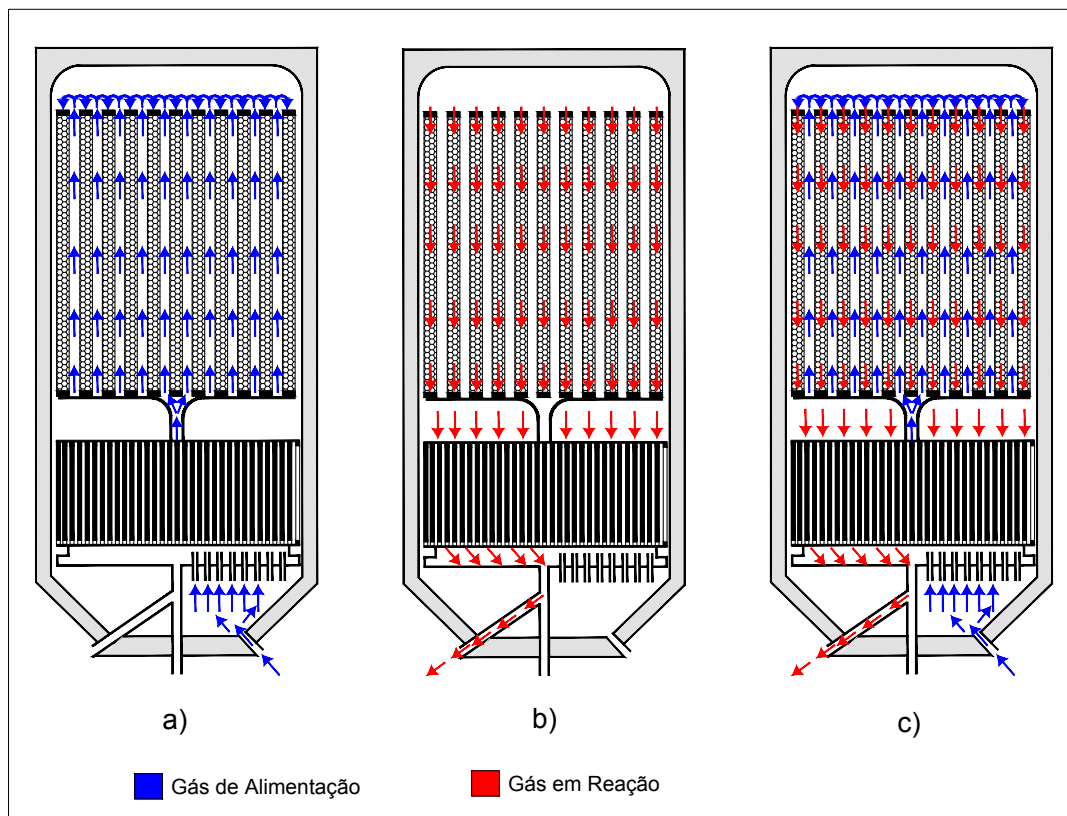
Fonte: Adaptado de Pedernera *et al.* (1996).

Nesta Dissertação, o reator para síntese de amônia com leito fixo com catalisador de ferro utilizado no processo Haber-Bosch foi o classificado como *PBR-TVA-IDCR* devido seu projeto, fluxo contracorrente dos gases e por apresentar um trocador de calor na região inferior que opera em regime permanente sem o uso de utilidades conforme classificado na literatura.

2.2 DESCRIÇÃO FLUIDODINÂMICA DO REATOR *PBR-TVA-IDCR*

A descrição fluidodinâmica dos gases no reator é apresentada esquematicamente na Figura 4, na qual os fluxos no leito catalítico e no trocador de calor são arranjados em contracorrente, de modo a reduzir o aumento da temperatura associada à reação altamente exotérmica. Desta maneira, trocas eficientes de energia são asseguradas para a obtenção de boas conversões no processo.

Figura 4: Análise fluidodinâmica do reator *PBR-TVA-IDCR*. a) Trajetória do gás de alimentação. b) Trajetória do gás em reação. c) Processo em regime permanente.



Fonte: Adaptado de Khademi; Sabbaghi (2017).

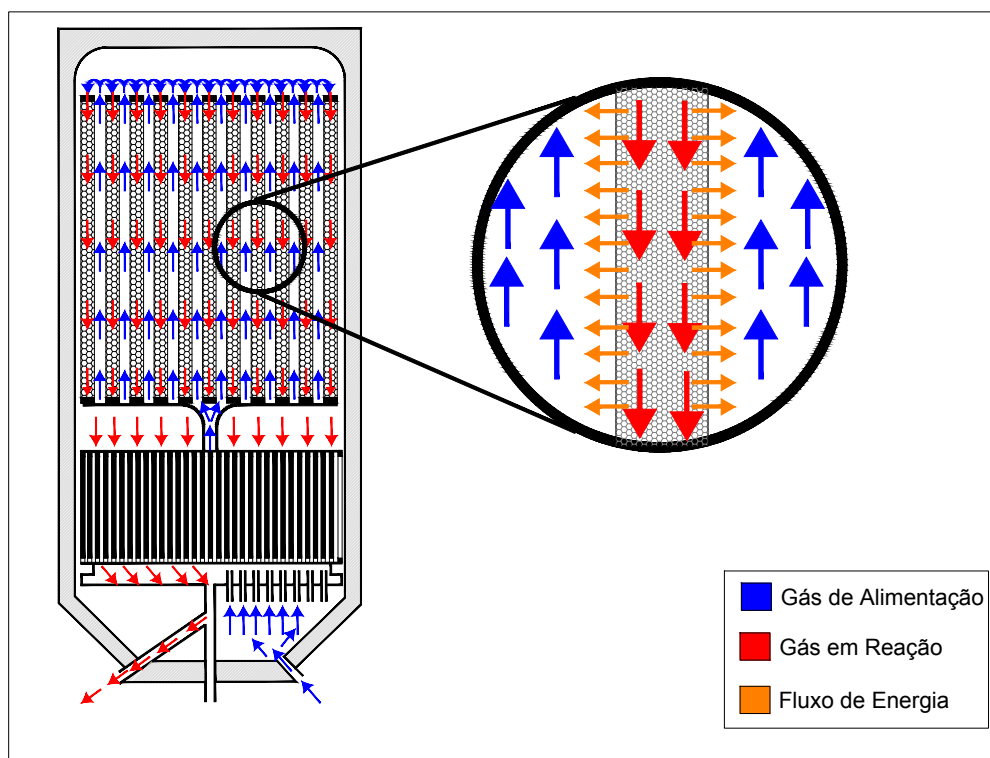
A composição molar do gás de alimentação corresponde a 21,75 % de gás nitrogênio, 65,25 % de gás hidrogênio, 5 % de amônia, 4 % de metano e 4 % de argônio (CARVALHO *et al.*, 2014). Ao entrar pela parte inferior do reator, o gás de alimentação passa através de um trocador de calor e segue por tubos, sem catalisador, para a região superior, como pode ser visto na Figura 4a. Então, a direção do fluxo é invertida e o gás flui através dos tubos com catalisador, onde a reação reversível exotérmica ocorre. Após, o gás em reação sai do leito catalítico e passa pelo mesmo trocador de calor inicial e deixa o reator como mostrado na Figura 4b. Tanto no processo em regime transiente como no regime permanente, representado

na Figura 4c, este fluxo contracorrente permite a troca de energia entre os gases, não requerendo o emprego de utilidades.

2.3 BALANÇO DE ENERGIA

Os modelos dos balanços de energia, para o gás de alimentação e para o gás em reação, e do balanço de massa, para o gás em reação, foram desenvolvidos a partir do projeto do reator abaixo que mostra os fluxos de massa e de energia:

Figura 5: Fluxos de massa e de energia para o reator *PBR-TVA-IDCR*.



Fonte: Adaptado de Khademi; Sabbaghi (2017).

Os modelos foram expressos por Equações Diferenciais Ordinárias (*EDO*) não lineares acopladas, com as seguintes considerações:

- A expressão da taxa de reação, modelada com as pressões parciais ou com as atividades dos componentes, é válida.
- A transferência de calor e massa longitudinal pode ser ignorada.
- A temperatura do gás na zona catalítica é a mesma temperatura da partícula do catalisador.

- A capacidade calorífica do gás, dentro e fora dos tubos com catalisador, é constante.
- A atividade do catalisador é uniforme ao longo do reator e igual a 1.
- A queda de pressão pode ser desprezada quando comparada com a pressão total do sistema.

De acordo com Baddour *et al.* (1965), o modelo que representa o balanço de energia para o gás de alimentação que percorre o leito catalítico no interior dos tubos sem catalisador, sem processo reacional, pode ser representado pela Equação (9):

$$\frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}}(T_G - T_F) \quad (9)$$

em que T_F é a temperatura do gás de alimentação, T_G é a temperatura do gás em reação, x é o comprimento do leito catalítico, U é o coeficiente global de transferência de calor, W é a vazão mássica total, S_1 é a área de troca térmica por unidade de comprimento do reator e C_{PF} é a capacidade calorífica do gás de alimentação.

O modelo que representa o balanço de energia para o gás em reação, que escoar da região superior para a inferior do leito catalítico no interior dos tubos com catalisador, é dado pela Equação (10). O calor liberado pela reação é função da taxa de produção de amônia e está representado pelo segundo termo do lado direito da igualdade nesta equação.

$$\frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}}(T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}}(-R_{N_2}) \quad (10)$$

em que S_2 é a área transversal dos tubos com catalisador e C_{PG} é a capacidade calorífica do gás em reação, R_{N_2} é a taxa de consumo de nitrogênio e ΔH é o calor da reação.

2.4 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa consiste em definir os perfis mássicos ao longo do reator. A taxa de consumo de nitrogênio correlacionada estequiometricamente com a taxa de produção de amônia é dada por:

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = R_{N_2} = -\frac{R_{NH_3}}{2} \quad (11)$$

Por se tratar de uma reação heterogênea e reversível, o modelo da taxa de reação pode ser definido em função da velocidade específica de reação, das concentrações, da temperatura do gás, das pressões parciais dos componentes, da pressão do sistema, das atividades dos componentes e do tipo de catalisador. Muitos trabalhos têm buscado encontrar o melhor modelo matemático da taxa de reação que possa ser aplicado para correlacionar dados experimentais com baixos desvios. Entretanto, a complexidade de alguns modelos existentes torna-os inviáveis devido ao elevado tempo e volume de cálculo.

Neste trabalho dois modelos da taxa de reação foram definidos, em função das pressões parciais dos componentes e em função das atividades dos componentes com avaliação do tamanho da partícula do catalisador, e serão descritos a seguir.

