



BEATRIZ SOUZA RIGHI

**COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE DIFERENTES
ROTAS DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA EMPREGANDO O
*SOFTWARE COCO***

LAVRAS-MG

2022

BEATRIZ SOUZA RIGHI

**COMPARAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE DIFERENTES ROTAS DE
PRODUÇÃO DE AMÔNIA EMPREGANDO O *SOFTWARE* COCO**

Monografia apresentada a Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Engenharia Química para obtenção do título de Bacharel.

Prof^a Dr^a Lidja Menezes dos Santos Borél

Orientadora

Prof^a Dr^a Suellen Mendonça Nascimento

Coorientadora

LAVRAS-MG

2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Righi, Beatriz Souza.

Comparação Técnica e Econômica de Diferentes Rotas de
Produção de Amônia Empregando o software COCO / Beatriz
Souza Righi. - 2022.

53 p.

Orientador(a): Lidja Menezes dos Santos Borél.

Coorientador(a): Suellen Mendonça Nascimento.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Haber-Bosch. 2. Simulação. 3. Fertilizantes nitrogenados. I.
Borél, Lidja Menezes dos Santos. II. Nascimento, Suellen
Mendonça.

*Ao meu pai e à minha avó por todo apoio e
carinho em minha vida, mas principalmente
durante esta etapa.*

Dedico.

RESUMO

O estudo dos solos foi uma ciência muito explorada durante a evolução da humanidade e continua sendo desenvolvido atualmente. As técnicas agrícolas foram desenvolvidas para promover o melhor aproveitamento do solo, possibilitando produção de alimentos em larga escala e, conseqüentemente, métodos para produção de fertilizantes também foram descobertos. Em 1908, Fritz Haber construiu um aparelho que possibilitou a produção de amônia, fertilizante mais utilizado atualmente, a partir dos gases nitrogênio e oxigênio. Avanços tecnológicos também possibilitaram a simulação de plantas de processos, antes que essas fossem construídas, para uma ideia prévia de seu funcionamento antes que essa fosse projetada fisicamente. Juntando-se a importância do processo de produção de amônia, que é oneroso em termos de custos, devido às elevadas pressões em que ele ocorre e o advento da simulação de processos, o objetivo principal deste trabalho foi simular rotas alternativas para a produção de amônia e identificar aquela que apresenta menor custo. Para isso, foram simuladas cinco rotas no *software* COCO, sendo quatro delas *loops* propostos previamente na literatura para a produção de amônia com diferentes disposições dos principais equipamentos utilizados para essa síntese: compressores, reator e separador(es). A partir das simulações, foram coletados dados de potência de fluido nos compressores para estimativa de custo unitário destes equipamentos. Para o cálculo da estimativa de custo dos demais equipamentos foi necessário obter o volume referente a cada um deles. Para isso, foram coletados das simulações o fluxo e composição molar nas correntes de saída dos reatores e separadores. Também foi coletada a densidade das correntes de saída dos separadores para dimensionamento destes equipamentos. As quatro rotas foram comparadas entre si e concluiu-se que, para uma solução ideal, a Rota C - identificada principalmente pela localização de um de seus compressores fora do *loop* de síntese - apresenta menor custo quando comparada às demais rotas, com um custo total para a instalação de uma nova planta de US\$ 25.690.740,53. A principal responsável por essa diferença no custo foi a separação entre os compressores utilizados na rota, fazendo com que a planta contenha dois estágios em vez de um múltiplo estágio. Mesmo suportando o separador de maior custo quando comparado às demais rotas, o custo dos compressores ainda assim compensa esse investimento nas análises econômicas, entretanto, se faz importante estudos futuros que também analise energeticamente o processo, visando garantir que seja melhor escolha entre as rotas propostas.

Palavras-chave: Haber-Bosch, Simulação, Fertilizantes nitrogenados, *Grass Root Cost*.

ABSTRACT

Soil science was strongly studied during humanity evolution and it still in development nowadays. Agricultural techniques were developed to extended land use, enabling large scale food production and, hence, the discovery of new fertilizer production methods. In 1908, Fritz Haber built a machine to produce ammonia, the most widely used fertilizer today, made from nitrogen and oxygen gases. Technological advances have also enabled the simulation of processes schemes before they were physically built, making it possible to predict their results even before they are constructed. The ammonia production process, chargeable in its costs due to the need to work with high pressures, and the advent of processes simulation, made this work have as main objective the simulation of alternative routes to the ammonia production and identification of the cheapest one according to the ammonia amount produced. For this, five routes were simulated in COCO simulator software, of which four of them are loops found in the literature to produce ammonia considering different arrangements of the main equipment for this synthesis: compressors, reactors, and separator(s). From the simulations, data such as compressors fluid power were collected to estimate the cost of these equipment. To calculate other equipment cost, it was necessary to calculate their dimension. For this, the molar flow and composition of the reactor and separator were collected. The fluid density at the separator outlets was also collected. Four routes were compared with each other, and it was concluded that, for a better solution, Route C – mainly identified by a compressor located outside the synthesis loop – has the lowest cost when compared to the other routes, with an grass root cost equivalent to US\$ 25,690,740.53. The main reason for this cost difference was the separation of the compressors on this route, making two stages of compression instead of a multiple. Although this route supports the most expensive separator, the cost of compressors still makes it the best one considering economic analysis, however, it is important to implement future studies to energetically analyze these same routes to ensure that this is really the best choice.

Key words: Haber-Bosch, Simulation, Nitrogen Fertilizers, Grass Root Cost.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxogramas esquemáticos de loops de síntese de NH_3 | 14 |
| Figura 2 – Simulação da Reforma a vapor do metano no <i>software</i> iiSE..... | 17 |
| Figura 3 – Esquema simplificado da separação criogênica do ar..... | 19 |
| Figura 4 – Representação de um compressor | 27 |
| Figura 5 – Unidade de separação de ar..... | 32 |
| Figura 6 – Unidade de reforma do metano a vapor | 33 |
| Figura 7 – Validação do processo de Haber-Bosch simulado por Alencar et al. (2019)..... | 34 |
| Figura 8 – Simulação da Rota A..... | 36 |
| Figura 9 – Simulação da Rota B..... | 36 |
| Figura 10 – Simulação da Rota C..... | 37 |
| Figura 11 – Simulação da Rota D..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Dados da planta de um reator de produção de amônia industrial | 13 |
| Tabela 2 – Fonte de matéria-prima para produção mundial de amônia em 1998 | 15 |
| Tabela 3 – Comparação entre métodos de separação de ar | 18 |
| Tabela 4 – Parâmetros atribuídos à equação de estado de Peng-Robinson | 22 |
| Tabela 5 – Propriedades de catálise..... | 29 |
| Tabela 6 – Parâmetros da Equação 22..... | 31 |
| Tabela 7 – Fatores de módulo, material e pressão de acordo com Turton (2008)..... | 40 |
| Tabela 8 – Dados das simulações das rotas A, B, C e D do processo de Haber-Bosch | 41 |
| Tabela 9 – Parâmetros calculados para os reatores e separadores das rotas B, C, D e E | 43 |
| Tabela 10 – Estimativa de C_P^0 , C_{BM}^0 , C_{BM} e C_{GR} para 2021 | 44 |
| Tabela 11 – Receita anual da produção de amônia para as rotas B, C, D e E simuladas | 45 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 OBJETIVOS | 11 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 12 |
| 2.1 PROCESSO HABER-BOSCH | 12 |
| 2.2 REFORMA DO METANO | 15 |
| 2.3 SÍNTESE DE NITROGÊNIO | 17 |
| 2.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS | 20 |
| 2.4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO | 21 |
| 2.5 ESTIMATIVA DE CUSTO DE CAPITAL DE EMPREENDIMENTOS QUÍMICOS | 22 |
| 2.5.1 ESTIMATIVA DO CAPEX | 23 |
| 2.5.2 CORREÇÃO DA CAPACIDADE | 23 |
| 2.5.3 CORREÇÃO TEMPORAL | 24 |
| 2.5.4 ANÁLISE DE CUSTO MODULAR PELO MÉTODO DE GUTHRIE | 24 |
| 2.6 SIMULAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS | 26 |
| 2.6.1 COMPRESSORES | 26 |
| 2.6.2 REATORES PBR | 28 |
| 2.6.3 VASOS <i>FLASH</i> | 30 |
| 3. METODOLOGIA | 32 |
| 3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA AMÔNIA | 33 |
| 3.2 AVALIAÇÃO ECONÔMICA | 38 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 41 |
| 5. CONCLUSÃO | 47 |
| 6. REFERÊNCIAS | 48 |

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da agricultura há milhares de anos, quando o homem iniciou o cultivo de plantas para sua alimentação, possibilitou abandonar a vida nômade. Com o passar das eras, esse desenvolvimento impulsionou o surgimento de clãs e vilas, em que a agricultura provinha da habilidade para produção de alimentos em alta escala (LOPES et al., 2007).

O uso recorrente do solo impulsionou o avanço de estudos relacionados às boas práticas para manutenção do solo fértil e saudável. No livro *Soil Fertility and Fertilizers*, Tisdale et al. (1990) relata que, por volta do ano 700 a.C., a antiga sociedade já reconhecia a eficácia que certos componentes em decomposição tinham na manutenção da fertilidade do solo. São exemplos desses componentes o esterco e o sangue de animais, fontes ricas em nitrogênio e provenientes do próprio local de agricultura (LOPES et al., 2007).

No final do século XVIII, a agricultura ainda utilizava a compostagem como técnica de fertilização do solo, junto à rotação da colheita. Entretanto, com o aumento populacional, havia um risco na dependência do regime de chuvas, que poderia trazer fome à civilização. Em busca de uma solução para o problema, na Europa, cientistas iniciaram suas pesquisas por novas fontes de nitrogênio que pudessem ser sintetizadas longe dos campos agrícolas e de forma mais eficaz àquela orgânica (LOPES et al., 2007).

Durante o século XIX, muitos ainda tentaram sintetizar amônia, entretanto, diversos fracassos mostraram certa dificuldade nesse processo, que veio a ser resolvido com o desenvolvimento de estudos em termodinâmica e cinética das reações químicas no início do século XX. Em 1908, Fritz Haber, cidadão nativo da antiga Prússia, e Le Rossignol, seu assistente, após muitas pesquisas construíram um aparelho que possibilitou a mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio a 200 atm. A máquina produzia 2 a 2,5 cm³ de NH₃ por minuto. Em quatro anos, a BASF transformou o aparelho de bancada de Haber e Le Rossignol em um equipamento que produzia cerca de 100 g de NH₃ por hora. Nessa época, nada na indústria se assemelhava às condições de pressão que esse processo ocorria, o que impulsionou a invenção de muitos equipamentos, como bombas, compressores, válvulas, etc. Em 1909, o jovem químico Carl Bosch e outros representantes da Basf, uma empresa química global de origem alemã, foram ao encontro Haber em seu laboratório para verificar o funcionamento da máquina inventada. Bosch se tornou o responsável pela implantação e melhoramento do processo de produção de amônia desenvolvido por Haber. A produção da amônia em escala industrial, segundo Vaclav Smil no livro *Enriching*

the Earth (2000), se consagrou como a mais importante invenção técnica do século XX (CHAGAS et al., 2007).

Uma pesquisa divulgada pela International Fertilizer Association (IFA) apontou a China como maior produtora de amônia de 2016, com uma produção anual de 56 milhões de toneladas do produto. O segundo lugar foi ocupado pela Rússia, com pouco mais de 16 milhões de toneladas, seguido pela Índia, com 14,1 milhões. Para o mesmo ano, os Estados Unidos se consolidaram como maiores importadores de amônia, com um montante de 4,8 milhões de toneladas, enquanto Trinidad, assumiu o primeiro lugar como maior exportadora, com 4,6 milhões de toneladas de amônia exportadas em 2016. A CF Industries, uma multinacional norte americana do ramo de fertilizantes, foi líder de produção de fertilizantes nitrogenados, com uma capacidade de produção de 9,9 milhões de toneladas para 2017, seguida pela empresa de origem norueguesa Yara International ASA e, em terceiro lugar, a canadense Nutrien (YARA, 2018).

Ser um vasto produtor agrícola faz do Brasil um grande consumidor de fertilizantes. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados (ABIQUIM), o faturamento líquido da indústria brasileira de fertilizantes em 2020 foi de US\$ 9,3 bilhões, mais de 9% do faturamento total da indústria química no mesmo ano, ficando atrás apenas do setor de produtos químicos de uso industrial e de produtos farmacêuticos. Apesar dos números ainda altos, no Brasil, o setor apresentou uma queda no faturamento de US\$ 1,3 bilhões quando comparado ao ano anterior, 2019. Entretanto, o volume de vendas de fertilizantes em 2020 superou em 6% o volume de vendas de 2019 (ABIQUIM, 2020).

Atualmente, o processo Haber-Bosch continua sendo a forma mais usual para obtenção de amônia, com hidrogênio obtido a partir da reforma a vapor do gás natural. Em 2019, foram produzidas cerca de 176 milhões de toneladas de amônia, predominantemente pelo processo de Haber Bosch utilizando a reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio (ROYAL SOCIETY, 2020). Em 2021, a empresa russa Togliattiazot bateu o recorde mundial com uma produção anual de 3,05 milhões de toneladas de amônia, um recorde absoluto de toda a história das indústrias desse ramo (FERTILIZERDAILY, 2022).