2.4.1 Modelo I: Taxa de reação em função das pressões parciais dos componentes

A taxa de consumo de nitrogênio em função das pressões parciais do gás nitrogênio, gás hidrogênio e amônia é expressa pelo modelo proposto por Temkin; Pyzhev (1940), apresentado pela Equação (12). Devido à sua menor complexidade em relação aos demais, é largamente utilizado para correlacionar dados experimentais. Este modelo parte do pressuposto que a etapa determinante da reação de síntese de amônia é a quimissorção dissociativa do nitrogênio nos sítios ativos do catalisador de ferro. Além disso, considera-se que a principal espécie na superfície do catalisador são os átomos de nitrogênio e o montante adsorvido na superfície do catalisador é determinado pelo equilíbrio entre o hidrogênio e a amônia presentes no gás. Entretanto, algumas características do processo não são levadas em consideração, como o tamanho da partícula do catalisador, o desvio da idealidade apresentado pelo gás e o comportamento atrativo ou repulsivo das moléculas do gás em reação (NIELSEN *et al.* (1964)).

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = -f \left[K_1 P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^\beta \right] \quad (12)$$

A fugacidade f é considerada constante em todo o processo. As pressões parciais dos componentes p_{N_2} , p_{H_2} e p_{NH_3} e as variáveis K_1 e K_2 são definidas pelas seguintes Equações:

$$K_1 = 1,78954 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-20.800}{RT_G}\right) \quad (13)$$

$$K_2 = 2,5714 \cdot 10^{16} \exp\left(\frac{47.400}{RT_G}\right) \quad (14)$$

$$p_{N_2} = \frac{286N_{N_2}}{2,598N_{N_2}^0 + 2N_{N_2}} \quad (15)$$

$$p_{H_2} = 3p_{N_2} \quad (16)$$

$$p_{NH_3} = \frac{286(2,23N_{N_2}^0 - 2N_{N_2})}{2,598N_{N_2}^0 + 2N_{N_2}} \quad (17)$$

em que as notações T_F^0 , T_G^0 e $N_{N_2}^0$ representam os valores iniciais das variáveis na região superior do leito catalítico ($x = 0 \text{ m}$), usados como condições de contorno para a solução do sistema de EDO's. Seus respectivos valores estão apresentados abaixo:

$$T_F^0 = 694 \text{ K}, \quad T_G^0 = 694 \text{ K}, \quad N_{N_2}^0 = 701,2 \text{ kmol/h.m}^2 \quad (18)$$

O ajuste dos parâmetros empíricos α e β foi realizado por Nielsen *et al.* (1964) com a utilização de um reator de leito fixo com catalisador de ferro. Desta maneira, ambos os parâmetros empíricos assumiram o valor de 0,5 e para obtenção de resultados confiáveis o modelo deve ser aplicado a processos conduzidos com pressão em torno de 200 *atm*.

2.4.2 Modelo II: Taxa de reação em função das atividades dos componentes

A taxa de consumo de nitrogênio em função das atividades do gás nitrogênio, gás hidrogênio e amônia é expressa pelo modelo proposto por Dyson; Simon (1968) e apresentado na Equação (19), por meio da modificação do modelo de Temkin; Pyzhev (1940). Embora apresente maior complexidade para resolução e implementação, este modelo permite a avaliação da influência do tamanho da partícula do catalisador na velocidade de reação e do comportamento atrativo e repulsivo das moléculas do gás. Além disso, uma melhor correlação com dados experimentais com baixo desvio é apresentada por este modelo.

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = -k \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\zeta - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\zeta} \right] \quad (19)$$

A taxa de consumo de nitrogênio pode ser correlacionada estequiometricamente com a taxa de produção de amônia por meio da Equação (11), resultando na Equação (20):

$$\frac{dN_{NH_3}}{dx} = 2 k \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\zeta - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\zeta} \right] \quad (20)$$

em que a_{N_2} , a_{H_2} e a_{NH_3} representam as atividades dos componentes.

De acordo com Dyson; Simon (1968) o parâmetro empírico ζ foi correlacionado com os dados experimentais obtidos por Nielsen *et al.* (1964), o qual assumiu o valor de 0,5. Além disso, por meio de uma regressão a partir dos dados experimentais, o fator pré-exponencial e a velocidade específica da reação podem ser expressos como:

$$k = 8,849 \cdot 10^{14} e^{-\frac{40,765}{RT}} \quad (21)$$

O modelo que define a constante de equilíbrio da reação (K_a) foi proposto por Gillespie; Beattie (1930) por meio da análise de dados experimentais e está apresentado a seguir:

$$\begin{aligned} \log_{10} K_a = & -2,691122 \log_{10} T - 5,519265 \cdot 10^{-5} T \\ & + 1,848863 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899 \end{aligned} \quad (22)$$

Por definição, cada componente (i) da mistura gasosa pode ter sua atividade definida por:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad (23)$$

em que f_i representa a fugacidade do componente (i) e f_i^* representa a fugacidade do componente (i) no seu estado padrão. Neste caso, se for determinada f_i^* igual a fugacidade do componente puro i a 1 atm, a Equação (23) pode ser representada por:

$$a_i = f_i = X_i f_i^0 \quad (24)$$

em que X_i e f_i^0 são, respectivamente, a fração molar e a fugacidade do componente i na pressão e na temperatura do sistema. Desta maneira, f_i^0 pode ser escrita sob a seguinte forma:

$$f_i^0 = \gamma_i P \quad (25)$$

em que P corresponde à pressão do sistema e γ_i ao coeficiente de atividade do componente. Com esta abordagem, o modelo da taxa de reação pode ser simplificado e representado pela seguinte equação:

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = 8,849 \cdot 10^{14} e^{-\frac{40,765}{RT}} \left[K_a^2 X_{N_2} \gamma_{N_2} P \left(\frac{X_{H_2}^3 \gamma_{H_2}^3 P^3}{X_{NH_3}^2 \gamma_{NH_3}^2 P^2} \right)^{0,5} - \left(\frac{X_{NH_3}^2 \gamma_{NH_3}^2 P^2}{X_{H_2}^3 \gamma_{H_2}^3 P^3} \right)^{0,5} \right] \quad (26)$$

O coeficiente de atividade γ_i representa as forças intermoleculares do componente (i) na mistura. Se o valor calculado para γ_i for unitário, isto indicará que as forças intermoleculares atrativas e repulsivas possuem o mesmo valor, equivalente ao comportamento dos gases ideais. Se o valor calculado para γ_i for maior que 1, as forças intermoleculares repulsivas serão dominantes no sistema. Se o valor calculado para γ_i for menor que 1, as forças intermoleculares atrativas serão dominantes no sistema. O coeficiente de atividade γ_i para cada componente pode ser definido em função da temperatura e da pressão do sistema, conforme apresentados no trabalho de Dyson; Simon (1968) :

$$\begin{aligned} \gamma_{N_2} = & 0,93431737 + 0,3101804 \cdot 10^{-3} T + 0,295896 \cdot 10^{-3} P \\ & - 0,2707279 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,4775207 \cdot 10^{-6} P^2 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\gamma_{H_2} = \exp \left\{ \begin{aligned} & e^{(-3,8401T^{0,125} + 0,541)} P - e^{(-0,1263T^{0,5} - 15,980)} P^2 \\ & + 300 e^{(-0,011901T - 5,941)} \left(e^{\frac{P}{300}} - 1 \right) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{NH_3} = & 0,1438996 + 0,2028538 \cdot 10^{-2} T - 0,4487672 \cdot 10^{-3} P \\ & - 0,1142945 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,2761216 \cdot 10^{-6} P^2 \end{aligned} \quad (29)$$

Para a determinação das frações molares dos componentes (X_i), foi necessário avaliar o fluxo molar total (N^0), o fluxo molar do reagente i (N_i^0) e a conversão de nitrogênio apresentada no processo (η). Neste caso, a fração molar de cada componente pode ser expressa como:

$$X_{N_2} = \frac{N_{N_2}^0(1-\eta)}{N^0 - 2N_{N_2}^0\eta} \quad (30)$$

$$X_{H_2} = \frac{N_{H_2}^0 - 3N_{N_2}^0\eta}{N^0 - 2N_{N_2}^0\eta} \quad (31)$$

$$X_{NH_3} = \frac{2N_{N_2}^0\eta}{N^0 - 2N_{N_2}^0\eta} \quad (32)$$

A boa correlação com os dados experimentais apresentada por este modelo em processos conduzidos a pressões de 150 a 300 *atm* justifica o seu uso. Entretanto, a velocidade da reação pode sofrer influência do tamanho da partícula do catalisador. Neste caso, a resistência difusiva do gás na estrutura porosa do catalisador e a variação das diferentes velocidades de reação apresentadas pelo gás na superfície externa e no interior do catalisador devem ser avaliadas por meio do fator de efetividade (ξ), representado esquematicamente por:

$$\xi = \frac{\text{velocidade real da reação}}{\text{velocidade da reação na superfície do catalisador}} \quad (33)$$

De acordo com Dyson; Simon (1968), nos reatores com partículas do catalisador de comprimento de até 5,9 *mm*, não é necessário avaliar a resistência difusiva do gás assim como a diferença na velocidade de reação na superfície e no interior do catalisador. Contudo, para reatores com partículas do catalisador de comprimentos de 6 a 10 *mm*, esta resistência difusiva apresentada pelo gás deve ser realizada por meio da Equação abaixo:

$$\xi = b_0 + b_1 T + b_2 \eta + b_3 T^2 + b_4 \eta^2 + b_5 T^3 + b_6 \eta^3 \quad (34)$$

em que T é a temperatura no fluido, η é a conversão de nitrogênio e b_i são coeficientes definidos em função da pressão do sistema. Para o processo conduzido a 200 *atm*, os coeficientes b_i podem ser obtidos por correlação linear dos valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes para o cálculo do fator de efetividade.

Constante	Pressão (atm)		
	150	225	300
b_0	-17,539096	-8,2125534	-4,6757259
b_1	0,07697849	0,03774149	0,02354872
b_2	6,900548	6,190112	4,687353
b_3	$-1,082790 \cdot 10^{-4}$	$-5,354571 \cdot 10^{-5}$	$-3,463308 \cdot 10^{-5}$
b_4	-26,42469	-20,86963	-11,28031
b_5	$4,927648 \cdot 10^{-8}$	$2,379142 \cdot 10^{-8}$	$1,540881 \cdot 10^{-8}$
b_6	38,93727	27,88403	10,46627

Fonte: Dyson; Simon(1968)

Por meio desta abordagem, o modelo da taxa de reação em função das atividades dos componentes pode ser expresso como:

$$\frac{dN_{N_2}}{dx} = -8,849 \cdot 10^{14} e^{-\frac{40.765}{RT}} \left[K_a^2 X_{N_2} \gamma_{N_2} P \left(\frac{X_{H_2}^3 \gamma_{H_2}^3 P^3}{X_{NH_3}^2 \gamma_{NH_3}^2 P^2} \right)^{0,5} - \left(\frac{X_{NH_3}^2 \gamma_{NH_3}^2 P^2}{X_{H_2}^3 \gamma_{H_2}^3 P^3} \right)^{0,5} \right] \xi \quad (35)$$

Os respectivos modelos da taxa de reação apresentados, em função das pressões parciais e em função das atividades dos componentes, são utilizados individualmente para expressar o consumo de nitrogênio e produção de amônia. Entretanto, o fator de efetividade somente foi integrado ao modelo em função das atividades dos componentes para seguir a mesma abordagem apresentada na literatura e validar os dados obtidos.

3. OTIMIZAÇÃO DO REATOR PBR-TVA-IDCR

A otimização é uma ferramenta da engenharia que permite o alcance de uma melhor performance e eficiência de um processo por meio da determinação de valores ótimos de um conjunto específico de parâmetros do processo ou do projeto mantendo os demais parâmetros, especificações e variáveis, dentro de um limite determinado. A otimização do processo envolve a minimização ou maximização de uma função objetivo com suas restrições, como por exemplo a maximização do retorno econômico baseado em alguns parâmetros do processo; a minimização do custo de capital; a minimização do consumo de energia do processo; e a determinação dos valores ótimos das variáveis de processo como o fluxo, a temperatura, a pressão, o volume do reator e a massa do catalisador (AKPA; RAPHAEL, 2014).

O problema de otimização da síntese da amônia pelo processo Haber-Bosch foi estudado por muitos trabalhos na literatura. O primeiro perfil de temperatura ao longo do leito catalítico e a determinação das condições de operação que asseguram estabilidade ao processo foram obtidos por Baddour *et al.* (1965), considerando o modelo unidimensional de transferência de calor e massa e negligenciando os gradientes de temperatura e concentração radial. Por meio deste estudo, as variáveis como velocidade espacial, fração molar dos componentes, pressão do sistema e volume do reator, foram avaliadas em um intervalo específico para a determinação dos valores ótimos. Além disso, a temperatura de entrada da corrente do gás de alimentação no leito catalítico foi comparada com a máxima temperatura atingida no interior dos tubos de modo a verificar a estabilidade do processo. Porém, o retorno econômico anual do processo não foi estimado. Em seguida, uma abordagem similar do perfil de temperatura ao longo do leito catalítico foi realizada por Murase *et al.* (1970) com o uso do Princípio Máximo de Pontryagin. O retorno econômico anual do processo foi proposto como a função objetivo do problema de otimização. Entretanto, este desenvolvimento inicial não foi adequado devido a dimensionalização inconsistente das variáveis realizada nesta função. A formulação da função objetivo foi redefinida por Edgar *et al.* (2001) e, para determinação da temperatura ótima do gás na região superior do reator, estes autores utilizaram o Método do Gradiente Generalizado Reduzido (*GRG - Generalized Reduced-Gradient*), para encontrar o valor ótimo de 694 K. Este valor é similar ao encontrado por Baddour *et al.* (1965) e é usado como condição de contorno para a

solução dos perfis de temperatura de ambos os gases, mas os demais valores ótimos encontrados para as variáveis não são considerados devido o valor do custo com amônia no gás de alimentação não estar contido no modelo que representa a função objetivo.

A formulação da função objetivo que representa o retorno econômico do processo atualmente utilizada pela maioria dos autores foi desenvolvida por Upreti; Deb (1997) e está baseada na diferença entre o valor do gás produto e do gás de alimentação menos um determinado fator de amortização do custo de capital. Nesta abordagem, foi utilizado o reator do tipo *PBR-TVA-IDCR* com catalisador de ferro, no qual o gás de alimentação é empregado como própria fonte de energia sem considerar os custos operacionais do processo Haber-Bosch. Um Algoritmo Genético (*GA - Genetic Algorithm*) em combinação com a sub-rotina numérica *NAG* foi usado por estes autores para determinar os valores ótimos para as variáveis e para a função objetivo. Posteriormente, melhores resultados ótimos com menores tempos de convergência com as mesmas restrições e função objetivo foram apresentados por Babu; Angira (2005) com o uso do método Evolução Diferencial (*DE - Differential Evolution*), por Yusup *et al.* (2006) utilizando o *Shooting Method* implementado em *MATLAB* e por Carvalho *et al.* (2014) usando a Função Barreira Extrema.

O problema com a inflação no preço do gás de alimentação utilizado para síntese de amônia e a definição do modelo da taxa de reação são abordados por alguns trabalhos atuais. Devido a função objetivo representar o retorno econômico do processo e ser definida em função do valor do gás averiguado na década de 1990, os valores ótimos encontrados pela maioria dos autores na literatura podem não representar o lucro real do processo industrial, mas demonstram a eficácia da metodologia utilizada. Além disso, um elevado custo operacional está presente no processo Haber-Bosch devido operar em elevadas pressões, fato este não avaliado nesta função objetivo desenvolvida. Para contornar este problema, a conversão do nitrogênio é considerada como função objetivo por alguns trabalhos (AKPA; RAPHAEL, 2014; JORQUEIRA *et al.*, 2018; KHADEMI; SABBAGHI, 2017).

Nesta dissertação o problema de otimização foi estabelecido de acordo com duas funções objetivo, o retorno econômico do processo e a conversão de nitrogênio, e o balanço de massa foi expresso de acordo com os dois modelos da taxa

de reação abordados no capítulo anterior. As funções objetivo, restrições e modelos de otimização definidos no presente trabalho serão apresentados a seguir.

3.1 FUNÇÃO OBJETIVO I

A primeira função objetivo foi definida como o retorno econômico anual do processo. O desenvolvimento inicial foi realizado por Murase *et al.* (1970) e está apresentado na Equação (36). O valor a ser maximizado está baseado na diferença entre o valor do gás de alimentação e do gás produzido menos um determinado fator de amortização do custo de capital sem considerar os custos operacionais do processo Haber-Bosch.

$$F = \frac{V_1 - V_2 - C_R}{N} \quad (36)$$

em que:

- F é o retorno econômico anual do processo (ou lucro anual do processo).
- V_1 é o valor do gás produto, que é função da composição molar.
- V_2 é o valor do gás de alimentação, que é função da temperatura do sistema.
- C_R é o custo anual do reator, que é função do comprimento do leito catalítico.
- N é a constante de normalização.

A dimensionalização correta desta função objetivo foi proposta por Upreti; Deb (1997), e é dada como:

$$F(x, N_{N_2}, T_F, T_G) = 1,33563 \cdot 10^7 - 1,70843 \cdot 10^4 N_{N_2} + 704,09(T_G - T_0) - 699,27(T_F - T_0) - \sqrt{3,45663 \cdot 10^7 + 1,98365 \cdot 10^9 x} \quad (37)$$

Neste caso, a função objetivo depende de quatro variáveis contínuas x , N_{N_2} , T_F e T_G , que são encontradas a partir dos balanços de massa e de energia, e devem satisfazer as condições de contorno (18) equivalentes às condições na região superior do reator. O primeiro termo desta Equação representa um custo fixo de capital e os demais termos são expressos em função dos valores das variáveis ao final do leito catalítico. Desta maneira, a função pode ser interpretada como

unidimensional, assumindo um valor a cada posição no comprimento do leito catalítico.

3.2 FUNÇÃO OBJETIVO II

A conversão de nitrogênio foi definida como a segunda função objetivo que, quando correlacionada estequiometricamente pela Equação (1), equivale à produção de amônia. O modelo da conversão química está apresentado abaixo:

$$\eta(x) = \frac{N_2^0 - N_2}{N_2^0} \quad (38)$$

O valor considerado para N_2^0 é o presente no gás de alimentação e não possui variação até atingir a região superior do reator pois flui através dos tubos sem catalisador.

3.3 RESTRIÇÕES DE IGUALDADE

O primeiro conjunto das restrições de igualdade compreende o balanço de energia para o gás de alimentação, dado pela Equação (9), o balanço de energia para o gás em reação, dado pela Equação (10) e o balanço de massa expresso pelo modelo da taxa de reação em função das pressões parciais, dado pela Equação (12), e está representado abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}} (T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}} (T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}} (-R_{N_2}) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -f \left[K_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3} \right)^\beta \right] \end{array} \right. \quad (39)$$

O segundo conjunto de restrições de igualdade é semelhante ao conjunto anterior, entretanto, o balanço de massa é expressado em função das atividades dos componentes, como pode ser visto a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}}(T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}}(T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}}(-R_{N_2}) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -k \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\zeta - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\zeta} \right] \xi \end{array} \right. \quad (40)$$

3.4 RESTRIÇÕES DE DESIGUALDADE

As seguintes restrições de desigualdade em relação ao perfil térmico e mássico são impostas ao longo do leito catalítico:

$$0 < x \leq 10, \quad 400 \leq T_F \leq 800, \quad 0 \leq N_{N_2} \leq 3.220 \quad (41)$$

De acordo com Baddour *et al.* (1965), as restrições impostas para x e T_F asseguram estabilidade ao processo quando submetido a pequenas perturbações, e o intervalo imposto para N_{N_2} corresponde à valores comuns do processo Haber-Bosch. Além disso, no ambiente industrial o intervalo imposto à T_F é definido em função das características das correntes fria e quente do trocador de calor integrado ao final do leito catalítico (Figura 01) que correspondem respectivamente ao gás de alimentação e ao gás em reação.

3.5 MODELOS PARA OTIMIZAÇÃO

A otimização foi realizada individualmente para os quatros casos definidos a seguir:

Caso 1

$$F_1(x, N_{N_2}, T_F, T_G) = 1,33563 \cdot 10^7 - 1,70843 \cdot 10^4 N_{N_2} + 704,09(T_G - T_0) - 699,27(T_F - T_0) - \sqrt{3,45663 \cdot 10^7 + 1,98365 \cdot 10^9 x}$$

$$\text{s.a } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}} (T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}} (T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}} \left(-\frac{dN_{N_2}}{dx} \right) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -f \left[K_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^3} \right)^\beta \right] \\ 0 < x \leq 10, \quad 400 \leq T_F \leq 800, \quad 0 \leq N_{N_2} \leq 3.220 \end{array} \right. \quad (42)$$

Caso 2

$$F_2(x) = \eta_2(x) = \frac{N_2^0 - N_2}{N_2^0}$$

$$\text{s.a } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}} (T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}} (T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}} \left(-\frac{dN_{N_2}}{dx} \right) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -f \left[K_1 p_{N_2} \left(\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}} \right)^\alpha - K_2 \left(\frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^3} \right)^\beta \right] \\ 0 < x \leq 10, \quad 400 \leq T_F \leq 800, \quad 0 \leq N_{N_2} \leq 3.220 \end{array} \right. \quad (43)$$

Caso 3

$$F_3(x, N_{N_2}, T_F, T_G) = 1,33563 \cdot 10^7 - 1,70843 \cdot 10^4 N_{N_2} + 704,09(T_G - T_0) - 699,27(T_F - T_0) - \sqrt{3,45663 \cdot 10^7 + 1,98365 \cdot 10^9 x}$$

$$\text{s.a } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}} (T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}} (T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}} \left(-\frac{dN_{N_2}}{dx} \right) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -k \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\zeta - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\zeta} \right] \xi \\ 0 < x \leq 10, \quad 400 \leq T_F \leq 800, \quad 0 \leq N_{N_2} \leq 3.220 \end{array} \right. \quad (44)$$

Caso 4

$$F_4(x) = \eta(x) = \frac{N_2^0 - N_2}{N_2^0}$$

$$\text{s.a } \left\{ \begin{array}{l} \frac{dT_F}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PF}} (T_G - T_F) \\ \frac{dT_G}{dx} = -\frac{US_1}{WC_{PG}} (T_G - T_F) + \frac{(-\Delta H) S_2}{WC_{PG}} \left(-\frac{dN_{N_2}}{dx} \right) \\ \frac{dN_{N_2}}{dx} = -k \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\zeta - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\zeta} \right] \xi \\ 0 < x \leq 10, \quad 400 \leq T_F \leq 800, \quad 0 \leq N_{N_2} \leq 3.220 \end{array} \right. \quad (45)$$

Nos casos 3 e 4, foram avaliados reatores com tamanho da partícula do catalisador nas faixas de comprimentos de 1 a 5,9 mm e de 6 a 10 mm, por meio do fator de efetividade (Equação (34)). Os parâmetros usados nos modelos estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores dos parâmetros usados nos modelos de otimização.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
C_{PF}	0,707	<i>kcal/kg·K</i>
C_{PG}	0,719	<i>kcal/kg·K</i>
f	1,0	
ΔH	-26.000	<i>kcal/kmol_{N2}</i>
R	1,987	<i>kcal/kmol·K</i>
S_1	10	<i>m</i>
S_2	0.78	<i>m²</i>
T_F^0	694	<i>K</i>
T_G^0	694	<i>K</i>
$N_{N_2}^0$	701,2	<i>kmol_{N2}/h·m²</i>
U	500	<i>kcal/h.m²·K</i>
W	26.400	<i>kg/h</i>
P	200	<i>atm</i>

Fonte: CARVALHO *et al.* (2014).