Mesmo sendo uma técnica consagrada e com taxas de retorno econômico atrativas, o processo Haber-Bosch não é isento de gargalos que prejudicam o seu uso. O uso de um combustível fóssil como principal matéria-prima faz com que esta rota responda por 1,2% da demanda mundial por energia primária, além de representar um índice de emissão atmosférica de

aproximadamente 1% de emissão de gases do efeito estufa (GILBERT et al., 2010). Neste contexto, é justificada a busca por rotas alternativas para obtenção de amônia, assim como o uso de materiais renováveis no processo produtivo. Várias configurações diferentes do *loop* de síntese são possíveis e tomaram espaço para estudos no começo do século (APPL, 1999). Com a inserção de ferramentas computacionais para simulações capazes de reproduzir com alto grau de exatidão os dados observados experimentalmente, diferentes rotas e materiais podem ser investigados, em busca do meio de produção que melhor favoreça a síntese deste componente, antes da efetiva construção da planta de síntese.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi comparar diferentes rotas para o processo de produção de amônia por meio da simulação através do CAPE-OPEN Flowsheet Environment (COFE), disponível no *software* COCO® v.3.3. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Simular as unidades de reforma do metano e de separação de ar, etapas prévias ao *loop* da amônia;
- Reproduzir e adaptar a simulação do processo Haber-Bosch de produção de amônia apresentada por Alencar et al. (2019), sendo esta realizada para validação da configuração dos equipamentos;
- Simular e comparar quatro configurações de *loop* de síntese da amônia:
 - Rota A: introduzindo reciclo no processo;
 - Rota B: com a inversão da ordem entre reator e separador;
 - Rota C: separando os compressores sendo um deles deixado por fora do *loop*;
 - Rota D: adicionado um separador entre a unidade de compressão e o reator.
- Estimar o investimento monetário para implantação de cada uma dessas rotas e identificar a mais viável em relação à quantidade de produto produzido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSO HABER-BOSCH

Segundo Bicer et al. (2016), mais de 90% da amônia produzida no planeta é sintetizada pela Rota Ce Haber-Bosch. Esse processo é descrito sucintamente por diversos cientistas como um procedimento industrial para obtenção de amoníaco (NH_3) a partir dos gases nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2). O desenvolvimento industrial desse processo rendeu o Prêmio Nobel da Química em 1918 e 1931 para os químicos alemães Fritz Haber e Carl Bosch, respectivamente (RIBEIRO, 2013). Dessa forma, o processo foi denominado Haber-Bosch e é estudado até hoje por diversos cientistas.

O processo é sintetizado através da reação apresentada pela Equação 1:



A partir dos dados apresentados acima, Chang (2010) reforçou duas importantes conclusões para o meio científico em seu livro *Chemistry*. A primeira delas que podemos observar é a estequiometria da reação, na qual a cada um mol de gás nitrogênio reagindo com três mols de gás hidrogênio são produzidos dois mols de amônia. A segunda conclusão é que o processo apresenta natureza exotérmica às condições padrões (RIBEIRO, 2013).

Na presença de um catalisador de ferro, a reação apresenta maior rendimento. De acordo com Pergher (2005) o catalisador mais utilizado é a magnetita (FeO_4), muitas vezes enriquecida com óxido de potássio ou alumínio. O desempenho ótimo desse catalisador exige temperaturas por volta de 400°C e pressões entre 150 e 300 bar (OLIVEIRA et al., 2013).

Segundo estudos realizados por Carvalho (2016), em uma planta industrial típica, a corrente de entrada e saída do reator apresentam os dados apresentados pela Tabela 1.

Tabela 1 – Dados da planta de um reator de produção de amônia industrial

| Parâmetro | Entrada | Saída | |
|----------------------|-----------------|--------|-------|
| Composição molar (%) | H ₂ | 65,09 | 55,29 |
| | N ₂ | 23,37 | 21,02 |
| | NH ₃ | 1,77 | 12,30 |
| | Ar | 3,27 | 3,79 |
| | CH ₄ | 6,43 | 7,46 |
| Temperatura (°C) | 117,90 | 308,97 | |
| Pressão (bar) | 137,81 | 132,06 | |

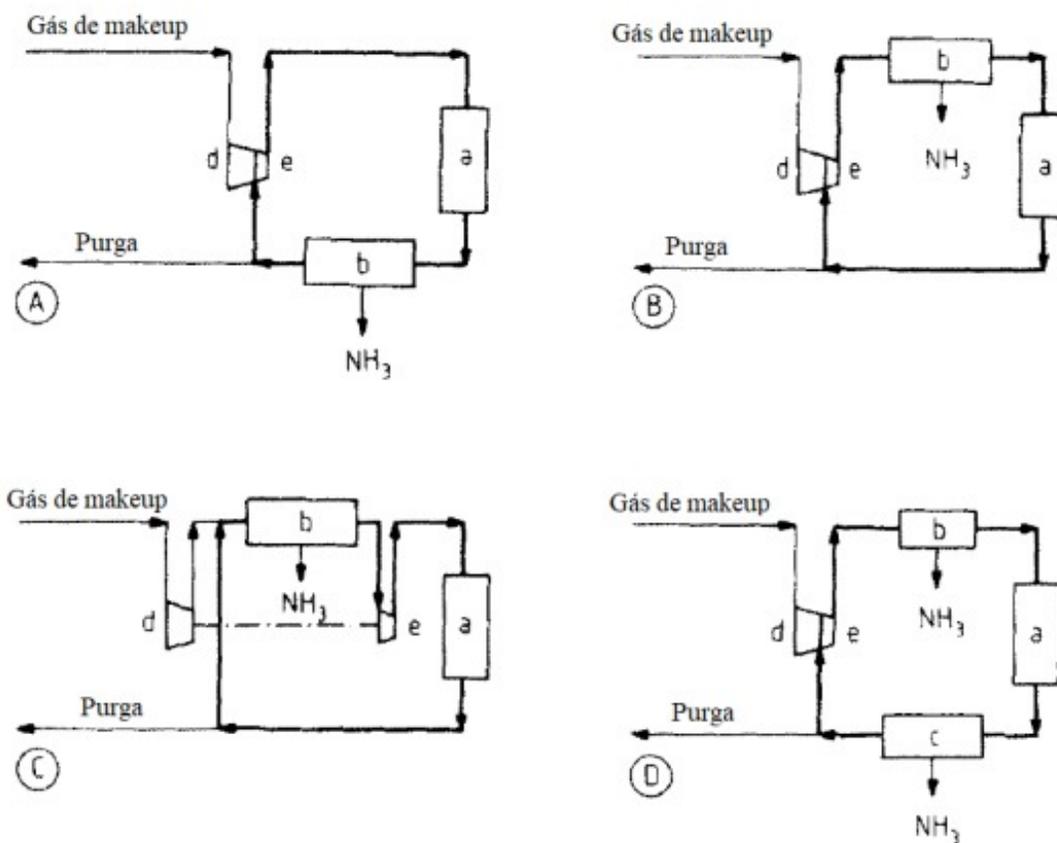
Fonte: Adaptado de Carvalho (2016).

A produção de amônia é geralmente dividida em 3 etapas principais. A primeira consiste na síntese e tratamento do gás de matéria-prima, a segunda no processo de compressão e a final na síntese e *loop* da amônia (CARDOSO, 2020), que é caracterizado pela etapa da síntese que retorna ao processo a maior parte dos reagentes que não são convertidos em produtos. Segundo Carvalho (2016), o reciclo se torna essencial para esse processo pela baixa conversão em amônia por passe no reator. A primeira etapa, dentre as selecionadas por Cardoso (2020), consiste no preparo dos reagentes necessários e da mistura pura entre eles para preparo do chamado “gás de síntese” ou também gás de *makeup*. Estes são a reforma do metano para síntese de H₂ e a separação de N₂ do ar, apresentados nas sessões subsequentes.

Segundo APPL (1999) são possíveis diferentes configurações para o *loop* de síntese da amônia. Tais configurações são classificadas de acordo com a localização do condensador da amônia inserido no processo e também o ponto da entrada dos gás de *makeup*. Os arranjos mais comuns para o processo em questão são apresentados pela Figura 1 e serão posteriormente explicados.

Na Figura 1, o reator é representado pela letra “a”, enquanto as letras “b” e “c” representam os condensadores utilizados nos processos. Já as letras “d” e “e” representam os compressores da síntese. O gás de *makeup* é processado puro e seco na Figura 1.A, enquanto na 1.B, há recuperação de NH₃ após o compressor de reciclo. Já na 1.C, a recuperação de NH₃ acontece antes do compressor de reciclo. E, por fim, na Figura 1.D estão presentes dois estágios de condensação de NH₃.

Figura 1 – Fluxogramas esquemáticos de *loops* de síntese de NH_3



Fonte: Cardoso (2020).

A Figura 1.A apresenta a síntese ideal para um gás de *makeup* isento de compostos sulfurosos que possam contaminar o catalisador, dessa forma, este pode ser alimentado diretamente ao conversor de síntese. Essa configuração representa o arranjo mais favorável do ponto de vista de menor gasto energético (APPL, 1999).

O arranjo representado pela Figura 1.B favorece casos em que o gás de *makeup* contém H_2O ou CO_2 , uma vez que, com a localização do condensador entre compressores e reator, há absorção desses compostos, fazendo com que a mistura de reagentes alimentada ao reator tenha maior grau de pureza. Entretanto, há desvantagens nessa configuração, como a diluição dos teores de amônia na corrente que segue para a condensação por seu contato direto com o gás de *makeup* e o fato de toda amônia produzida ser comprimida com o gás de reciclagem no processo (APPL, 1999).

O esquema detalhado pela Figura 1.C é conhecido como “four-nozzle compressor” e sua principal característica é evitar desperdícios de energia no processo, por uma compressão da corrente estar localizada imediatamente após a operação de separação de NH_3 . Nessa configuração é possível arrefecer o gás de reciclagem com água ou ar para reduzir o consumo de energia que ocorre em sistemas regulares de arrefecimento (APPL, 1999).

Quando o gás de reciclagem é comprimido junto ao de *makeup*, é feita a divisão da etapa de resfriamento, conforme a configuração mostrada pela Figura 1.D. Ela é aplicada em situações em que a pressão da etapa de síntese superam 250 bar. Nessas condições, a amônia pode ser liquefeita pelo simples resfriamento com água ou ar (APPL, 1999).

2.2 REFORMA DO METANO

Para o processo de reforma a vapor podem ser utilizadas diversas matérias-primas e as principais são apresentadas pela Tabela 2.

Tabela 2 – Fonte de matéria-prima para produção mundial de amônia em 1998

| Fonte de matéria-prima | Quantidade (t) |
|------------------------------|----------------|
| Gás Natural | 94.300.000 |
| Carvão e coque | 16.500.000 |
| Nafta | 7.300.000 |
| Outros derivados do petróleo | 4.400.00 |

Fonte: APPL (2006).

De acordo com a Tabela 2, em 1998, a fonte mais utilizada para reforma do metano era o gás natural, sendo 77% da quantidade total utilizada para produção mundial. Este consiste na mistura majoritária de metano e algumas impurezas e pode ser encontrado geralmente junto ao petróleo (ANGÉLICA, 2001). Estima-se que atualmente cerca de 70% da produção mundial seja realizada por essa mesma tecnologia, uma vez que é a mais abundante e com menor custo de produção quando comparada ao uso de biomassa e queima de carvão (BRIGHTLING, 2018).

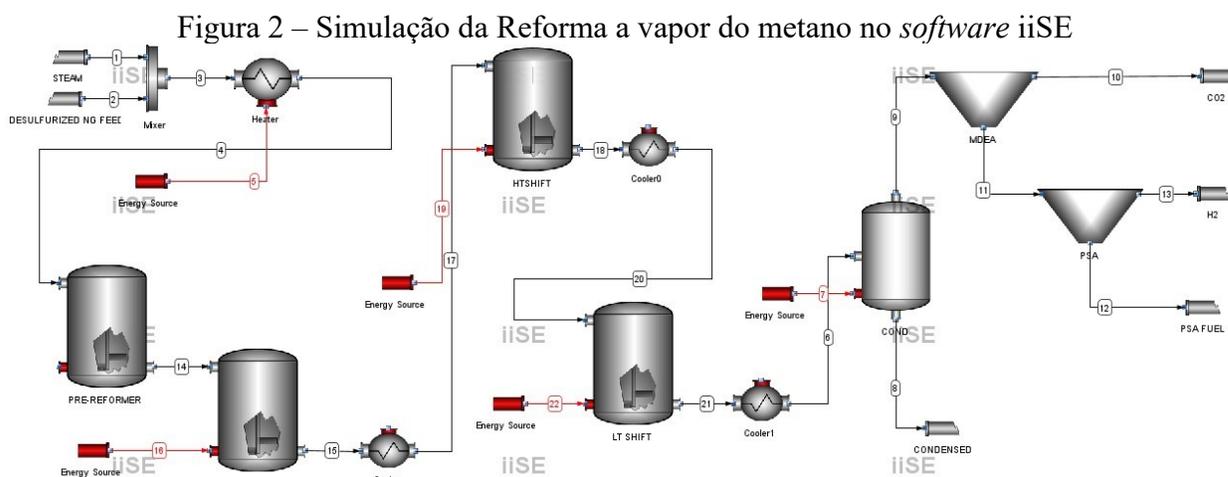
A falta da necessidade de uma planta auxiliar para o fornecimento de oxigênio também é uma grande vantagem da reforma a vapor, que reflete na redução de custos e espaço destinado a

operação da planta. Entretanto, esse processo apresenta como desvantagem o consumo alto de energia e alto custo de construção (SANTOS, 2013).