4. METODOLOGIA E ABORDAGEM MATEMÁTICA

Os Métodos de Runge-Kutta de segunda, terceira e quarta ordem foram adotados para solucionar o sistema de EDO's acopladas. O Método da Função Barreira Extrema foi empregado para otimizar da função objetivo. Em seguida, foram utilizados os Métodos da Interpolação Parabólica e da Busca da Razão Áurea, que constituíram os Métodos de Busca Direta para determinar os valores ótimos das funções objetivo. Em todos os casos foi considerado um processo de otimização mono-objetivo e o algoritmo desenvolvido foi implementado em ambiente *MATLAB* com o uso de um processador 1,8 GHz Intel Core i5 no sistema operacional *Mac OS*.

4.1 FUNÇÃO BARREIRA EXTREMA

A maioria dos processos industriais pode ser representada por funções univariáveis e multivariáveis. Nas situações em que os valores da função ou das restrições do processo são obtidos a partir de dados experimentais, quando os problemas possuem expressões analíticas complexas, quando a determinação dos valores da função é lenta ou quando os valores da função objetivo apresentam ruídos, é comum que estas funções apresentem não suavidade, não linearidade, não continuidade, não convexidade e diversos mínimos e máximos locais. Nestas situações, o uso de métodos baseados em derivadas pode ser ineficiente para a otimização do problema (CORREIA *et al.*, 2010; MESTRE *et al.*, 2010).

Para estes casos, o uso dos Métodos de Barreira combinado aos Métodos de Busca Direta fornece uma boa solução, pois avançam em direção ao ótimo baseando-se na comparação de valores da função objetivo em vários pontos. Esta metodologia pode ser usada quando os problemas a serem otimizados apresentam alta demanda de cálculo e/ou descontinuidades nas funções.

De forma geral, os problemas de otimização podem ser representados da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} & \max \quad F(x) \\ & \text{s.a} \quad \begin{cases} h(x) = 0 \\ l \leq x \leq u, \end{cases} \end{aligned} \quad (46)$$

em que:

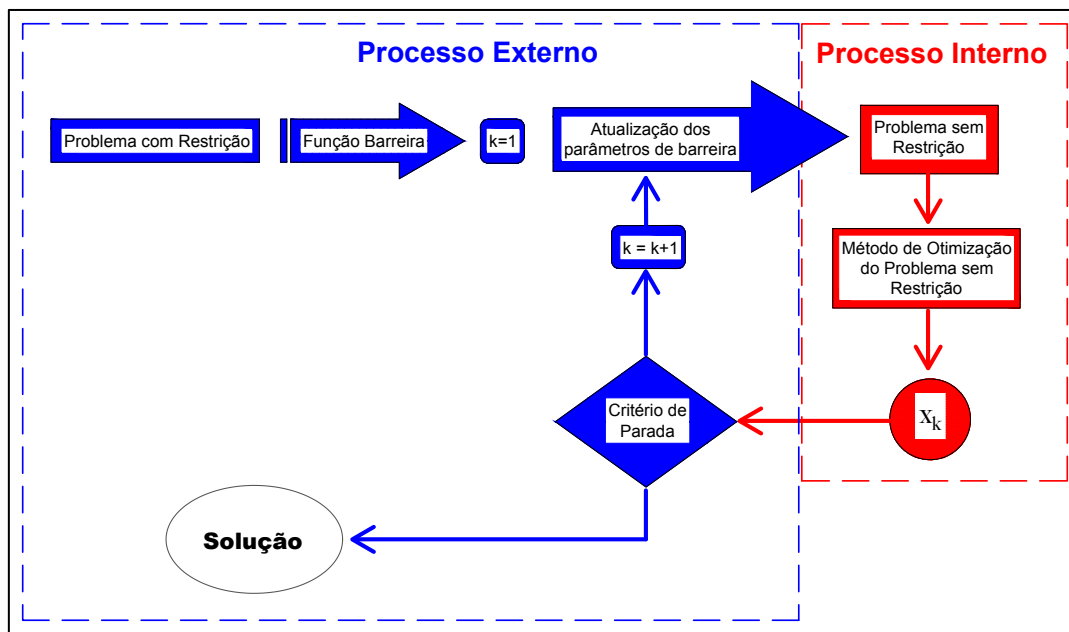
- $F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ é a função objetivo.
- h é o vetor das restrições de igualdade.
- l e u ($l < u$) são os vetores das restrições de desigualdades.

De acordo com Correia *et al.* (2010), os Métodos de Barreira, aplicados nos problemas de otimização (46), são descritos por dois processos apresentados abaixo e representados pela Figura 6:

a) Processo Externo: em que uma sucessão de problemas de otimização sem restrição é criada;

b) Processo Interno: em que o problema de otimização sem restrição é solucionado.

Figura 6: Processos do Método da Função Barreira



Fonte: Adaptado de Correia *et al.* (2010).

De início, no processo externo uma nova função objetivo sem as restrições iniciais, Φ_k , é gerada usando informações da função objetivo inicial $F(x)$. Posteriormente é criado um problema de otimização dependente do parâmetro positivo, r_k , cujas soluções, $x^*(r_k)$, convergem à solução do problema inicial x^* . Em seguida, no processo interno, o problema de otimização irrestrito é solucionado com a utilização de métodos de Busca Direta. A cada iteração, k , o problema é dado por :

$$\Phi(x_k, r_k) = \max F(x_k) - r_k p(x) \quad (47)$$

Em que $p(x)$ é uma função que penaliza ou recusa os pontos que violam as restrições.

No caso específico da Função Barreira Extrema, a nova função objetivo criada ($\Phi(x)$) a partir de $F(x)$ é definida como:

$$\Phi(x) = b_\Omega = \begin{cases} F(x) & \text{se } x \in \Omega \\ -\infty & \text{se } x \notin \Omega \end{cases} \quad (48)$$

Em que $\Omega = \{x \in \mathbb{R} : h(x) = 0, l \leq x \leq u\}$ é a região factível.

Boa confiabilidade é apresentada por esta metodologia de penalização quando combinada com métodos de busca a valores extremos da função. Entretanto, não pode ser usada isoladamente. As iterações não requerem o uso de derivadas ou de aproximações, além de possuir aplicabilidade em funções contínuas e descontínuas.

4.2 MÉTODO DA BUSCA DA RAZÃO ÁUREA

O método da Busca da Razão Áurea é uma técnica de busca intervalar usada em processos de otimização de funções unidimensionais na qual um limitante inferior (x_L) e um limitante superior (x_U) definem o intervalo de busca para encontrar o valor de x que represente o extremo de $F(x)$. Esta abordagem é semelhante a técnica de bissecção para localização de raízes e assume que o intervalo de busca contenha apenas um extremo e, portanto, esta função é chamada unimodal (CHAPRA; CANALE, 2015).

O principal parâmetro para tornar este método eficiente é a escolha dos pontos intermediários (x_1 e x_2), definidos de acordo com a razão áurea (φ), apresentados a seguir:

$$x_1 = x_L + d \quad (49)$$

$$x_2 = x_U - d \quad (50)$$

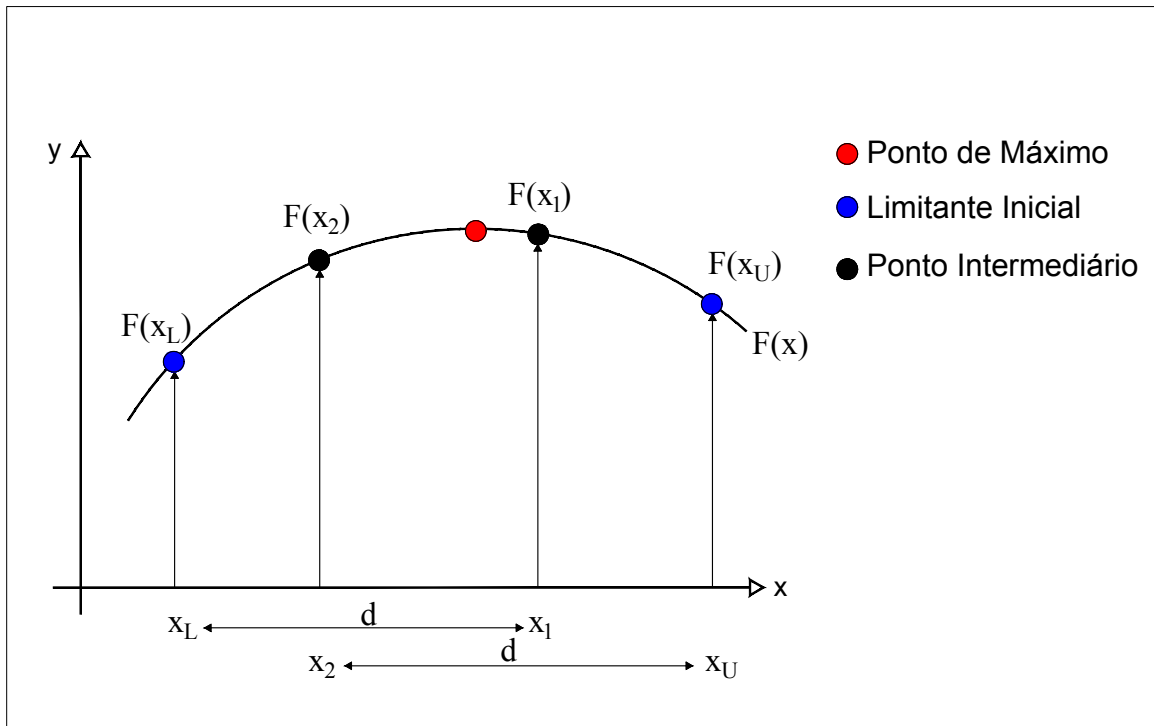
em que:

$$d = (\varphi - 1)(x_U - x_L) \quad (51)$$

$$\varphi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,61803398874989... \quad (52)$$

Após a determinação do intervalo inicial e dos pontos intermediários, a função $F(x)$ é calculada nestes pontos internos, como apresentado na Figura 7.