O gás de síntese produzido por essa operação é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e H_2 na proporção 1:3. Dentre os diversos processos para obtenção desse gás, apenas 4 são considerados viáveis: a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma autotérmica e a reforma a seco. A reforma a vapor é o processo mais comumente empregado para conversão de gás natural em gás de síntese. Ela consiste na reação de metano (CH_4) com vapor d'água entre 750 e 900°C e pressões entre 10 e 50 bar. A estequiometria entre vapor e metano na alimentação deve ser entre 2,5 e 5 para que seja reduzida a formação de coque e aumentada a conversão de carbono (MOHAMMED, 2012).

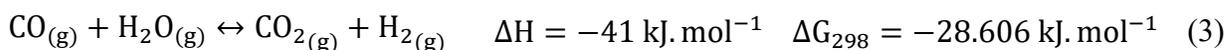
Na Figura 2 é mostrado o processo de reforma do metano de Molburg et al. (2003), presente no *software* iiSE para simulações de processos, com acesso gratuito. O processo se inicia com a remoção de líquidos misturados ao gás natural, seguido pela dessulfurização, na busca por evitar a contaminação de catalisadores utilizados no processo pelo enxofre (CARDOSO, 2020). Após tratado, o metano é então misturado ao vapor e aquecido entre 500 e 600°C, para que então alimente o reformador primário, que é responsável por converter hidrocarbonetos em CO e gás hidrogênio. Na reforma secundária, o produto reage adiabaticamente com ar preaquecido na presença de um catalisador à base de níquel, com isso, até 99% dos hidrocarbonetos adicionados no processo são convertidos (FRANCO, 2007).

Os reatores *SHIFT* são responsáveis pela conversão de CO em dióxido de carbono (CO_2), processo que tem como vantagem a geração de H_2 . Durante seu processo de purificação, o gás passa por processos que removem os gases CO e CO_2 restantes, evitando a formação de componentes indesejados no processo da síntese de amônia (CARDOSO, 2020).



Fonte: <http://www.iise.ltd/>

As reações de equilíbrio envolvidas nesse processo são apresentadas pelas equações 2 e 3 a seguir.



A Equação 2 é caracterizada por ser altamente endotérmica, enquanto a Equação 3 se caracteriza por ser exotérmica. Segundo Gerosa (2007), a segunda reação ocorre no resfriamento da mistura gasosa e é conhecida como *Water Shift Gas* (RAMOS, 2015).

2.3 SÍNTESE DE NITROGÊNIO

A produção industrial de gases tem uma relevância muito maior do que aparenta. Dentre os principais produtos desta indústria podem ser citados o oxigênio, nitrogênio e argônio e todos possuem aplicações em diferentes setores. O nitrogênio, por exemplo, apresenta aplicações desde a área química, como gás de pressurização, passando pelo setor energético, como agente anticontaminante em tubos e equipamentos, até na área da saúde para congelar e preservar materiais biológicos e destruir tecidos doentes (MELLO et al., 2006).

O processo de separação do ar é o responsável pela obtenção desses gases e conta com numerosos métodos divididos em duas categorias: os métodos físicos e químicos. Os métodos

físicos envolvem a liquefação seguida de fracionamento do ar líquido, já para os químicos podem ser utilizadas técnicas de adsorção, dessorção e também separação por membrana (MATAGRANO, 2016). A comparação entre os métodos citados pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 – Comparação entre métodos de separação de ar

| Processo | Status | Produção | Limite de Pureza (% vol) |
|-----------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|
| Adsorção | Semi-maduro | Baixa | 95 |
| Membranas Poliméricas | Semi-maduro | Baixa | ~40 |
| Separação Criogênica | Maduro | Excelente | 99+ |

Fonte: Adaptado de Smith et al. (2001).

Como pode ser visto na Tabela 3, o método de separação criogênica é o mais avançado dentre os apresentados devido ao desenvolvimento de pesquisa e tecnologia sobre ele dominante no mercado, alta capacidade de produção e elevada pureza dos produtos obtidos (SMITH et al., 2001). Na Figura 3, pode ser observado um esquema simplificado deste processo.

2.4 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

As ferramentas utilizadas para a Simulação de Processos se tornaram populares por volta dos anos 2000, entretanto, os primeiros estudos nessa área foram registrados em 1958 pela M. W. Kellogg Corp., que apresentou um sistema chamado *Flexible Flow* (KESLER e KESSLER, 1958). Apesar de ser executado em computadores de baixa capacidade para os padrões atuais, o sistema calculava os equipamentos de forma sequencial, alinhado a saída de um equipamento com os dados da entrada do subsequente e iterando processos com reciclo. Esta metodologia foi posteriormente nomeada como modular sequencial (SOARES, 2003).

A devida importância para métodos de simulação computacional foi dada quando houve a percepção de que *softwares* de simulação permitem que haja uma ideia prévia do processo antes que ele seja projetado fisicamente. Com uma boa simulação do processo, utilizando parâmetros adequados, se faz possível a realização de estudos que verificam a viabilidade econômica do processo. Nos dias atuais, grande parte dessas ferramentas são produzidas por empresas especializadas (GONÇALVES, 2015).

O CAPE-OPEN to CAPE-OPEN, mais conhecido como COCO, é um *software* com ambiente gratuito que é consistido pelos componentes COFE, uma interface para montagem de fluxogramas de forma intuitiva; TEA, o banco de dados com mais de 190 compostos químicos e mais de 100 métodos de cálculo de propriedades; CORN, o pacote numérico de reações (GONÇALVES, 2015). O cálculo realizado por esse *software* é do tipo modular sequencial, ou seja, cada unidade é calculada seguindo a sequência das correntes e os processos com reciclos são decompostos em uma ou mais sequências de cálculos (RODRIGUES, 2013).

Outro exemplo de simulador de processos industriais é o *Industrial Integrated Simulation Environment*, também conhecido como iiSE. Este é um simulador estacionário de processos que contém a maioria das operações unitárias presentes na indústria química, petroquímica e de geração e cogeração de energia. O iiSE possui mais de 1200 compostos em seu banco de dados com diversas propriedades físicas e termodinâmicas (ZANELLA, 2019) e é orientado a equações, ou seja, a partir da escolha de especificações arbitrárias pelo usuário, as equações correspondentes a todos os equipamentos do diagrama são resolvidas simultaneamente (FINLANYSON, 2014).

O simulador Aspen HYSYS também é um dos mais famosos *softwares* para simulação de processos aplicados a diferentes áreas da engenharia. Esse programa apresenta base termodinâmica consistente para determinação da propriedade física e comportamento de múltiplas substâncias

(AMIN et al., 2013). Este *software* também utiliza a técnica modular sequencial para simulação dos processos (FINLANYSON, 2014).

2.4.1 EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado são utilizadas para representar o comportamento de líquidos e vapores diante das propriedades de pressão, volume molar e temperatura (PVT) às quais eles são submetidos. Elas devem abranger uma ampla faixa dessas propriedades, porém, não devem ser complexas ao ponto de gerar dificuldades numéricas ou analíticas quando utilizadas (SMITH et al., 2020). Além disso, a escolha da equação de estado de forma correta é crucial para que o processo a ser simulado represente fielmente aqueles resultados encontrados na planta física.

A primeira equação de estado cúbica foi proposta por J. D. Van der Waals em 1873. Em 1949, foi iniciado um novo desenvolvimento de equações de estado cúbicas pela publicação de Redlich-Kwong. Após melhoramentos subsequentes, uma equação de estado cúbica genérica, a Equação 4, foi produzida (SMITH et al., 2020).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (4)$$

A atribuição dos parâmetros apropriados na Equação 4 leva às equações de van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson. As letras R, T e V representam respectivamente a constante ideal dos gases, temperatura e volume molar, enquanto a letra P representa a pressão do sistema. Os parâmetros ϵ e σ são números iguais para todas as substâncias, enquanto os parâmetros a (T) e b dependem da substância a ser estudada e têm seu cálculo apresentado pelas equações 5 e 6, respectivamente (SMITH et al., 2020).

$$a(T) = \psi \frac{R^2 T^2}{P} \quad (5)$$

$$b = \Omega \frac{RT}{P} \quad (6)$$

Nestas equações, ψ e Ω são números que independem da substância, apenas do modelo de equação de estado selecionada. Para a simulação de processos com reações de equilíbrio é recomendada a utilização do modelo termodinâmico de Peng-Robinson, por ser o que melhor se adequa às necessidades delas (AMIN, 2013). Os parâmetros utilizados para este modelo podem ser verificados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros atribuídos à equação de estado de Peng-Robinson

| Equação de Estado | ϵ | σ | Ψ | Ω |
|----------------------|-------------|-------------|---------|----------|
| Peng-Robinson (1976) | $1-2^{0,5}$ | $1+2^{0,5}$ | 0,45724 | 0,07780 |

Fonte: Adaptado de Smith et al. (2019).

Elisario (2013) simulou a unidade industrial de estocagem de amônia utilizando o *software* COCO. Através de seus resultados, foi comprovado que o modelo baseado na equação de Peng-Robinson como pacote termodinâmico é válido para a amônia nas faixas de pressão e temperatura da unidade industrial, uma vez que os dados obtidos na simulação foram fiéis aos dados de projeto. Em suas validações termodinâmicas, foi consolidado um erro médio de 3,19% de desvio para a equação de Peng-Robinson em relação aos dados da literatura, enquanto para o modelo de Soave-Redlich-Kwong, usado para fins comparativos, foi de 3,66%.

2.5 ESTIMATIVA DE CUSTO DE CAPITAL DE EMPREENDIMENTOS QUÍMICOS

As estimativas de investimento são uma parte crucial para execução de um novo projeto, uma vez que são elas que determinam o investimento necessário para que a lucratividade do projeto seja avaliada. Os custos de uma planta química são divididos em dois grandes grupos: o Capital de Investimento (CAPEX, do inglês *capital expenditure*) e os custos de operação (OPEX, do inglês *operational expenditure*).

O CAPEX se refere a custos correspondentes à construção e instalação da planta de forma a deixá-la pronta para operar, incluindo compra e instalação de equipamentos, a equipe do projeto, além do valor necessário para financiar a operação até que as receitas suportem as despesas. Isso inclui cargas iniciais de catalisadores, manutenção de estoque de matéria-prima e a compra do terreno também pode ser incluída (TURTON, 2008).

Por outro lado, os custos OPEX são associados à operação diária da planta química e podem ser fixos ou variáveis. Os custos fixos tendem a permanecer constantes em condições operacionais específicas, enquanto os variáveis dependem da quantidade produzida e medidas de outros níveis de atividade, como por exemplo, o custo de matéria-prima (TURTON, 2008).

2.5.1 ESTIMATIVA DO CAPEX

O custo de aquisição dos equipamentos em uma planta química constitui de 65 a 80% do valor do investimento fixo (PETERS et al., 2002). Por isso esses dados são a base da estimativa CAPEX e a partir desses dados de custo pode ser feita uma estimativa de investimento de capital. Dessa forma, a estimativa de compra de equipamentos deve ser preparada de forma a ser a mais precisa possível.

O orçamento com fornecedores só é feito no momento da compra dos equipamentos, por demandar tempo e comprometimento de informações do projeto. Os preços pagos podem diferir dos de catálogo, uma vez que não são levados em conta o poder de compra do cliente, descontos e sobretaxas. Dessa forma, é recomendada a procura por dados disponibilizados em literatura ou em *softwares* de estimativa de custos. Os dados disponíveis em literatura são adequados para fins acadêmicos, mas podem não refletir na precisão de projetos reais (TOWLER et al., 2013).

2.5.2 CORREÇÃO DA CAPACIDADE

Uma forma de corrigir o custo do equipamento utilizando o valor conhecido para um equipamento de tamanho distinto é a correção da capacidade. Ela é representada pela Equação 7.

$$\frac{C_{p_1}}{C_{p_2}} = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^n \quad (7)$$

em que C_p representa o custo de aquisição do equipamento e S sua respectiva capacidade. O expoente n é conhecido por economia de escala e varia de acordo com o tipo de equipamento. Geralmente está entre 0,3 e 1,2. Para compressores de estágio único é utilizado uma economia de escala de 0,67, enquanto para o de múltiplos estágios é utilizada uma de 0,75 (COUPER, 2003).

Se $n < 1$, as economias de escala fornecem uma vantagem de custo para tamanhos maiores. Ele representa um incentivo para produções em larga escala, uma vez que plantas maiores tendem a custar menos para construir por unidade de produto produzido. Para $n > 1$, há deseconomia de escala, ou seja, quando o equipamento excede o tamanho máximo que pode ser fabricado e enviado, são necessárias mais peças do equipamento, o que faz com que a economia de escala seja perdida (TURTON, 2008).

2.5.3 CORREÇÃO TEMPORAL

Outra correção a ser considerada é a atualização de dados históricos de custo. Esse método faz o uso de índices de custo publicados para ajustar os efeitos da inflação. Estes ajustes são relacionados aos custos presentes e passados e baseados em dados de mão de obra, material e energia publicados em estatísticas do governo (TURTON, 2008; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2018). A Equação 8 é referente a essa correção.

$$C_{p_{\text{atual}}} = C_{p_{\text{base}}} \left(\frac{i_{\text{atual}}}{i_{\text{base}}} \right) \quad (8)$$

Na equação anterior são representados os índices pertencentes a uma planta de processamento, que levam em conta o trabalho e os materiais necessários para fabricar o equipamento, entregá-lo e instalá-lo. O índice CEPCI se refere a uma média de todas as indústrias de processamento químico e suas atualizações são publicadas mensalmente pela revista *Chemical Engineering* (TURTON, 2008). No site dessa mesma revista também é possível acessar uma calculadora (PETERS et al., 2022) para estimar o custo de equipamentos para o ano de 2002, com CEPCI equivalente a 390,4 (PETERS et al., 2002).

2.5.4 ANÁLISE DE CUSTO MODULAR PELO MÉTODO DE GUTHRIE

A Análise de Custo Modular é apontada por pesquisadores como a melhor alternativa para a estimativa de custos de uma planta industrial (GUTIÉRREZ, 2003; SAAD, 2010). O método foi proposto por Guthrie a partir da análise de gastos de instalação de diferentes tipos de equipamentos em 42 plantas para desenvolvimento de um fator que englobasse custos diretos, indiretos, contingências e taxas. Turton et al. (2008) forneceu uma ferramenta para estimativa de custos, a CAPCOST, que utiliza desse método para realização dos cálculos de suas estimativas.

A partir da Análise de Custo Modular pode ser calculado o Custo Total de um módulo. Esse custo corresponde ao investimento necessário para realizar expansões ou alterações de pequenas dimensões em uma instalação já existente. O custo de contingências e taxas são assumidos como 15% e 3% respectivamente. Já o Custo Total para a instalação de uma nova planta (*Grass Root Cost* – C_{GR}) exige que sejam contabilizados o custo do desenvolvimento de locais, edifícios auxiliares, entre outros. São estimados que estes custos equivalem a 50% do custo total do módulo (TURTON, 2008). Dessa forma, o cálculo para o C_{GR} é demonstrado pela Equação 9.

$$C_{GR} = 1,18 \times \sum_{i=1}^n C_{BM,i} + 0,5 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (9)$$

em que C_{BM} é o custo total de cada módulo, levando em conta os parâmetros que os classificam para o processo em questão e C_{BM}^0 é o custo total do módulo a condições padrões.

Os módulos representam grupos de elementos de custo com características semelhantes e o custo do módulo (C_{BM}) é o custo de compra do equipamento multiplicado pelo fator F_{BM} , responsável por incorporar custos indiretos associados à compra e instalação do equipamento (TURTON, 2008). O custo do módulo pode ser calculado pela Equação 10, em que C_P representa o custo de aquisição do equipamento FOB (do inglês, *Free On Board*), ou seja, levando em conta apenas o custo da mercadoria e não de seu transporte.

$$C_{BM} = F_{BM} \times C_P^0 \quad (10)$$

em que F_{BM} é o fator de custo do módulo e C_P^0 o custo adquirido na condição base (com o material mais comum utilizado, geralmente aço carbono, operando à pressão ambiente).

Turton et al. (2008) compilaram no Apêndice A de seu livro dados de custo de aquisição de equipamentos para o ano de 2001 e ajustaram os parâmetros para a Equação 11. O C_P^0 é o custo da condição base do equipamento, fabricado geralmente em aço carbono e operando à pressão atmosférica. Para bombas, entretanto, é mais comum o uso de ferro fundido para fabricação do equipamento. O parâmetro A faz referência à capacidade ou ao tamanho do equipamento, enquanto os valores para K_1 , K_2 , K_3 e a faixa permitida para A dentro da correlação são tabelados (TURTON, 2008).

$$\log_{10} C_P^0 = K_1 + K_2 \times \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (11)$$

em que C_P^0 é o custo da condição base do equipamento, K_1 , K_2 e K_3 são os parâmetros estabelecidos pela correlação de Turton (2008) e A o parâmetro referente à capacidade do equipamento a ser estimado o custo.

Fábricas para a produção de fertilizantes nitrogenados precisam lidar com produtos de alta agressividade aos materiais metálicos, como por exemplo o CO_2 e o próprio NH_3 gerado, além de condições de temperatura e pressão que variam consideravelmente durante o processo. Dessa forma, em seus estudos, Queiroz (2012) concluiu que o uso de um aço inoxidável hiper duplex se mostrou o mais indicado para ser utilizado nos equipamentos da etapa de síntese, uma vez que este

apresenta um teor de 29% de cromo, o que facilita na formação de uma película que protege o equipamento dos reagentes, produtos e das condições de operação.

Para o cálculo de F_{BM} , é feito o uso da Equação 12, em que B_1 e B_2 são fatores que representam ajustes de elementos de custo para diferentes equipamentos. Já o F_M é um fator multiplicado para os materiais específicos de construção, enquanto o F_P ajusta os equipamentos para as pressões operacionais exigidas no projeto (TURTON, 2008).

$$F_{BM} = B_1 + F_P \times F_M \times B_2 \quad (12)$$

em que B_1 e B_2 são parâmetros tabelados estabelecidos de acordo com o tipo de equipamento a ser calculado, F_P é o fator de pressão do projeto e F_M o fator do material de construção específico.

Para o cálculo de F_{BM}^0 são considerados F_M e F_P iguais à unidade a condições normais de temperatura e pressão e equipamento fabricado em aço carbono na Equação 12 (TURTON, 2008). Dessa forma, o cálculo para C_{BM}^0 é feito de forma análoga pela Equação 10.

2.6 SIMULAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

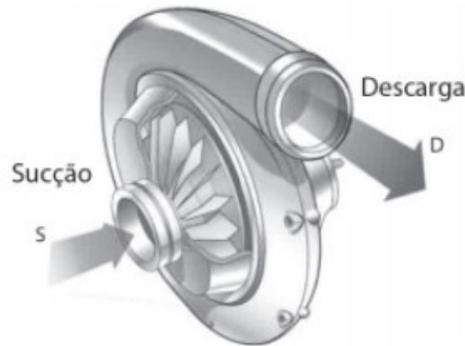
A simulação de equipamentos em *softwares* exige cálculos de equilíbrio e estudos termodinâmicos para que o processo se aproxime cada vez mais dos resultados alcançados na realidade. Além disso, para a obtenção dos parâmetros necessários para a realização da estimativa de custo, são necessários, para alguns equipamentos, recorrer a dados de projetos calculados por meio de equações presentes na literatura. A seguir são apresentadas as equações de dimensionamento para reatores e separadores, que podem ser empregadas para encontrar o parâmetro A da Equação 11 para os reatores de Haber-Bosch e para os vasos *flash*.

2.6.1 COMPRESSORES

Compressores são máquinas utilizadas para conversão de energia mecânica em movimento de fluidos gasosos. Em unidades industriais são utilizados compressores de grande porte. Para altas pressões são indicados compressores do tipo dinâmicos ou turbocompressores, dentre eles os

compressores centrífugos (CREMASCO, 2018). A Figura 4 mostra a esquematização de um compressor.

Figura 4 – Representação de um compressor



Fonte: Cremasco (2018).

Segundo Cremasco (2018), potência consumida (\dot{W}_u) do motor de um compressor de estágio único pode ser calculada através da Equação 13, sendo dependente da densidade do fluido (ρ), aceleração gravitacional (g), vazão (Q) e altura (H).

$$\dot{W}_u = \rho \times g \times Q \times H \quad (13)$$

Já para estágios múltiplos, a potência consumida pode ser calculada através da correlação para compressores de ar (Equação 14). O valor 1,69 se refere à constante empírica que quando se considera a diferença entre um processo de compressão real do isotérmico de um gás (CREMASCO, 2018).

$$\dot{W}_u = 1,69 \times R \times T_S \times p_S \times Q \times \ln\left(\frac{p_D}{p_S}\right) \quad (14)$$

Os parâmetros requeridos para o uso da Equação 14 são a constante de gases ideais (R), temperatura de sucção (T_S) e também as pressões na sucção (p_S) e na descarga (p_D).

Dentre os equipamentos chave para a simulação do processo produtivo de amônia, os compressores são os mais simples a serem simulados. Em seus estudos para este processo em específico, Alencar et al. (2019) assumiu uma eficiência de 75% para os compressores. No fluxograma do processo estudado pelo mesmo autor são apresentados dois compressores responsáveis por elevar a pressão da mistura de gases nitrogênio e hidrogênio de 30 bar a 202,65 bar, pressão exigida para a operação do reator, que será abordado no próximo tópico.

As plantas mais modernas para produção de amônia utilizam compressores centrífugos, que muitas vezes são movidos com o vapor de turbina produzido pela própria planta, o que evita perdas associadas à geração e transmissão de energia elétrica (EFMA, 2000).

2.6.2 REATORES PBR

A simulação do reator de Haber-Bosch já foi bem explorada na literatura. Amin et al. (2013) simulou o processo de produção de amônia utilizando o *software* Aspen Hysys 7.1 incorporado com o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, uma vez que este se encaixa melhor com reações dependentes majoritariamente do equilíbrio do processo. As correntes de reagentes eram submetidas no reator a uma temperatura de 400°C e 329 bar através de um catalisador de ferro e convertiam 26% do nitrogênio da entrada em amônia. Na saída do reator, a mistura era resfriada até 220°C e depois para 30°C, um processo que condensou mais da metade da amônia para separação posterior (AMIN et al., 2013).

Alencar et al. (2019), em sua simulação, estabeleceu a temperatura de 440°C no reator com fase vapor utilizando também o *software* COCO. Rodrigues (1984) apresentou os parâmetros industriais para a síntese de amônia utilizando diversos processos, dentre eles o de Haber-Bosch, com pressão entre 202,65 e 303,98 atm, temperatura de 500°C e catalisador de ferro, obtendo uma conversão de 20 a 22% dos reagentes em produto. Sacco (2019) concluiu que um reator de conversão fixa deveria ser usado para a simulação no COCO, uma vez que esse equipamento não foi o objetivo de seus estudos, não sendo levados em conta dados sobre a cinética da reação.

O principal equipamento para síntese da amônia é o reator de leito catalítico, isobárico e adiabático. A reação acontece na superfície do catalisador e é exotérmica, como citado anteriormente (CHEEMA et al., 2018). O reator de Haber-Bosch é um reator de leito recheado, também conhecido na literatura por PBR. Esses tipos de reatores são tubulares e recheados por partículas de catalisador. O volume de catalisador utilizado é o que define o volume do reator a ser utilizado (FOGLER, 2014).

Para a realização dos cálculos de volume do reator PBR é considerado o volume ocupado pelo catalisador (FOGLER, 2014). Cheema et al. (2018) estimou a capacidade do reator Haber-Bosch baseado nas equações a seguir. Com os dados de temperatura e pressão, são utilizadas as equações 15, 16 e 17 para cálculo da fugacidade (Φ_i) do nitrogênio, hidrogênio e amônia, respectivamente.

$$\Phi_{N_2} = 0,93431737 + 0,3101804 \times 10^{-3} \times T + 0,295895 \times 10^{-3} \times P - 0,270729 \times 10^{-6} \times T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6} \times P^2 \quad (15)$$

$$\Phi_{H_2} = \exp \left\{ e^{(-3,8402 \times T^{0,125} + 0,541)} \times P - e^{(-0,1263 \times T^{0,5} - 15,98)} \times P^2 + 300 \times [e^{(-0,011901 \times T - 5,941)}] \times (e^{-P/300} - 1) \right\} \quad (16)$$

$$\Phi_{N_2} = 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2} \times T + 0,4487672 \times 10^{-3} \times P - 0,1142945 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6} \times P^2 \quad (17)$$

Com a fugacidade calculada, é possível calcular também a atividade (α_i) de cada componente. Para isso se faz necessária a pressão do sistema e a fração molar (y_i) de cada um deles aplicados na Equação 18.

$$\alpha_i = y_i \times \Phi_i \times P \quad (18)$$

No equilíbrio, o cálculo da constante de equilíbrio (K) pode ser realizado conforme a Equação 19. Para a realização deste cálculo são utilizadas as atividades calculadas pela Equação 18.

$$K^2 = \frac{\alpha_{NH_3}^2}{\alpha_{N_2} \times \alpha_{H_2}^3} \quad (19)$$

A constante da taxa reação (k) é expressa pela equação de Arrhenius (Equação 20) em função da temperatura. O fator de frequência (k_0) e a energia de ativação (E_a) para a decomposição da amônia são tabelados a partir de estudos prévios realizados por Cheema et al. (2018), que investigou o comportamento de um leito catalítico para produção de amônia mantido entre 400 e 500°C, e podem ser encontrados na Tabela 5.

$$k = k_0 \times e^{-E_a/R \times T} \quad (20)$$

Tabela 5 – Propriedades de catálise

| α | k_0 (kmol/m ³) | E_a (kJ/kmol) |
|----------|------------------------------|----------------------|
| 0,5 | $8,8490 \times 10^{-4}$ | $1,7056 \times 10^5$ |

Fonte: Cheema et al. (2018).

A partir dos parâmetros obtidos pelas equações anteriores é possível realizar o cálculo da velocidade da reação no equilíbrio pela Equação 21.

$$R_{\text{NH}_3} = k_2 \left[K^2 \times a_{\text{N}_2} \times \left(\frac{a_{\text{H}_2^3}}{a_{\text{NH}_3^2}} \right)^\alpha - \left(\frac{a_{\text{NH}_3^2}}{a_{\text{H}_2^3}} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (21)$$

Dessa forma, o volume de catalisador no reator PBR pode ser calculado através da Equação 22. Para isso é considerada a vazão molar de gás nitrogênio no reator e também a conversão de nitrogênio em amônia (representada por X) no processo.

$$dV = \frac{2 \times \dot{n}_{\text{N}_2}}{R_{\text{NH}_3}} dX \quad (22)$$

Cheema et al. (2018) considerou um leito catalítico de fluxo radial para desenvolvimento da equação 22, uma vez que esse gradiente permite lidar com partículas de diâmetros pequenos com alta eficiência catalítica. Segundo o mesmo autor, para partículas entre 1,5 e 3 mm, a taxa de formação de amônia pode ser calculada sem a correção de fatores de efetividade, considerando apenas o transporte convectivo de calor e massa entre o fluxo gasoso e o leito catalítico.