Figura 7: Método da Busca da Razão Áurea.



Fonte: Adaptado de Chapra;Canale (2015).

Nos processos de maximização, dois resultados podem ocorrer:

- Se $F(x_1) > F(x_2)$, então $F(x_1)$ é o máximo. Neste caso, o intervalo de busca será redefinido e formado pelos pontos x_2 e x_U .
- Se $F(x_1) < F(x_2)$, então $F(x_2)$ é o máximo. Nesta situação, o intervalo de busca será redefinido e formado pelos pontos x_L e x_1 .

A cada iteração um dos limites do intervalo é descartado. Entretanto, todos os valores da função $F(x)$ verificados são armazenados e usados nas próximas iterações. Desta maneira, o intervalo de busca é continuamente reduzido e o erro absoluto (ε) mostrado na Equação (53) pode ser usado como critério de parada:

$$\varepsilon = |F(x_1) - F(x_2)| \quad (53)$$

A convergência a extremos é garantida por esta metodologia. Entretanto, em alguns casos são verificados elevados tempos de processamento por este método, tornando-o suscetível a substituições ou combinações com outros métodos.

4.3 MÉTODO DA INTERPOLAÇÃO QUADRÁTICA

O Método da Interpolação Quadrática (ou Parabólica) consiste em definir um polinômio de segundo grau $q(x)$ a partir de três estimativas iniciais contidas no intervalo de busca ao ótimo da função $F(x)$. Este polinômio $q(x)$ frequentemente fornece uma boa aproximação para a forma de $F(x)$ nas proximidades do ponto ótimo com excelentes velocidades e menores demandas de cálculo (CHAPRA; CANALE, 2015).

Para a determinação de uma estimativa do ponto ótimo da função $F(x)$, primeiramente o polinômio é estabelecido e em seguida sua derivada é igualada a zero. Esta manipulação algébrica é apresentada abaixo:

$$x_4 = x_2 - \frac{1}{2} \frac{(x_2 - x_1)^2 [f(x_2) - f(x_3)] - (x_2 - x_3)^2 [f(x_2) - f(x_1)]}{(x_2 - x_1) [f(x_2) - f(x_3)] - (x_2 - x_3) [f(x_2) - f(x_1)]} \quad (54)$$

Em que x_1 , x_2 e x_3 são as estimativas iniciais e x_4 é o valor de x que corresponde ao valor máximo do polinômio $q(x)$ determinado a partir das estimativas iniciais. Em seguida, uma metodologia similar à Busca da Razão Áurea é empregada para descarte de algumas das estimativas iniciais reduzindo o intervalo de busca ao ótimo usando o erro absoluto (ε) como critério de parada.

Um dos benefícios desta metodologia é a velocidade de convergência quando comparada com a Busca da Razão Áurea. Entretanto, a Interpolação Quadrática pode ficar presa em alguns casos em que os extremos da função estão contidos na fronteira do intervalo. Nesta situação ou em casos de altos tempos de processamento, o algoritmo desenvolvido é forçado a usar somente o Método da Razão Áurea.

5. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO

Os resultados obtidos estão organizados de acordo com a função objetivo e com o modelo da taxa de reação utilizado no balanço de massa. Para os casos 1 e 2 foi utilizado o modelo da taxa de reação em função das pressões parciais dos componentes. Para os casos 3 e 4, foi utilizado o modelo da taxa de reação em função das atividades dos componentes com avaliação de duas faixas de comprimento da partícula do catalisador por meio do fator de efetividade. O consumo de memória do processador foi acompanhado e o tempo de processamento observado para cada caso está apresentado abaixo.

Tabela 4: Tempo de processamento dos casos de otimização.

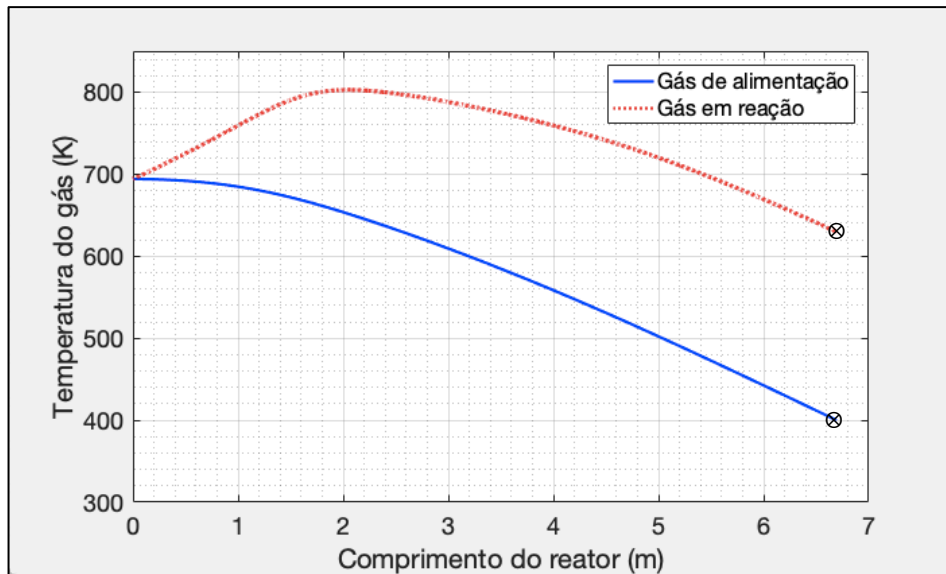
Caso	Variável utilizada no modelo da taxa de reação	Tempo de processamento (s)
1	Pressões Parciais	7,71
2	Pressões Parciais	7,71
3	Atividades dos componentes (partículas de até 5,9 mm)	11,68
	Atividades dos componentes (partículas de 6 a 10 mm)	9,80
4	Atividades dos componentes (partículas de até 5,9 mm)	11,68
	Atividades dos componentes (partículas de 6 a 10 mm)	9,80

Fonte: Autor (2019).

5.1 CASOS 1 E 2: MODELO DA TAXA DE REAÇÃO POR PRESSÕES PARCIAIS

O perfil de temperatura e fluxo dos gases ao longo do leito catalítico do caso 1 (42) e do caso 2 (43) são equivalentes pois utilizam os mesmos modelos para expressar as restrições de igualdade e de desigualdade. O sistema de EDO's acopladas dos casos 1 e 2 foi solucionado com o método Runge-Kutta de quarta ordem. O perfil de temperatura obtido para o gás de alimentação e para o gás em reação são apresentados na Figura 8.

Figura 8: Perfis de temperatura obtido para o gás de alimentação e para o gás em reação.



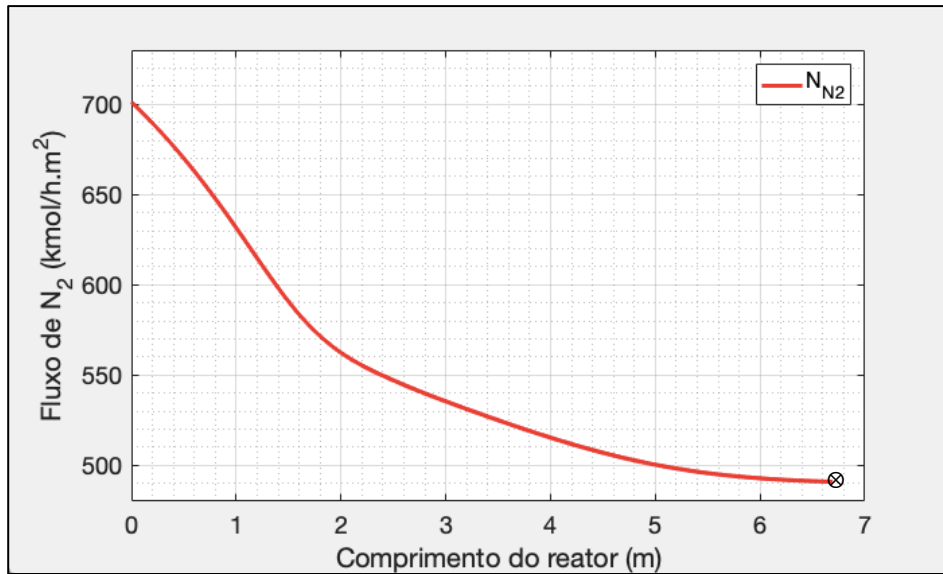
Fonte: Autor (2019).

em que o símbolo \otimes representa os pontos de entrada e saída dos gases no leito catalítico.

A partir do comprimento limitado por \otimes , correspondente neste caso ao comprimento do leito catalítico de 6,69 m, a temperatura do gás de alimentação assumiu valores menores que 400 K violando a restrição de desigualdade (41). Nesta iteração o cálculo para determinação dos valores das demais variáveis foi interrompido.

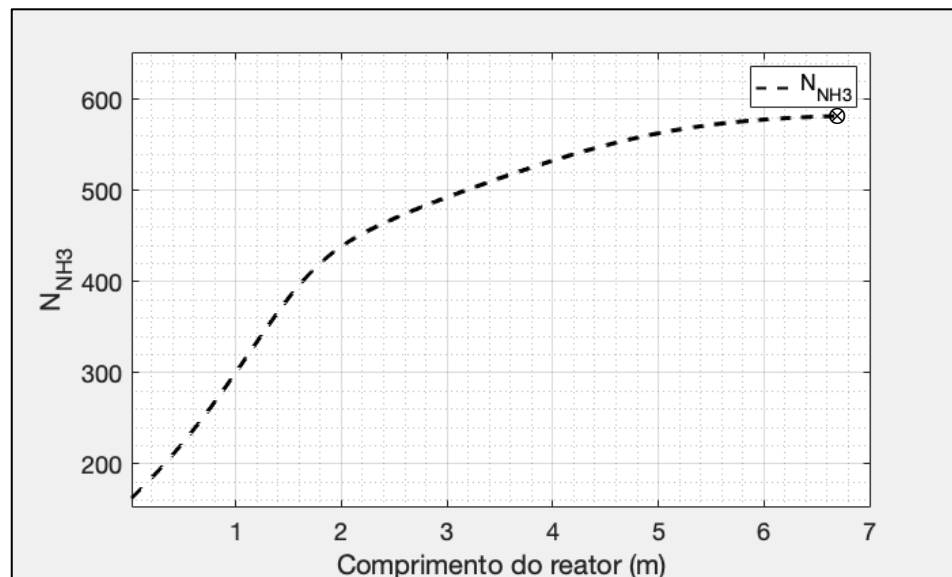
De acordo com o balanço de massa, a solução obtida para o fluxo de nitrogênio ao longo do leito catalítico é mostrada na Figura 9. Uma maior variação deste fluxo foi observada na região superior compreendida entre 0 a 2 m, em relação às demais partes do leito catalítico. Este fato pode ser justificado pela maior velocidade de reação nesta região devido a alta quantidade de reagente, temperatura do sistema e equilíbrio químico. Posteriormente, foi determinado o fluxo de amônia N_{NH_3} ao longo do leito catalítico conforme apresentado na Figura 10.