2.6.3 VASOS *FLASH*

A separação por meio da destilação *flash* é o processo mais utilizado na indústria química e nele acontece a separação de componentes por meio da vaporização baseado na volatilidade entre eles. Uma das vantagens desse método está em não precisar de um outro componente para separação, como ocorre nos demais métodos (MCCABE, 2005). A simulação do vaso *flash* no *software* COCO requer apenas a inserção do equipamento no processo. Ao ser simulado, os cálculos definem os parâmetros utilizados durante a separação.

O dimensionamento do vaso *flash* requer a análise das correntes de saída do separador. Segundo o roteiro de Wankat (2012), o primeiro passo é a determinação da vazão das correntes líquida (L) e vapor (V) e suas composições, x_i e y_i , respectivamente. Além desses dados, as densidades (ρ_L e ρ_V) e massas molares (MM_L e MM_V) também pode ser obtidas a partir da simulação. A multiplicação entre a vazão da corrente com sua respectiva massa molar resulta na vazão mássica daquela fase em específico (W_i). A Equação 23 demonstra o cálculo de F_{LV} , parâmetro utilizado para calcular o parâmetro K_{drum} , representado na Equação 24.

$$F_{LV} = \frac{W_L}{W_V} \times \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (23)$$

$$K_{\text{drum}} = \left(1 \text{ ft/s}\right) \times \exp[A + B \times \ln F_{LV} + C \times \ln F_{LV}^2 + D \times \ln F_{LV}^3 + E \times \ln F_{LV}^4] \quad (24)$$

Os parâmetros A a E da Equação 23 podem ser consultados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros da Equação 22

| Parâmetro | Valor |
|-----------|---------------|
| A | -1,8774780970 |
| B | -0,1870744085 |
| C | -0,0010148518 |
| D | -0,8145804597 |
| E | -0,0145228667 |

Fonte: Wankat (2012).

Com os dados acima mencionados se faz possível o cálculo da velocidade permeável no meio (u_{perm}), conforme a Equação 25.

$$u_{\text{perm}} = K_{\text{drum}} \times \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (25)$$

A área seção transversal (A_C) pode ser então calculada, bem como o diâmetro (D) do equipamento. Ambas os cálculos estão representados pelas equações 26 e 27, respectivamente.

$$A_C = \frac{V \times MM_V}{u_{\text{perm}} \times \rho_V} \quad (26)$$

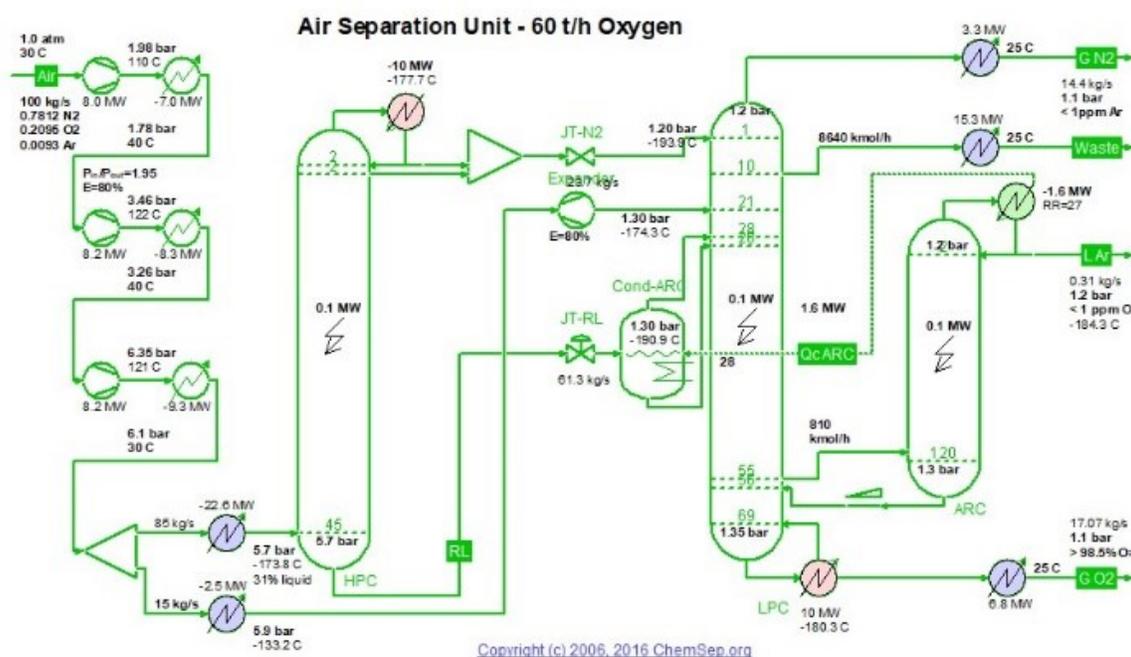
$$D = \sqrt{\frac{4 \times A_C}{\pi}} \quad (27)$$

Uma regra prática para a aplicabilidade destas equações é que a razão entre a altura total da coluna (h_{total}) pelo seu diâmetro deve estar entre 3 e 5. Dessa forma, é possível calcular também a altura da coluna, completando seu dimensionamento.

3. METODOLOGIA

Para simulação do processo produtivo de amônia foram necessárias as simulações prévias das unidades de reforma do metano e de separação de ar. Ambas foram simuladas através do CAPE-OPEN Flowsheet Environment (COFE), disponível no *software* COCO® v.3.3, sendo a segunda um modelo já simulado proposto pelos próprios idealizadores do *software*. Na Figura 5 é representada a unidade de separação de ar utilizada para produzir o gás nitrogênio, um dos reagentes utilizados na produção de amônia.

Figura 5 – Unidade de separação de ar



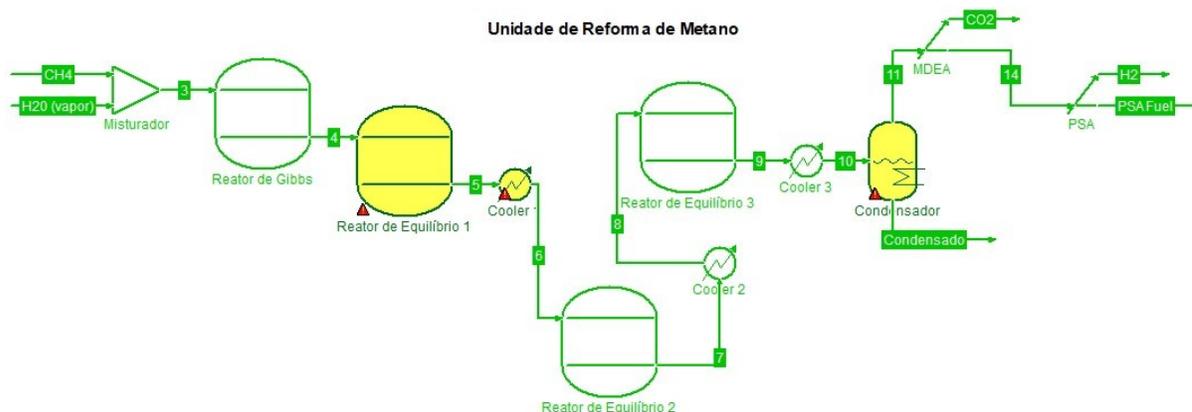
Fonte: <http://www.chemsep.org/>

A unidade de separação de ar trabalha com um fluxo molar de 12.431,2 kmol/h de ar que entra a 1,01 bar e 30°C na unidade para produção de aproximadamente 1.752,7 kmol/h de gás nitrogênio à 1,1 bar e 25°C. Para realização da simulação, Kooijman (2006), utilizou as equações de estado de Peng-Robinson.

Na Figura 6 é apresentada a unidade de reforma do metano para a produção do gás hidrogênio simulada, o segundo reagente a ser utilizado para a produção de amônia. Para que esta

fosse realizada, foram considerados e adaptados dados da simulação disponível no *software* iiSE (MOLBURG et al., 2003).

Figura 6 – Unidade de reforma do metano a vapor



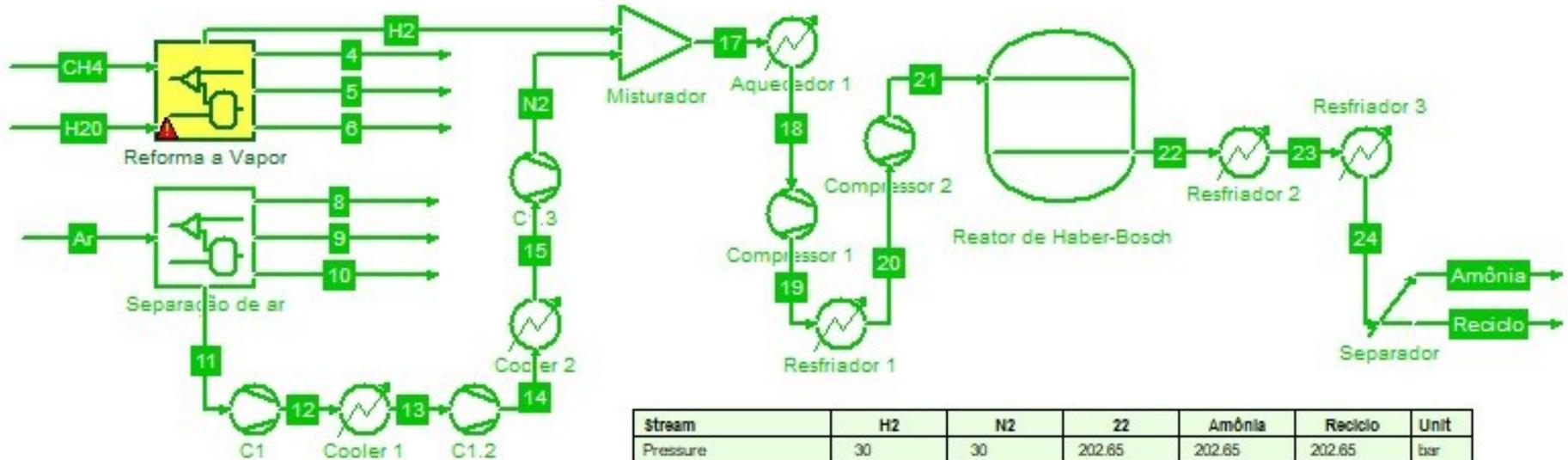
Fonte: Da autora (2022)

Para realização dessa simulação foram utilizados fluxos de 1.472,5 kmol/h de metano e 4.417,5 kmol/h (ALENCAR et al., 2019) de vapor de água que entram no processo a 30 bar e 560°C, conforme Ramos (2015). As equações de estado utilizadas para essa simulação também foram de Peng-Robinson, assim como todas as demais simulações apresentadas a seguir, e foi produzida uma quantidade de 2.116,5 kmol/h de gás hidrogênio a 30 bar e 95°C.

3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA AMÔNIA

A partir das unidades apresentadas anteriormente foi possível a realização da simulação do processo de produção da amônia. Os equipamentos das simulações foram enumerados de forma a se assemelhem às funções dos equipamentos da simulação de Alencar et al. (2019). No primeiro momento, a simulação estudada por Alencar et al. (2019) foi reproduzida e adaptada, conforme apresentada pela Figura 7.

Figura 7 – Validação do processo de Haber-Bosch simulado por Alencar et al. (2019)



| UO | Parameter | Value | Unit |
|-----------------------|--------------------------------|--------|------|
| Compressor 1 | Pressure | 100 | bar |
| Compressor 2 | Pressure | 202.65 | bar |
| Aquecedor 1 | Outlet temperature | 200 | °C |
| Resfriador 1 | Outlet temperature | 300 | °C |
| Resfriador 2 | Outlet temperature | 220 | °C |
| Resfriador 3 | Outlet temperature | 30 | °C |
| Reator de Haber-Bosch | Conversion Nitrogen reaction R | 0.21 | |
| Reator de Haber-Bosch | Temperature | 440 | °C |
| Separador | Split factor Ammonia | 0.95 | |

| Stream | H2 | N2 | 22 | Amônia | Reciclo | Unit |
|---------------------------|---------|-------------|-------------|---------|-------------|----------|
| Pressure | 30 | 30 | 202.65 | 202.65 | 202.65 | bar |
| Temperature | 95.0121 | 102.795 | 440 | 30 | 30 | °C |
| Flowrate | 2116.5 | 1752.7 | 3133.07 | 699.329 | 2433.74 | kmol / h |
| Mole frac Methane | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mole frac Water | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mole frac Hydrogen | 1 | 0 | 0.323102 | 0 | 0.415944 | |
| Mole frac Carbon dioxide | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mole frac Carbon monoxide | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| Mole frac Nitrogen | 0 | 1 | 0.441942 | 0 | 0.568932 | |
| Mole frac Oxygen | 0 | 3.47418e-10 | 1.94353e-10 | 0 | 2.50199e-10 | |
| Mole frac Argon | 0 | 3.27083e-07 | 1.82977e-07 | 0 | 2.35555e-07 | |
| Mole frac Ammonia | 0 | 0 | 0.234956 | 1 | 0.0151235 | |

Fonte: Da autora (2022)

O gás hidrogênio que deixa o processo de reforma a vapor foi encaminhado diretamente ao processo de produção de amônia. O gás nitrogênio, por sua vez, passa por uma unidade de compressores e resfriadores para atingir pressão e temperatura próximas às da corrente de gás hidrogênio, para que entrem no misturador em condições de temperatura e pressão próximas.

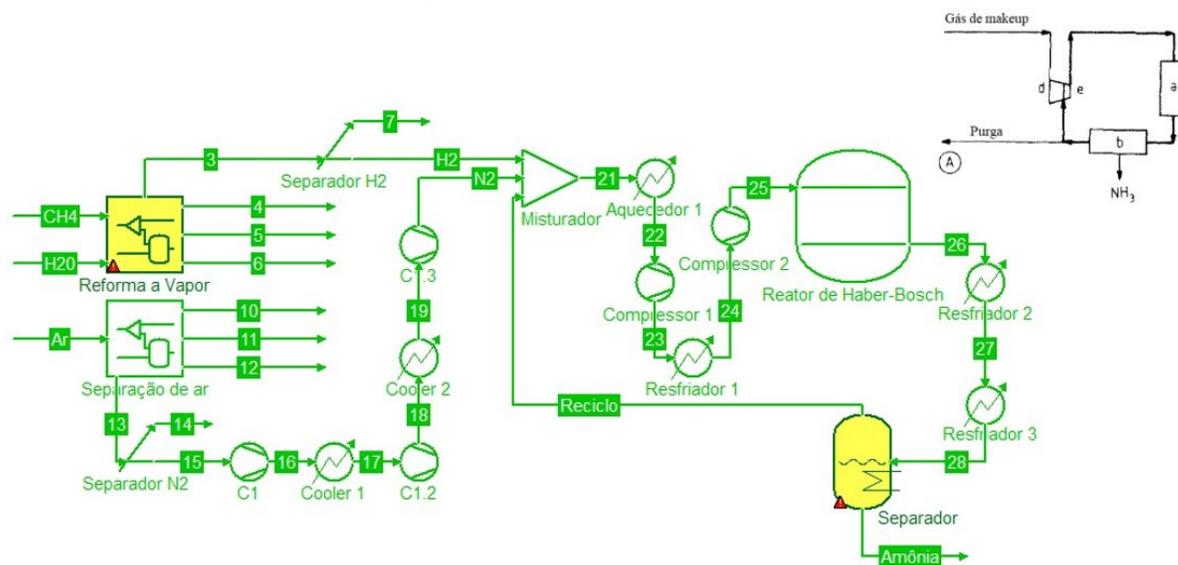
Após serem misturadas, as correntes de hidrogênio e nitrogênio passam por uma unidade de compressores para atingirem a temperatura e pressão requeridas pelo reator de Haber-Bosch. Este foi modelado usando parâmetros apresentados por Sacco (2019) e Alencar et al. (2019). Sacco (2019) considerou um reator do processo Haber-Bosch operando a 500°C sob pressão entre 202,65 e 303,98 bar, com ferro como catalisador com uma conversão de nitrogênio em amônia de 20 a 22%. Assim, neste trabalho, foi utilizada uma conversão de 21% de gás nitrogênio em amônia a 202,65 bar com a mesma temperatura utilizada por Alencar et al. (2019), de 440°C. Nessa simulação foram produzidos 699,3 kmol/h de amônia a 202,65 bar e 30°C.

A partir da simulação reproduzida pela Figura 7 foram simuladas as rotas propostas por Cardoso (2020). As quantidades de nitrogênio e hidrogênio foram ajustadas para que entrassem na proporção 1:3 no processo, assim como realizado por Alencar et al. (2019), possibilitando que o *software* realizasse os cálculos da simulação respeitando as iterações necessárias.

Apesar de Alencar et al. (2019) utilizar em sua simulação um separador de componentes, um recurso presente no *software* COCO para separar da corrente apenas o composto desejado, para as rotas A, B e D foram usados separadores do tipo *flash* atuando com pressão de 202,65 bar e temperatura de -59,15°C, ambas de acordo com os estudos de Sacco (2019). Para a Rota C foi utilizado um separador atuando a -59,15°C, entretanto, atuando a 100 bar, consequência de sua localização nesse processo.

A Figura 8 apresenta a simulação da Rota A com a mesma disposição da simulação anterior, entretanto, considerando agora o reciclo voltando para o processo.

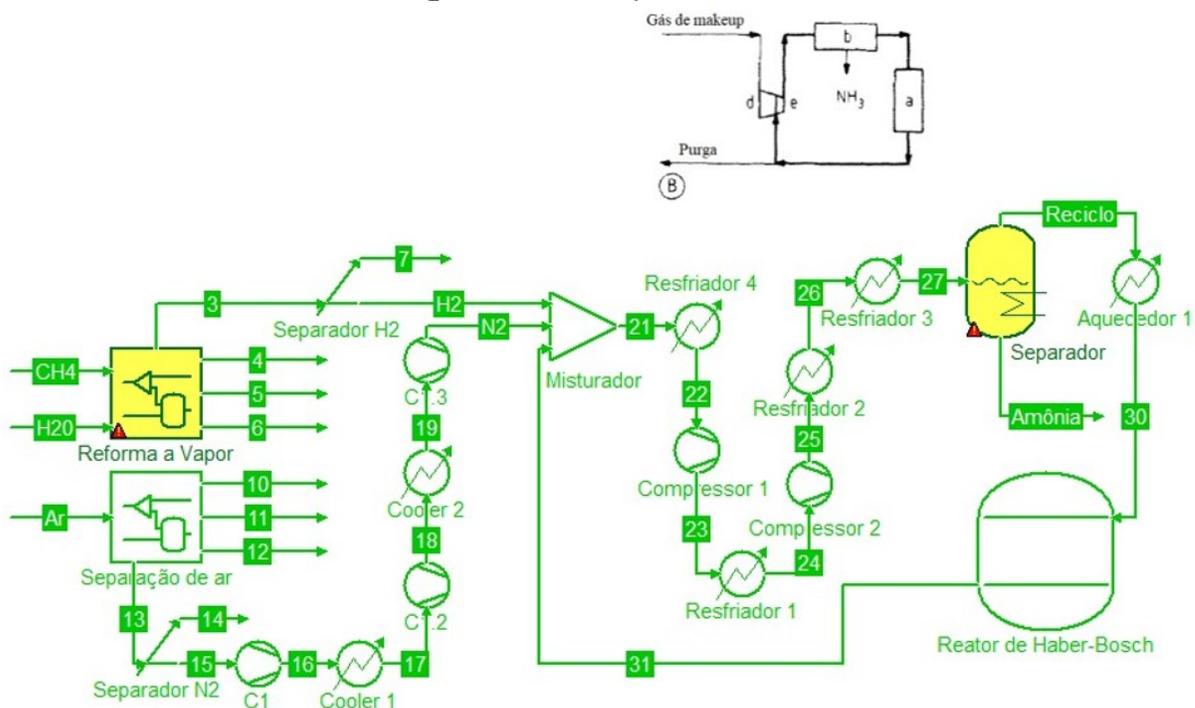
Figura 8 – Simulação da Rota A



Fonte: Da autora (2022).

Para a Rota B, o separador foi localizado entre a unidade compressora e o reator, resultando na simulação apresentada pela Figura 9.

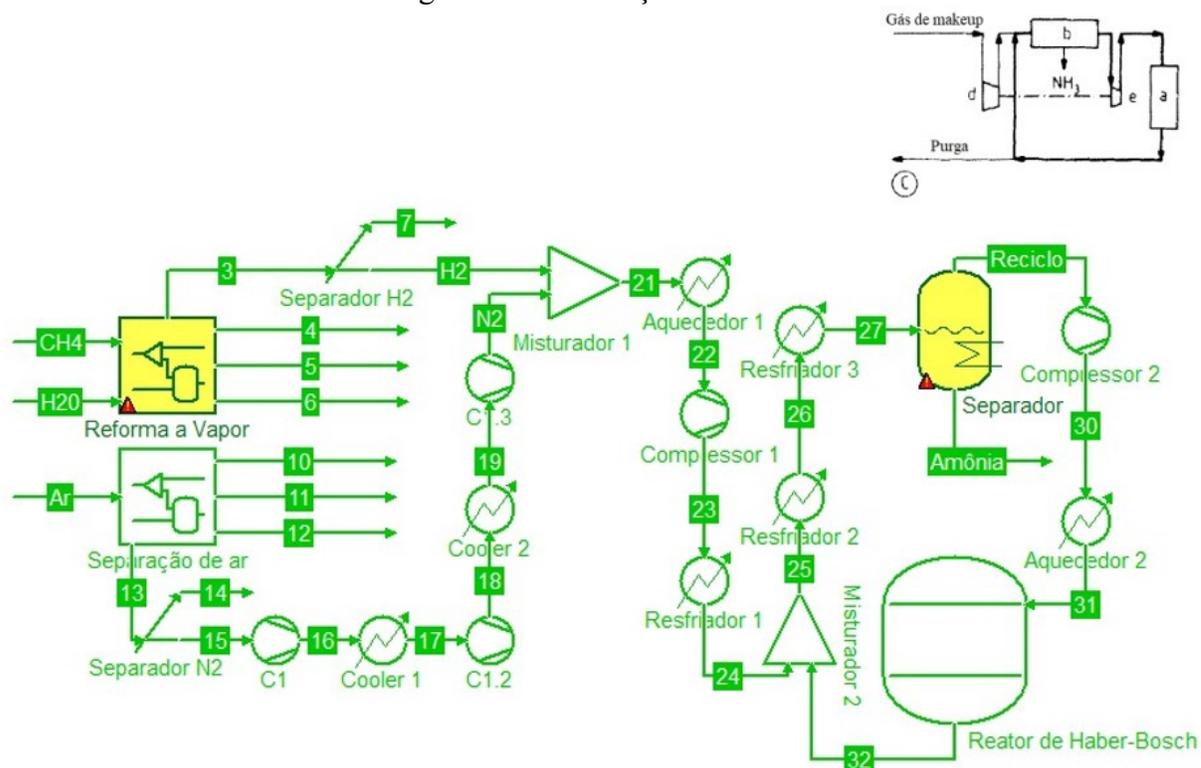
Figura 9 – Simulação da Rota B



Fonte: Da autora (2022)

Já para a simulação da Rota C, os compressores utilizados no processo foram separados sendo um deles deixado por fora do *loop* do processo conforme mostrado pela Figura 10.

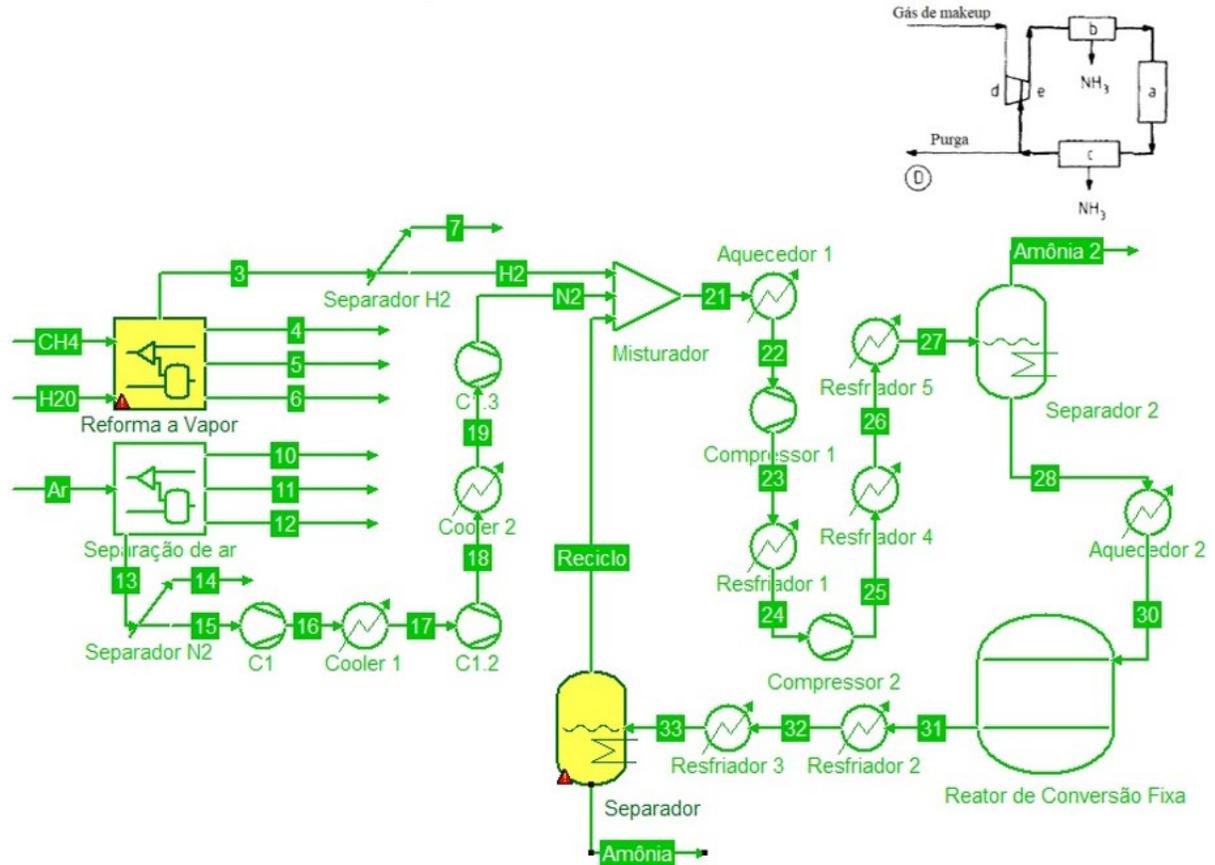
Figura 10 – Simulação da Rota C



Fonte: Da autora (2022).

Para a última rota proposta, foi adicionado um separador entre a unidade de compressão e o reator conforme apresentado pela Figura 11.

Figura 11 – Simulação da Rota D



Fonte: Da autora (2022).