Figura 9: Solução para N_{N_2} para os casos 1 e 2 ao longo do leito catalítico.



Fonte: Autor (2019).

Figura 10: Solução para N_{NH_3} ao longo do leito catalítico.



Fonte: Autor (2019).

O valor inicial de N_{NH_3} é correspondente à fração molar de amônia presente no gás de alimentação. De forma análoga à solução de N_{N_2} , a maior taxa de produção de amônia foi verificada na região superior em relação às demais partes do leito catalítico.

Para o caso 1, o valor ótimo obtido para a função objetivo F_1 , correspondente ao retorno econômico anual do processo, foi de \$ 5,0165 milhões por ano. Para o caso 2, o valor ótimo obtido para a função objetivo F_2 , correspondente a máxima conversão, foi de 30,00 %. Os correspondentes valores ótimos das variáveis x , T_F e N_{N_2} encontrados no final do leito catalítico estão apresentados na Tabela abaixo:

Tabela 5: Resultados ótimos encontrados com o Método da Função Barreira Extrema combinada aos Métodos de Busca Direta para os casos 1 e 2.

Variáveis	Valor ótimo
(F_1) – Retorno Econômico (\$/ano) $\cdot 10^6$	5,0165
$(F_2=\eta)$ – Conversão máxima (%)	30,00
x_{OTM} – Comprimento ótimo do leito catalítico (m)	6,69
T_{FOTM} – Temperatura ótima do gás de alimentação (K)	400,00
T_{GOTM} – Temperatura ótima do gás em reação (K)	629,72
N_{N_2OTM} – Fluxo de nitrogênio ótimo ($kmol/h \cdot m^2$)	490,79
N_{NH_3OTM} – Fluxo de amônia ótimo ($kmol/h \cdot m^2$)	582,01

Fonte: Autor (2019).

A comparação dos resultados ótimos encontrado para o caso 1 com alguns dos principais trabalhos publicados na literatura que utilizaram a mesma composição do gás de alimentação e restrições está apresentada na Tabela 6. Entretanto, alguns autores desprezaram a restrição imposta para a variável T_F (41) de no mínimo 400 K, conduzindo a maiores valores ótimos de F_1 não contidos na região factível.

Em relação ao caso 2, os trabalhos encontrados na literatura que utilizaram o modelo da taxa de reação em função das pressões parciais para os reatores do tipo *PBR-TVA-IDCR* não utilizaram a conversão como função objetivo ou não empregaram as mesmas restrições. Neste caso, de modo a comparar os resultados obtidos da conversão (F_2), foram analisados os dados convencionais da plantas apresentados no trabalho de Ghani; Iranshahi (2019). Esta comparação está apresentada na Tabela 7 e compreende dados de conversão e temperatura do gás em reação ao final do leito catalítico.

Tabela 6: Comparação do comprimento ótimo e demais variáveis ótimas para os casos 1.

Variável Autor	F_1 (\$/ano)·10 ⁶	X_{OTM} (m)	T_{FOTM} (K)	T_{GOTM} (K)	N_{N_2OTM} (kmol/h·m ²)
Babu; Angira (2005)	5,0139	6,59	406,55	635,95	490,98
Yusup <i>et al.</i> (2006)	5,0166	6,69	399,85*	629,65	490,84
Ksasy <i>et al.</i> (2010)	5,6635	6,42	308,36*	583,99	454,92
Carvalho <i>et al.</i> (2014)	5,0158	6,69	400,00	629,71	490,79
Khaledian <i>et al.</i> (2016)	5,024	7,49	350,05*	581,43	490,00
Este trabalho	5,0165	6,69	400,00	629,72	490,79

Fonte: Autor (2019).

*Valores menores que 400 K.

Tabela 7: Comparação da conversão ótima e temperatura do gás em reação ótima T_g do caso II com dados convencionais da planta.

Variável	Valor ótimo	Ghani; Iranshahi (2019)
$(F_2=\eta)$ – Conversão máxima (%)	30,00	23,7
$T_{G_{otm}}$ – Temperatura do gás em reação ótima (K)	629,72	723,00

Fonte: Autor (2019).

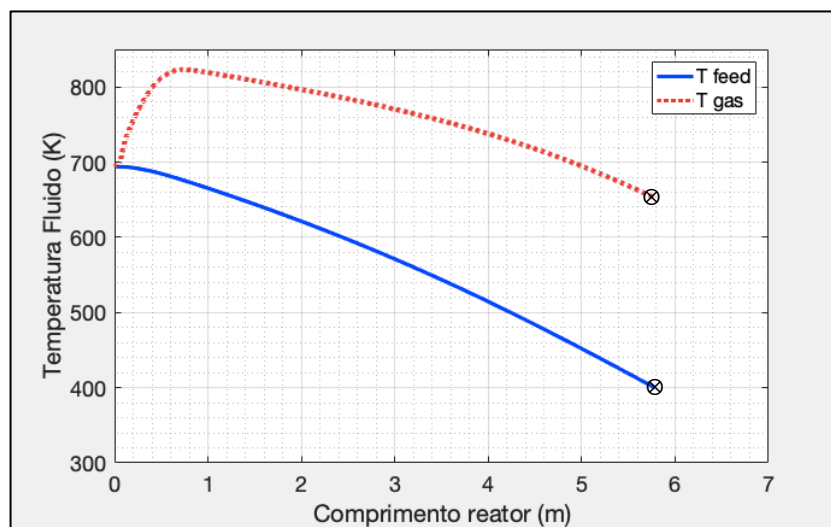
Um maior valor da conversão foi obtido em relação aos dados publicados no trabalho de Ghani; Iranshahi (2019) com uma menor temperatura ótima do gás em reação na saída do leito catalítico. Nesta situação, o menor valor da temperatura favorece a conversão do nitrogênio visto a reação ser exotérmica (BADDOUR *et al.*, 1965).

5.2 CASOS 3 E 4: MODELO DA TAXA DE REAÇÃO POR ATIVIDADES DOS COMPONENTES

O perfil de temperatura e fluxo dos gases ao longo do leito catalítico do caso 3 (44) e do caso 4 (45) são equivalentes pois utilizam os mesmos modelos para expressar as restrições de igualdade e de desigualdade, e o sistema de EDO's foi resolvido com o método de Runge-Kutta de segunda e terceira ordem. As soluções

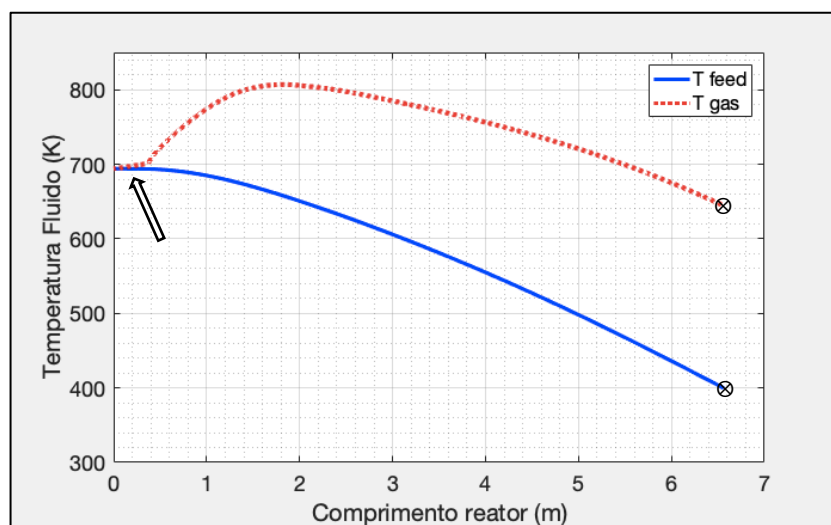
obtidas foram determinadas em função do tamanho da partícula do catalisador utilizado no leito catalítico por meio do fator de efetividade. Para reatores com partículas de até 5,9 mm de comprimento, o fator de efetividade foi considerado constante e igual a 1,0. Para reatores com partículas de diâmetros compreendidos na faixa de 6 a 10 mm, o fator de efetividade foi variável ($0 < \xi \leq 1$). Os perfis térmicos obtidos ao longo do reator a partir do balanço de energia, considerando as duas faixas de diâmetros do catalisador, estão apresentados nas Figuras abaixo:

Figura 11: Soluções para T_F e T_G dos casos 3 e 4, com fator de efetividade constante e igual a 1,0.



Fonte: Autor (2019).

Figura 12: Soluções para T_F e T_G dos casos 3 e 4 com fator de efetividade variável.



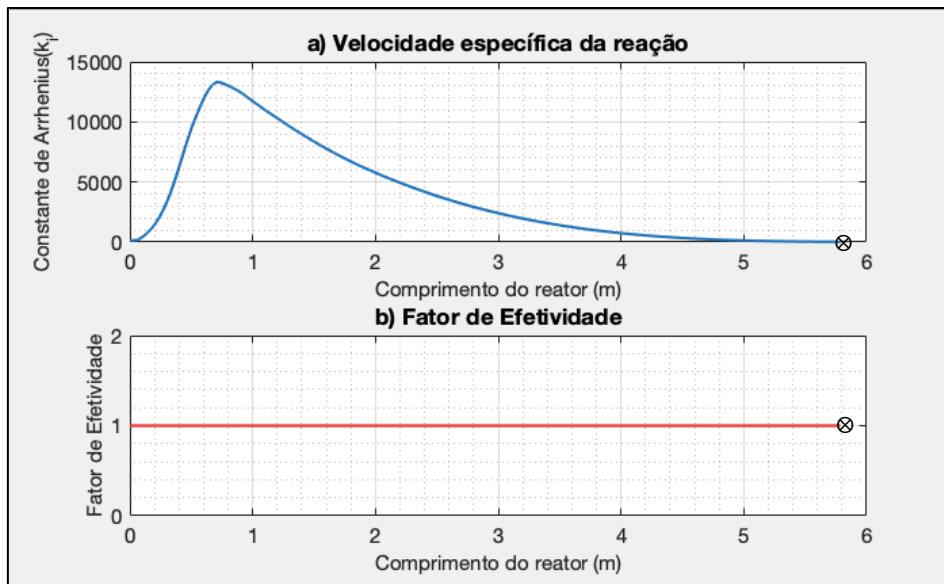
Fonte: Autor (2019).

A partir do comprimento limitado por \otimes nas Figuras 11 e 12, o qual assumiram o valor de $5,78\text{ m}$ e $5,66\text{ m}$ respectivamente, a temperatura do gás de alimentação assumiu valores inferiores a 400 K violando a restrição de desigualdade do problema (41). Nesta iteração o cálculo para determinação dos valores das demais variáveis foi interrompido.

A comparação das soluções obtidas e apresentadas nas Figuras 11 e 12, apontou uma diferença entre os perfis de temperatura na região superior correspondente ao início do leito catalítico. Esta diferença pode ser justificada devido a influência do tamanho da partícula do catalisador na velocidade de reação. Em relação à T_G , o valor máximo obtido foi 807 K , entretanto, esta variável não possui restrição de acordo com os modelos utilizados.

Os valores da velocidade específica da reação ao longo do leito catalítico com partículas do catalisador de até $5,9\text{ mm}$ de diâmetro comparados com o valor do fator de efetividade estão apresentados abaixo:

Figura 13: Resultados obtidos para partículas de até $5,9\text{ mm}$. a) velocidade específica da reação k_j . b) Fator de efetividade ξ .

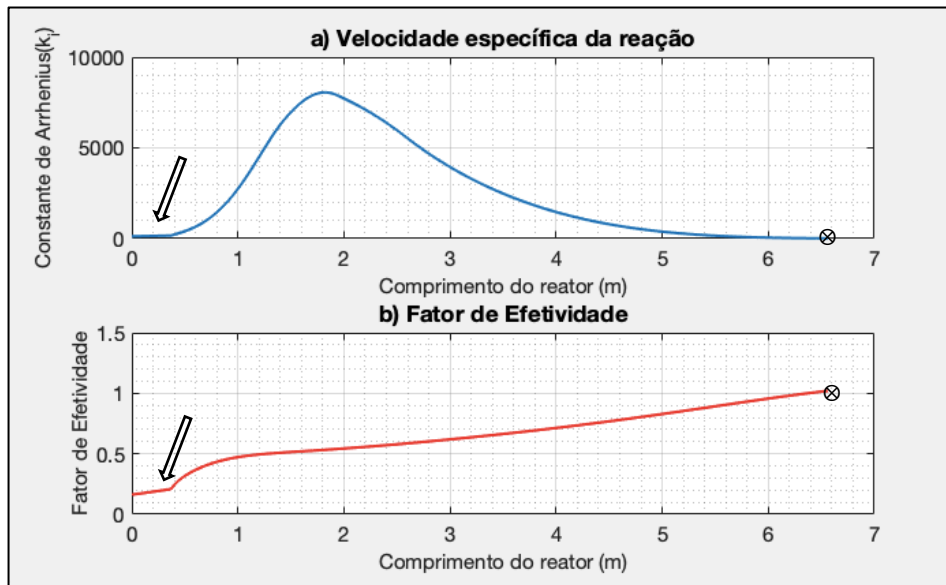


Fonte: Autor (2019).

Neste caso, maiores valores da velocidade específica foram verificados na região superior do leito no comprimento compreendido entre 0 e 1 m . O valor constante do fator de efetividade igual a $1,0$ é justificado pelo tamanho da partícula do catalisador de até $5,9\text{ mm}$ de comprimento usado neste processo.

Para o outro tipo do reator, com partículas de comprimento maiores compreendidos na faixa de 6 a 10 *mm*, os valores obtidos para a velocidade específica da reação comparados com o fator de efetividade estão apresentados abaixo:

Figura 14: Resultados obtidos para partículas de 6 a 10 *mm*. a) velocidade específica da reação k_j . b) Fator de efetividade ξ .

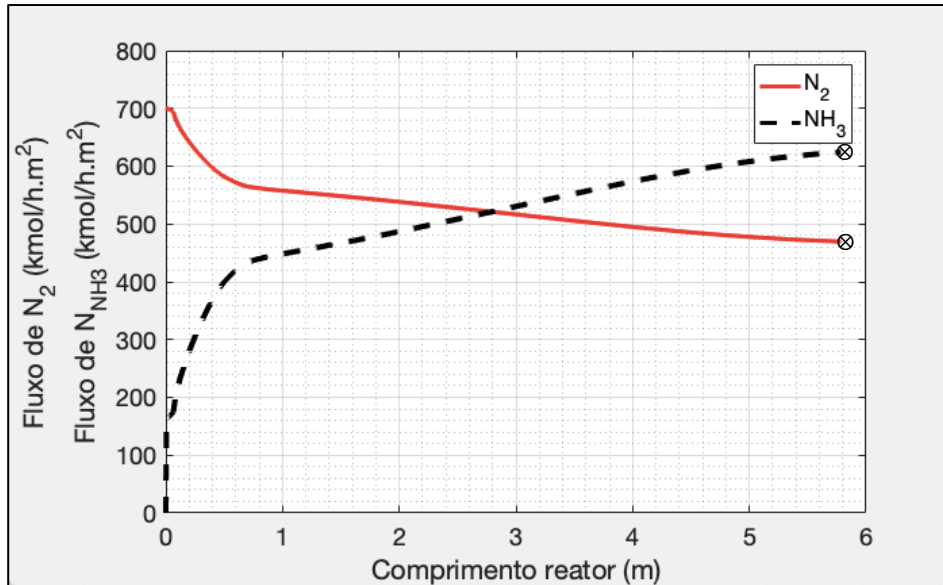


Fonte: Autor (2019).

Neste caso, os maiores valores para a velocidade específica de reação foram observados na região do leito catalítico compreendida entre 1,5 e 2,5 *m*. Como esperado, os valores obtidos para o fator de efetividade não foram constantes ao longo do comprimento do leito. Conforme indicado na Figura 14, um atraso calculado pelo modelo foi verificado na velocidade específica em reatores com maiores diâmetros de catalisadores, que pode ser justificado pela maior resistência à difusão do fluido na estrutura porosa do catalisador que, conseqüentemente, promove o atraso na mudança dos valores da velocidade específica de reação no comprimento inicial.

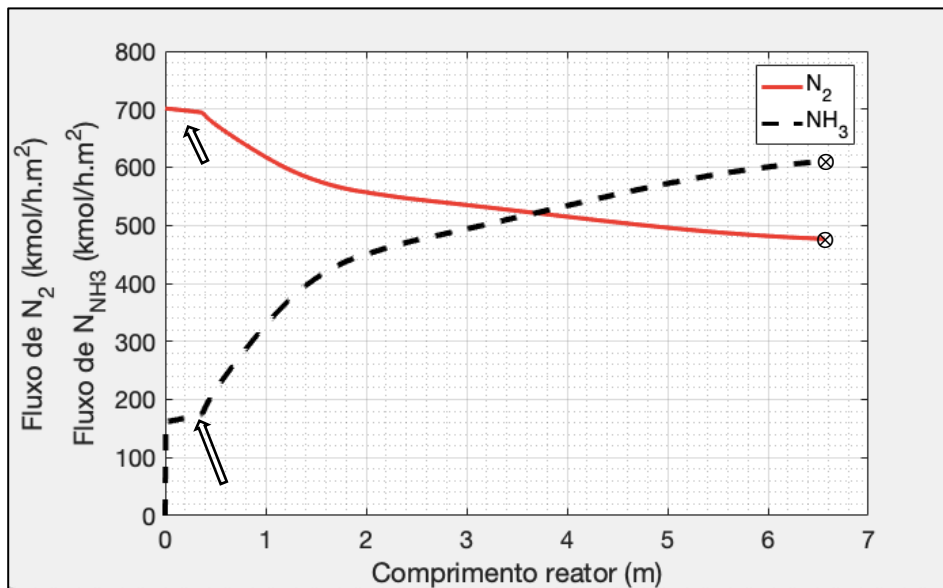
Os fluxos de nitrogênio e amônia para reatores com partículas de catalisador nas duas faixas de comprimento abordados são apresentados nas Figuras 15 e 16. Para os casos 3 e 4, maiores valores da taxa de consumo de nitrogênio e de produção de amônia foram verificados na região superior do leito compreendida entre 0 e 2 *m* de comprimento, conforme indicado na Figura 16.

Figura 15: Soluções para N_{N_2} e N_{NH_3} para os casos 3 e 4 com fator de efetividade constante.



Fonte: Autor (2019).

Figura 16: Soluções para N_{N_2} e N_{NH_3} para os casos 3 e 4 considerando o fator de efetividade variável



Fonte: Autor (2019).

Um atraso calculado nos valores das variáveis foi constatado e está indicado na Figura anterior. Tal situação é justificada pelos baixos valores da velocidade específica e do fator de efetividade nesta região do reator.

Os valores ótimos para o comprimento do leito catalítico, para as funções objetivo e para as demais variáveis dos casos 3 e 4 de otimização estão organizados de acordo com o fator de efetividade e apresentados na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Resultados ótimos encontrados com o Método da Função Barreira Extrema combinada aos Métodos de Busca Direta para os casos 3 e 4.

Variável	Valor ótimo $\xi = 1$	Valor ótimo $\xi = \text{variável}$
(F_3) – Retorno Econômico $(\$/ano) \cdot 10^6$	5,4015	5,2697
$(F_4=\eta)$ – Conversão máxima (%)	33,02	32,02
x_{OTM} – Comprimento do leito catalítico ótimo (m)	5,78	6,56
$T_{F_{OTM}}$ – Temperatura do gás de alimentação ótima (K)	400,00	400,00
$T_{G_{OTM}}$ – Temperatura do gás em reação ótima (K)	652,29	644,81
$N_{N_2_{OTM}}$ – Fluxo de nitrogênio ótimo $(kmol/h \cdot m^2)$	469,66	476,66
$N_{NH_3_{OTM}}$ – Fluxo de amônia ótimo $(kmol/h \cdot m^2)$	624,32	610,37

Fonte: Autor (2019).

A comparação dos resultados ótimos obtidos para o caso 3 e 4 com outros trabalhos publicados na literatura que utilizaram reatores com partículas do catalisador de até 5,9 mm, com a mesma composição do gás de alimentação e com dados convencionais da plantas apresentados no trabalho de Ghani; Iranshahi (2019), está apresentada na Tabela 9. Em alguns casos não houve a comparação dos valores ótimos devido não serem abordados pelos outros autores.

Tabela 9: Comparação do comprimento ótimo e demais variáveis ótimas do caso 3.

Variável	Autor Yancy-Caballero <i>et al.</i> (2015)	Khademi; Sabbaghi (2017)	Dados convencionais da planta	Este trabalho
$F_{3_{OTM}}$ $(\$/ano) \cdot 10^6$	5,0175	-	-	5,4015
$F_{4_{OTM}}$ (%)	-	30	23,7	33,02
x_{OTM} (m)	6,69	-	-	5,78
$T_{F_{OTM}}$ (K)	400	495	-	400,00
$T_{G_{OTM}}$ (K)	629,72	673	723	652,29
$N_{N_2_{OTM}}$ $(kmol/h \cdot m^2)$	490,75	-	-	469,66
ξ	1	1	1	1

Fonte: Autor (2019).

O cálculo da conversão para reatores com o comprimento do leito catalítico de até 10 *m* foi realizado para os casos 3 e 4. Entretanto, extrapolando os comprimentos ótimos obtidos de 5,78 *m* e 6,76 *m*, a conversão mostrou um aumento de 2,30 % e 2,33 %, respectivamente, para os casos 3 e 4. Portanto, mantendo mesmas condições deste processo reacional, o uso de reatores maiores de até 10 *m* não confere um aumento significativo no rendimento do processo, além do custo de capital ser maior do que os reatores de comprimento ótimo encontrado.