3.2 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Para a estimativa de custo de cada rota em relação à quantidade de amônia produzida utilizaram-se parâmetros do Apêndice A do Turton (2008) para a análise de custo modular a partir do dimensionamento dos equipamentos utilizados nos processos. A partir das dimensões calculadas, foi feita a estimativa de custo de compra e a atualização temporal deste valor usando o índice CEPCI referente a 2021 como 772,5 segundo Charles (2022).

Para a estimativa de custo dos compressores foram utilizados valores de potência útil, um parâmetro já fornecido pelo próprio *software* durante a simulação. Conforme EFMA (2000), foram considerados compressores do tipo centrífugo. Como todos os compressores simulados apresentaram valores acima da faixa indicada por esse apêndice, a Equação 7 foi utilizada para calcular o custo de compra deste equipamento com n igual a 0,75 para as rotas A, B e E, enquanto para a Rota C foi utilizado 0,67 (GUTHRIE, 1969). O valor foi então corrigido para o ano de 2021 através da Equação 8. Em seguida, calculou-se o custo do módulo (C_{BM}) a partir da figura A.19 e

da Tabela A.6 do Apêndice A do Turton (2008) encontrando-se o F_{BM} de para os compressores com os parâmetros previamente estabelecidos.

Para cálculo do volume do reator foi utilizada a equação de projeto de um reator PBR, seguindo a sequência das equações do tópico 2.6.2 segundo os estudos de Cheema et al. (2018) para o *design* de um reator Haber-Bosch para produção de amônia. Todos os reatores simulados apresentaram as mesmas condições de temperatura, pressão e conversão de N_2 , de 202,65 bar, 440°C e 21%, respectivamente. Foram consideradas as correntes de saída dos reatores de cada simulação para coleta de dados da composição molar no reator. Para determinação do diâmetro e da altura deste equipamento foram consideradas as faixas disponíveis para estimativa de custo. Desta forma, a partir da escolha de um diâmetro que suportasse uma altura dentro da faixa disponível, foram calculadas as alturas dos equipamentos.

Para cálculo de custo do reator foram consideradas torres verticais de aço carbono recheadas, uma vez que o reator de Haber-Bosch é um reator catalítico. Após o cálculo de C_P^0 e a correção temporal pela Equação 8 foram encontrados os fatores de módulo F_{BM} , através da Equação 12, e F_{BM}^0 através da mesma equação adaptada para parâmetros em condição padrão. A partir desses fatores foram calculados C_{BM} , a partir da Equação 10.

Para o volume do separador foram utilizadas as equações de projeto de um vaso *flash* do tópico 2.6.3, utilizando as correntes de “Amônia” e “Refluxo” de cada simulação, sendo a mais densa a corrente líquida do vaso, enquanto a menos densa a de vapor. O diâmetro dos vasos foi estabelecido de forma a respeitar a proporção H/D. Estes equipamentos foram considerados como colunas verticais de aço carbono com diâmetro de 1 m para as rotas A, B e D e de 3m para a Rota C. Para a estimativa de custo desse equipamento, foi utilizado o Apêndice A de Turton (2008), considerando este equipamento como um vaso vertical de processo. O parâmetro exigido para o cálculo do custo da coluna foi o volume em metros cúbicos. A partir dos parâmetros B_1 e B_2 do mesmo apêndice de Turton (2008) foi calculado F_{BM}^0 para este equipamento.

A Tabela 7 mostra os fatores calculados para cada equipamento de acordo com a necessidade para a sua estimativa de custo.

Tabela 7 – Fatores de módulo, material e pressão de acordo com Turton (2008)

| Equipamento | Parâmetro | |
|--------------------|------------------|--------|
| Compressor | F_{BM} | 2,8 |
| Reator | F_{BM}^0 | 4,07 |
| | F_M | 1 |
| | F_P | 22,45 |
| | F_{BM} | 43,10 |
| Separador | F_{BM}^0 | 4,07 |
| | F_M | 1 |
| | F_P | 22,45* |
| | F_{BM} | 43,11* |

* exceto para o separador da Rota C, que foi encontrado um valor de F_P igual a 30,31 e F_{BM} de 57,42.

Fonte: Da autora (2022).

Posteriormente fez-se a estimativa do custo total para instalação de nova planta de cada rota proposta (Equação 9). Para fins comparativos, a receita de cada rota foi estimada em base anual. Para este cálculo foi considerada uma massa molar de NH_3 de 17,03 kg/kmol e o preço da amônia de 181 US\$/t, média dos valores FOB para importações em 2019, segundo relatório da Empresa de Pesquisa Energética, EPE (2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns equipamentos da simulação, principalmente separadores, foram sinalizados pelo COCO com um sinal de atenção. Este fato ocorreu devido às altas temperaturas exigidas pelo processo em questão, que ocasionaram na extrapolação dos resultados com temperatura fora da faixa sugerida pela equação de estado de Peng-Robinson. Entretanto, os resultados apresentados neste trabalho são confiáveis para estudo, uma vez que Alencar et al. (2019) e Cardoso (2020) simularam o processo em condições de temperatura semelhantes pelos *softwares* COCO e Aspen, respectivamente, considerando a mesma equação de estado e suas extrapolações. A partir das simulações realizadas para cada rota foram obtidos os resultados apresentados pela Tabela 7.

Tabela 8 – Dados das simulações das rotas A, B, C e D do processo de Haber-Bosch

| Equipamento | Parâmetro | Rota A | Rota B | Rota C | Rota D |
|-----------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| Compressor 1 | Potência útil (kW) | 19.817,35 | 20.053,19 | 5.947,43 | 19.812,02 |
| Compressor 2 | Potência útil (kW) | 13.401,88 | 11.226,00 | 9.086,77 | 13.398,28 |
| Reator de Haber-Bosch | Fluxo molar (kmol/h) | 7.930,43 | 6.779,00 | 11.110,00 | 7.927,92 |
| | Fração molar H ₂ (%) | 48,84 | 40,03 | 44,33 | 48,82 |
| | Fração molar N ₂ (%) | 33,15 | 38,78 | 23,54 | 33,16 |
| | Fração molar NH ₃ (%) | 18,01 | 21,19 | 32,13 | 18,02 |
| Separador | Fluxo molar (kmol/h) | 1.402,27 | 1.402,00 | 1.409,00 | 1.402,27 |
| | Fração molar NH ₃ (%) | 99,68 | 99,68 | 99,67 | 99,68 |
| Separador 2 | Fluxo molar (kmol/h) | - | - | - | 1,23x10 ⁻¹² |
| | Fração molar NH ₃ (%) | - | - | - | 0,52 |

Fonte: Da autora (2022).

A partir da Tabela 7 é possível observar que o Compressor 1 da Rota B apresentou a maior demanda de energia quando comparados aos demais compressores das demais rotas. Essa rota em questão apresentada é diferenciada pela localização do separador entre a unidade compressora e o reator (Figura 9). Já o compressor com menor energia demandada foi o Compressor 1 da Rota C (Figura 10), localizado fora do *loop* de síntese. Quando comparados aos demais Compressores 1, o compressor dessa rota apresenta demanda de energia também significativamente menor. Tal análise traz a observação de que, quando em estágio múltiplos, estes equipamentos exigem maior

demanda de energia do que quando são separados por outros equipamentos. Tal resultado pode ser explicado pelas aproximações que a equação para múltiplos estágios apresenta para tornar o cálculo possível, utilizadas em todas as rotas, exceto na Rota C. Apesar de apresentarem demanda de energia mais próximas entre si do que os Compressores 1, dentre os Compressores 2, o compressor da Rota C também se destaca por apresentar a menor demanda de energia.

Conforme a literatura, a conversão de nitrogênio em amônia utilizando o reator de Haber-Bosch varia entre 20 e 25%, resultando, dessa forma, em uma corrente de saída do reator com fração molar de N_2 entre 23 e 40% aproximadamente. Quando calculados o fluxo molar de nitrogênio na corrente do reator, é possível observar que para as quatro rotas em questão esse fluxo é de aproximadamente 2.620 kmol/h de N_2 para todas elas. Além disso, a porcentagem molar de H_2 na saída do reator foi de 40 a 50% aproximadamente (parte majoritária da corrente) nas quatro configurações simuladas.

A variação de fluxo molar de H_2 entre as quatro rotas foi um pouco maior, sendo o maior fluxo na Rota C, com aproximadamente 4.900 kmol/h, enquanto a Rota B, de menor fluxo, com aproximadamente 2.700 kmol/h, uma diferença entre estas de aproximadamente 2.200 kmol/h. As rotas B e D, por sua vez, apresentaram comportamento similar, com um fluxo molar de H_2 de aproximadamente 3.870 kmol/h.

A Rota C foi responsável pela maior porcentagem de NH_3 na saída do reator, com pouco mais de 30%. Essa rota também foi responsável pelo maior fluxo molar de NH_3 quando comparada às demais rotas. Enquanto as rotas A, B e D apresentaram fluxo molar de aproximadamente 1.430 kmol/h de NH_3 , a Rota C apresentou um fluxo molar de aproximadamente 3.600 kmol/h da mesma substância, o que resulta em um fluxo molar de amônia quase 150% maior que nas demais rotas. A mesma rota também foi a responsável por uma porcentagem molar de NH_3 maior do que a de N_2 na saída do reator.

O uso de um separador isobárico e adiabático resultou, para a simulação, a obtenção de uma corrente de amônia muito próxima à pureza no final das rotas, com um fluxo molar de aproximadamente 1.400 kmol/h mais de 99% de fração molar de amônia para todas as rotas simuladas. O Separador 2, entretanto, localizado na última rota simulada apresentou resultados insatisfatórios quando comparados aos demais simuladores, por apresentar um fluxo molar e fração molar de NH_3 irrisórios.

A partir dos dados da Tabela 7 foram calculados para os reatores e separadores os parâmetros de dimensionamento de equipamentos apresentados na Tabela 8.

Tabela 9 – Parâmetros calculados para os reatores e separadores das rotas B, C, D e E

| Equipamento | Parâmetro | Rota A | Rota B | Rota C | Rota D |
|-----------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Reator de Haber-Bosch | Volume (m ³) | 4,00 | 4,08 | 4,13 | 4,00 |
| | Diâmetro (m) | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| | Altura (m) | 5,10 | 5,20 | 5,26 | 5,10 |
| Separador | Volume (m ³) | 2,87 | 3,24 | 116,70 | 2,69 |
| | Diâmetro (m) | 1,00 | 1,00 | 3,30 | 1,00 |
| | Altura (m) | 3,65 | 4,04 | 13,64 | 3,80 |

Fonte: Da autora (2022).

Os valores calculados para volume de catalisador e tomados como volume do reator para fins comparativos foram muito próximos nas quatro rotas, resultado esperado, uma vez que as correntes de entrada são similares em todas elas. A Rota C apresenta um equipamento ligeiramente maior comparada às demais mesmo sendo a Rota C e maior fluxo molar na saída do reator, ou seja, os mais de 3.000 kmol/h quando comparado às demais rotas não influenciaram tanto para o resultado do dimensionamento deste equipamento quando são seguidos os estudos de Cheema et al. (2018) para o cálculo.

O volume do separador foi variável de acordo com sua disposição no processo em que estava localizado. É possível notar que a Rota D comporta os dois separadores de menor volume comparados às demais, enquanto o separador de maior volume foi localizado na Rota C. A diferença de volume é dada pela diferença entre a densidade dos fluidos na corrente de entrada do separador dessa rota serem extremamente próximas, além disso, o vaso *flash* dela opera a uma pressão de 100 bar, por estar localizada entre as duas unidades de compressores nesse arranjo. É importante destacar também que a altura desse separador é significativamente maior quando comparada aos demais Separadores simulados, o que pode trazer dificuldades para o transporte do equipamento, segundo Turton (2008).

Na Tabela 9 são apresentados os custos dos equipamentos na condição base, C_P^0 (Equação 11), o custo do módulo nas condições base, C_{BM}^0 (Equação 10), e o custo do módulo nas condições

em que os equipamentos operam na simulação, todos ajustados para o ano de 2021 de acordo com a Equação 8. Na mesma tabela também é apresentado o custo para a construção de novas plantas (C_{GR}) considerando as quatro rotas propostas, conforme (Equação 9), juntos à análise de custos pela quantidade de amônia produzida por cada rota.

Tabela 10 – Estimativa de C_P^0 , C_{BM}^0 , C_{BM} e C_{GR} para 2021

| Equipamento | Parâmetro | Rota A | Rota B | Rota C | Rota D |
|--------------|------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Compressor 1 | C_P^0 (\$) | 4.893.512,45 | 4.937.155,22 | 1.878.416,16 | 4.892.586,42 |
| | C_{BM} (\$) | 13.701.834,87 | 13.824.034,62 | 5.259.562,45 | 13.699.241,97 |
| Compressor 2 | C_P^0 (\$) | 3.649.383,27 | 3.195.082,14 | 2.495.477,85 | 3.648.566,33 |
| | C_{BM} (\$) | 10.218.273,14 | 8.946.230,01 | 6.987.337,99 | 10.215.985,73 |
| Reator de | C_P^0 (\$) | 6.406,54 | 6.478,59 | 6.520,49 | 6.406,79 |
| Haber-Bosch | C_{BM}^0 (\$) | 51.594,89 | 52.175,18 | 52.512,61 | 51.596,91 |
| | C_{BM} (\$) | 546.410,63 | 552.556,11 | 556.129,64 | 546.432,03 |
| Separador | C_P^0 (\$) | 10.505,44 | 11.235,79 | 151.273,94 | 10.152,01 |
| | C_{BM}^0 (\$) | 42.757,15 | 45.729,54 | 615.684,94 | 41.318,68 |
| | C_{BM} (\$) | 452.912,55 | 484.398,08 | 8.685.649,37 | 437.675,24 |
| Separador 2 | C_P^0 (\$) | - | - | - | 3.854,41 |
| | C_{BM}^0 (\$) | - | - | - | 15.687,46 |
| | C_{BM} (\$) | - | - | - | 166.172,17 |
| | C_{GR} (\$) | 29.452.104,84 | 28.141.470,57 | 25.690.740,53 | 29.631.599,95 |
| | C_{GR} / kmol NH_3 | 21.070,59 | 20.136,81 | 18.293,68 | 21.199,00 |

Fonte: Da autora (2022).