A comparação dos valores ótimos encontrados com outros trabalhos considerando o fator de efetividade variável não foi realizada devido os demais autores não utilizaram os mesmos modelos, restrições de desigualdades (41) e otimizaram outras variáveis.

6. CONCLUSÕES

Nesta dissertação de Mestrado, a otimização de um reator de síntese de amônia, especificamente do tipo *PBR-TVA-IDCR*, utilizado no processo Haber-Bosch foi realizada considerando individualmente o retorno econômico e a conversão de nitrogênio como as funções mono-objetivo do problema de otimização. Os conceitos cinéticos, modelos reacionais, modelos térmicos e o projeto de outros tipos de reatores que constam na literatura também foram abordados.

A Função Barreira Extrema combinada aos métodos de Busca Direta, que compreenderam a Busca da Razão Áurea e a Interpolação Quadrática, apresentou tempos satisfatórios para atingir a convergência. Em todos os casos de otimização, a atividade do processador do computador e o consumo de memória foram acompanhados e ambos não atingiram valores expressivos de forma a inviabilizar a metodologia utilizada.

Em relação às restrições de igualdade, o balanço de massa foi definido individualmente por dois modelos da taxa de reação e cada um foi solucionado com um método Runge-Kutta específico. O primeiro modelo em função das pressões parciais dos componentes proposto por Temkin; Pyzhev (1940), além de ser o mais utilizado, foi resolvido com maior facilidade e apresentou menores tempos de processamento. Em relação ao segundo modelo, em função das atividades dos componentes proposto por Dyson; Simon (1968), maiores complexidade e demanda de processamento foram verificadas devido este modelo apresentar um equacionamento algébrico com maior complexidade e depender de mais variáveis. Entretanto, os resultados obtidos são mais confiáveis do que o primeiro modelo da taxa de reação em virtude de ser expresso em função das atividades dos componentes e por avaliar as características do comportamento do gás.

Em todos os casos de otimização abordados, a variável T_F foi a primeira a ter o seu limite inferior violado, correspondente ao valor de temperatura do gás de alimentação na entrada do leito catalítico. Desta maneira, todos os cálculos das demais variáveis foram interrompidos nesta iteração em que T_F assumiu valores inferiores a 400 K correspondente ao limite inferior da restrição de desigualdade (41) para esta variável.

Para os casos de otimização 1 e 2, os valores ótimos encontrados para a primeira função objetivo, que representa o retorno econômico anual do processo, são maiores que os publicados na literatura, exceto em relação aos trabalhos que não respeitaram o limite inferior de T_F . Em relação a conversão do processo, os resultados ótimos encontrados foram superiores aos dados convencionais da planta publicados no trabalho de Ghani; Iranshahi (2019) e respeitaram todas as restrições do problema.

Para os casos de otimização 3 e 4 foi possível avaliar o efeito do tamanho da partícula do catalisador e sua influência nas variáveis do processo. Em reatores com partículas menores, com comprimentos de até 5,9 *mm*, o fator de efetividade foi considerado constante e igual a 1,0 sendo os valores obtidos para as funções objetivo superiores aos publicados por outros autores. Em relação aos reatores com partículas maiores, com comprimentos compreendidos na faixa de 6 a 10 *mm*, foi verificado um curto comprimento do leito catalítico na região superior do reator onde houve um atraso na variação dos valores das variáveis de processo. Este fato é justificado pela maior resistência difusiva apresentada pelo gás na estrutura porosa do catalisador de comprimentos maiores, tendo por consequência baixos valores da velocidade específica da reação nesta região. Contudo, por meio da otimização foi possível avaliar todas as variáveis de processo e melhores valores foram apresentados pela função objetivo neste caso.

Em futuros trabalhos a serem desenvolvidos com as restrições iguais a esta Dissertação, sugere-se alterar e comparar os métodos de resolução do sistema de EDO's acopladas, devido a alta dependência da função objetivo com as soluções obtidas para as variáveis.

Outras sugestões a serem testadas no estudo do projeto ótimo do reator são apresentadas a seguir:

- Otimizar a variável T_F , principalmente na definição de um limite inferior ótimo.
- Considerar os projetos de reatores auto térmicos com escoamento do gás concorrente.
- Definir o melhor tipo de trocador de calor integrado na região inferior do reator;

- Otimizar os reatores do tipo não auto térmicos usados para síntese de amônia.

Por fim, sugere-se propor uma nova função objetivo que represente o retorno econômico do processo considerando a inflação no preço do gás de alimentação do reator.

REFERÊNCIAS

AKPA, J. G.; RAPHAEL, N. R. Optimization of an Ammonia Synthesis Converter. *World Journal of Engineering and Technology*, v. 02, nº 04, p. 305–313, 2014. DOI: 10.4236/wjet.2014.24032. ISSN Online: 2331-4249 ISSN Print: 2331-4222.

BABU, B. V.; ANGIRA, R. Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor. *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, nº 05, p. 1041–1045, 2005. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2004.11.010. ISSN: 0098-1354.

BADDOUR, R. F.; BRIAN, P. L. T.; LOGEAS, B. A.; EYMERY, J.P. Steady-state simulation of an ammonia synthesis converter. *Chemical Engineering Science*, v. 20, nº 04, p. 281–292, 1965. DOI: 10.1016/0009-2509(65)85017-5. ISSN: 0009-2509.

CARVALHO, E. P.; BORGES, C.; ANDRADE, D.; YUAN, J.Y.; RAVAGNANI, M. A. S. S. Modeling and optimization of an ammonia reactor using a penalty-like method. *Applied Mathematics and Computation*, v. 237, p. 330–339, 2014. DOI: 10.1016/j.amc.2014.03.099. ISSN: 0096-3003.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. Numerical methods for engineers. Seventh ed, New York: McGraw-Hill Education, 2015. ISBN: 978-0-07-339792-4.

CORREIA, A.; MATIAS, J.; MESTRE, P.; SERÔDIO C. Direct-Search Penalty / Barrier Methods. *Proceedings of the World Congress on Engineering*, v. 03, 2010. ISBN: 978-988-18210-8-9. ISSN Online: 2078-0966. ISSN Print: 2078-0958.

DYSON, D. C.; SIMON, J. M. Kinetic Expression with Diffusion Correction for Ammonia Synthesis on Industrial Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 07, nº 04, p. 605–610, 1968. DOI: 10.1021/i160028a013.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. Optimization of Chemical Processes. *McGraw-Hill Chemical Engineering Series*, segunda edição, 2001. ISBN 0-07-039359-1.

FUP, F. Ú. DOS P. Saída da Petrobrás do setor de fertilizantes deixará o Brasil refém dos preços internacionais. Disponível em: <<https://www.fup.org.br/ultimas-noticias/item/23597-saida-da-petrobras-do-setor-de-fertilizantes-deixara-o-brasil-refem-dos-precos-internacionais>>. Acesso em: 15 jan. 2019.

GHANI, R.; IRANSHAHI, D. A new reactor concept for the combined production of ammonia and methyl ethyl ketone. *Journal of Flow Chemistry*, p. 1–15, 2019. DOI: 10.1007/s41981-018-00029-2. ISSN: 2063-0212.

GILLESPIE, L. J.; BEATTIE, J. A. The thermodynamic treatment of chemical equilibria in system composed of real gases. I. An approximate equation for the mass action function applied to the existing data on the Haber equilibrium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 52, n° 11, p. 4239-4246, 1930. DOI: 10.1021/ja01374a008. ISSN: 0002-7863.

HINRICHSEN, O.; ROSOWSKI F.; MUHLER, M.; ERTL, G. The microkinetics of ammonia synthesis catalyzed by cesium-promoted supported ruthenium. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n.º 10, p. 1683–1690, 1996. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00027-9. ISSN: 0009-2509.

JORQUEIRA, D. S. S.; NETO, A. M. B.; RODRIGUES, M. T. M. Modeling and Numerical Simulation of Ammonia Synthesis Reactors Using Compositional Approach. *Advances in Chemical Engineering and Science*, v. 08, n.º 01, p. 124–143, 2018. DOI: 10.4236/aces.2018.83009. ISSN Online: 2160-0406. ISSN Print: 2160-0392.

KHADEMI, M. H.; SABBAGHI, R. S. Comparison between three types of ammonia synthesis reactor configurations in terms of cooling methods. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 128, p. 306–317, 2017. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.10.021. ISSN: 0263-8762.

KHALEDIAN, H. R.; TARJOMANNEJAD, A.; KORDLAR, B. M. Modeling and constrained optimization of an auto-thermal ammonia synthesis reactor using genetic algorithm. *3rd National & 1st International Conference in applied research on Chemistry & Engineering*, 2016.

KSASY, M.S.M.; AREED, F.; SARAYA, S.; KHALIK, M.A. Optimal reactor length of an auto-thermal ammonia synthesis reactor. *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, p. 6–15, 2010. ISSN: 2088-8708.

MESTRE, P.; MATIAS, J.; CORREIA, A.; SERÔDIO, C. Direct search optimization application programming interface with remote access. *IAENG-International Journal of Applied Mathematics*, v. 40, n. 04, 2010. ISSN Online: 1992-9986; ISSN print: 1992-9978.

MURASE, A.; ROBERTS, H.L.; CONVERSE, A. O. Optimal Thermal Design of an Autothermal Ammonia Synthesis Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 09, n.º 04, p. 503–513, 1970. DOI: 10.1021/i260036a003. ISSN: 0196-4305.

NIELSEN, A.; KJAER, J.; HANSEN, B. Rate Equation and Mechanism of Ammonia Synthesis at Industrial Conditions. *Journal of Catalysis*, v. 03, p. 68–79, 1964. DOI: 10.1016/0021-9517(64)90094-6. ISSN: 0021-9517.

PEDERNERA, M.; BORIO, D. O.; PORRAS, J. A. A new cocurrent reactor for ammonia synthesis. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n.º 11, p. 2927–2932, junho, 1996. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00176-5. ISSN: 0009-2509.

TEMKIN, M. AND PYZHEV, V. Kinetics of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 12, 327-356, 1940.

UPRETI, S. R.; DEB, K. Optimal design of an ammonia synthesis reactor using genetic algorithms. *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n.º 01, p. 87–92, 1997. DOI: 10.1016/0098-1354(95)00251-0. ISSN: 0098-1354.

YANCY-CABALLERO, D.; BIEGLER, L. T.; GUIRARDELLO, R. Optimization of an Ammonia Synthesis Reactor using Simultaneous Approach. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 1297–1302, 2015. DOI: 10.3303/CET1543217. ISSN: 2283-9216.

YUE, P. L.; KHAN, F.; RIZZUTI, L. Photocatalytic ammonia synthesis in a fluidised bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 38, n.º 11, p. 1893–1900, 1983. DOI: 10.1016/0009-2509(83)85045-3. ISSN: 0009-2509.

YUSUP, S.; ZABIRI, H.; YUSOFF, N.; YEW, Y.C. Modeling and optimization of ammonia reactor using shooting methods. *Proceedings of the 5th WSEAS international conference on Data networks, Communications and Computers*, Bucharest, Romania, p. 258-268 2006. ISSN: 17900832.