Como esperado, o Compressor 1 da Rota C apresentou menor custo da condição base, pois esse parâmetro é diretamente proporcional à demanda de energia desses equipamentos. Os Compressores 1 das demais rotas (A, B e D) apresentaram custos próximos. Por outro lado, o custo dos Compressores 2 tiveram maior variação entre si. Enquanto os Compressores 2 das rotas A e D apresentaram custo semelhantes, os compressores das rotas B e C apresentaram custos menores, sendo o da Rota C menor entre esses.

O custo próximo entre os reatores utilizados nas rotas também foi esperado, uma vez que o volume apresentado entre eles foi muito semelhante, conforme pode ser observado pela Tabela 8.

O custo de condição base que foi destacado para o Separador foi o da Rota C, com estimativa de custo sendo significativamente maior quando comparado aos das demais rotas. É importante destacar que a soma dos custos dos dois separadores propostos pela Rota D não chegam próximos ao custo do simulador da Rota C.

Pela análise do C_{GR} é notável que a Rota C apresentou o menor custo total para instalação de uma nova planta e a Rota D apresentou o maior valor para este mesmo parâmetro. Como em todas as rotas foi obtido um fluxo molar de produto muito próximo, o mesmo resultado pode ser observado ao ser levado em conta o custo de instalação pela quantidade de amônia produzida. As rotas A e D apresentaram valores muito próximos, mesmo a segunda necessitando de um separador a mais em sua proposta de processo produtivo. Esse resultado consolida a relevância que a potência exigida pelos compressores e sua precificação têm para os processos, uma vez que foi o equipamento que mais divergiu entre as demais rotas. Apesar da volumetria necessária para o separador da Rota C ser bem maior que a necessária para as demais rotas, esse valor não foi o bastante para que essa rota ultrapassasse a estimativa de custo das demais, uma vez que as estimativas dos compressores foram mais expressivas.

Além da receita de cada planta, na Tabela 11 são apresentados, também para fins comparativos a porcentagem de amônia produzida a mais nas rotas B, C e D quando comparadas à Rota A e o percentual de investimento que deve ser feito.

Tabela 11 – Receita anual da produção de amônia para as rotas B, C, D e E simuladas

| | Rota A | Rota B | Rota C | Rota D |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Receita (US\$/ano) | 37.743.050,77 | 37.731.997,84 | 37.920.388,70 | 37.743.050,77 |
| Varição da produção de NH ₃ em relação à Rota A (%) | 0,00 | -0,02 | 0,47 | 0,00 |
| Investimento para construção em relação à Rota A (%) | 0,00 | -4,56 | -42,19 | 5,42 |

Fonte: Da autora (2022).

É relevante concluir pela Tabela 11 que a Rota C apresenta uma receita maior que as demais rotas simuladas, produzindo 0,47% a mais de amônia e com um investimento 42,19% menor que

a Rota A, mais adotada pelas indústrias. A Rota D, por sua vez, necessita de um investimento de quase 6% a mais para produzir a mesma quantidade de produto da Rota A. O separador adicional nessa rota pode ser apontado como um dos responsáveis para esse investimento a mais, que poderia ser evitado, uma vez que este produz quantidades insignificantes de produto quando comparado aos demais, conforme analisado anteriormente. A Rota B, por sua vez, apresenta também um investimento menor para construção, quando comparada à Rota A, mas com resultados não tão significativos como a Rota C.

Dessa forma, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11 é possível concluir que, para uma solução ideal, a Rota C apresenta menor custo quando comparada às demais rotas. Entretanto, o que pode dificultar a construção de uma planta utilizando essa rota, seria a compra, transporte, instalação e manutenção do separador exigido por ela. Dessa forma, levando apenas em conta o fator econômico, a Rota C é a mais favorável para implementação, enquanto, segundo Cardoso (2020), quando apenas a variável energética é levada em conta, a rota mais favorável é a Rota A.

5. CONCLUSÃO

A partir da simulação das rotas de produção de amônia e da estimativa de investimento monetário para implantação de cada uma delas, foi possível identificar resultados que indicam que, para uma solução mais adequada, a Rota C apresenta menor custo total para instação de uma nova planta quando comparada às demais rotas . O principal responsável por essa diferença no custo foi a separação entre os compressores utilizados na rota, fazendo com que a planta contenha dois estágios em vez de um múltiplo estágio. Mesmo suportando o separador de maior custo quando comparado às demais rotas, o custo dos compressores ainda sim compensa esse investimento nas análises econômicas. Entretanto, o que pode dificultar a construção de uma planta utilizando essa rota, seria a compra, transporte, instalação e manutenção do separador exigido por ela.

Como sugestão para próximos trabalhos é recomendado o estudo utilizando a integração energética para que essa avaliação seja levada em conta na escolha da rota mais viável e com maior custo benefício para construção.

6. REFERÊNCIAS

- ABIQUIM, 2020. O desempenho da indústria química brasileira. Disponível em: https://abiquim-files.s3-us-west-2.amazonaws.com/uploads/guias_estudos/Livreto_Enaiq_2020.pdf. Acesso em: 06/01/2022.
- ALENCAR, L. P.; SILVA, M. H. S. C.; MAFRA, A. C. O. **Aplicação do *software* de simulação COCO para avaliação do processo de produção de amônia através do processo Haber-Bosch**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2019, Uberlândia. *Anais...* Mato Grosso: Universidade Federal do Mato Grosso, Faculdade de Engenharia de Várzea Grande, 2019. p. 1-5.
- AMIN, M. R. et al. Simulation of ammonia synthesis. **American Journal of Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 59-64, 2013.
- Ammonia: Zero-carbon fertilizer, fuel and energy store**. The Royal Society, 2020. 39 p.
- APPL, M. **Ammonia**. In: Encyclopedia of Industrial Chemistry. Dannstadt-Schauernheim: Wiley. 2006. p.77.
- APPL, M. **Ammonia: Principles and Industrial practice**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- BICER, Y. et al. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1379-1395, 2016.
- BRIGHTLING, J. **Ammonia and the Fertiliser Industry: The Development of Ammonia at Billingham**. Johnson Matthey Technology Review, [S.l.], v. 62, n. 1, p.32-47, jan. 2018.
- CARDOSO, F. H. **Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia**. São Paulo: Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, 2020. 213 f. Tese de Doutorado. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-12022020-094526/en.php>. Acesso em: 21 nov. 2021.
- CARVALHO, M. **Análise de Desempenho de um Reator de Síntese de Amônia**. 2016. 99 p. Diss. Thesis (Master of Technology)–Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- CHAGAS, A. P. **A síntese da amônia: alguns aspectos históricos**. Química Nova, v. 30, p. 240-247, 2007.
- CHANG, R. **Chemistry**, 10^a ed. Boston: McGraw-Hill, 2010.

- CHARLES, M. **Cost Indices**. 2022. Tower Skills. Disponível em: <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>. Acesso em: 28 fev. 2022.
- CHEEMA, I. I.; KREWER, U. **Operating envelope of Haber–Bosch process design for power-to-ammonia**. RSC advances, v. 8, n. 61, p. 34926-34936, 2018.
- COUPER, J. R. **Process engineering economics**. CRC Press, 2003.
- CREMASCO, M. A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos e outros trabalhos**. São Paulo: Editora Blucher, 2018. 9788521208563. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521208563/>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- EFMA. Production of Ammonia. **Best available techniques for pollution prevention and control in the European fertilizer industry**, n. 1, p. 158-194, 2000.
- ELISIARIO, A. C. M. **Simulação computacional e análise paramétrica de uma unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2013. Disponível em: <http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15209/1/SimulacaoComputacionalAnalise.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2022.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Fertilizantes Nitrogenados**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-01-19%20-%20GN_Fertilizantes.pdf. Acesso em: 12 de fev. 2022.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Compilação de Correlações de Custos de Equipamentos: Instalações Industriais de Gás Natural**. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-315/EPE,%202018%20-%20Compila%C3%A7%C3%A3o%20de%20Correla%C3%A7%C3%B5es%20de%20Custo%20de%20Equipamentos.pdf>. Acesso em: 06 de fev. 2022.
- FERTILIZERDAILY. **Empresa russa bate recordes de produção de ureia no fim de 2021**. Global Fert, 2022. Disponível em: <https://globalfert.com.br/noticias/producao/empresa-russa-bate-recordes-de-producao-de-ureia-no-fim-de->

- http://www.chemsep.org/downloads/data/CScasebook_ASU.pdf. Acesso em: 21 nov. 2021.
- LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Fertilidade do solo e produtividade agrícola**. Fertilidade do solo, p. 2-64, 2007.
- MATAGRANO, H. B. C.; JESUS P. S.; GOMES T. M. S. **Simulação e análise econômica de unidade de separação criogênica do ar em seus componentes principais: estudo de caso**. Niterói: Universidade Federal Fluminense – Escola de Engenharia, 2016. 58 f. Disponível em: <https://app.uff.br/riuff/handle/1/2143>. Acesso em: 21 nov. 2021.
- MCCABE, W. L.; **Unit operations of chemical engineering**. 7th ed. Boston, MA: McGraw-Hill, 2005.
- MELLO, L.; BANDEIRA, R.; LEUSIN, S. **Analisando uma Proposta de Alinhamento entre o Suprimento e a Demanda: o Caso do Setor de Gases Industriais no Brasil**, In: Produção online, v.6, n. 1, 2006.
- MOLBURG, J. C.; DOCTOR, R. D. **Hydrogen from steam-methane reforming with CO₂ capture**. In: 20th annual international Pittsburgh coal conference (p. 20), 2003.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.
- PERGHER, S. B., OLIVEIRA, L. C., SMANIOTTO, A., & PETKOWICZ, D. I. **Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água**. Química Nova, 28, 751-755, 2005.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant design and economics for chemical engineers: online calculator**. McGraw Hill High Education, 2022. Disponível em: <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>. Acesso em: 28 fev. 2022.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D.; WEST, R. E. **Plant design and economics for chemical engineers**. 4 vol. New York: McGraw-Hill, 2002.
- QIAN, F.; YASUKI, K.; CHUNFENG, S.; YUPING, L.; MASANORI, I.; ATSUSHI, T. **An Advanced Cryogenic Air Separation Process Based on Self-Heat Recuperation for CO₂ Separation**, Energy Procedia, 61, 1673-1676, 2014.
- QUEIROZ, V. F. M.; ZEEMANN, A. **Seleção de materiais para plantas de produção de ureia**. In: INTERCORR, 2012, Salvador. *Anais...* Salvador: Chemtech Serviços de Engenharia e Software Ltda., 2012. p. 1-14.

- RAMOS, E. **Simulação e análise da influência dos parâmetros do processo de obtenção do gás de síntese para a produção de olefinas a partir do gás natural**. Lorena - SP: Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena, 2015. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2015/MIQ15009.pdf>. Acesso em: 21 de nov. 2019.
- RIBEIRO D. **Processo de Haber Bosch**. Revista de ciência elementar, v.3 , p.1-2, 2013.
- RODRIGUES, M. T. M. et al. **Cinetica da síntese da amônia**. 1984.
- RODRIGUES, R. **Tópicos em Simulação e Otimização de Processos – Aula 3: Uso de Simuladores de Processos**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2013. 7 – 13 p.
- SAAD, M. B. W. **Avaliação técnica e econômica preliminar da produção de etanol via hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar**. Lorena-SP: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2019. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-04102012-113629/publico/BID10001.pdf>. Acesso em: 02 de fev. 2022.
- SACCO, B. D. **Design de planta produtora de amônia: fluxograma, simulação computacional e análise de custos**. Lorena-SP: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2019. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2019/MEQ19014.pdf>. Acesso em: 21 de nov. 2019.
- SANTOS, R. A. S.. **Estudo da viabilidade técnica e econômica de produção de petróleo sintético OFFSHORE a partir de rejeito rico em CO**. São Paulo: Universidade de São Paulo. 99 f. Dissertação (Mestrado em ciências) – USP, 2013.
- SMITH, A.R.; KLOSEK, J. **A Review of Air Separation Technologies and Their Integration with Energy Conversion Processes**, 2001.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M.; SWIHART, M.T. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521636854/>. Acesso em: 14 nov. 2021.
- SOARES, R. P. **Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia, 2003. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/5503>. Acesso em: 21 nov. 2021.

- TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. & BEATON, J.D. **Soil fertility and fertilizers**. 4.ed. New York, Macmillan Publishing, 1990. 754p.
- TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design - Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**. 2nd ed. Elsevier, 2013.
- TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. Pearson Education, 2008.
- WANKAT, P. C. **Flash distillation. Size calculation**. Separation process engineering includes mass transfer analysis. 3. ed. Upper Saddle River: Pearson, 2012, p. 48-54.
- YARA. **Fertilizer Industry Handbook**, 2018. Disponível em: <<https://www.yara.com/siteassets/investors/057-reports-and-presentations/other/2018/fertilizer-industry-handbook-2018-with-notes.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2022.
- YU, Z.; SEAN, L.; CARL, D. L. **Optimal Operation of Cryogenic Air Separation Systems With Demand Uncertainty And Contractual Obligations**. Chemical Engineering Science, 66(5), 953-963, 2011.
- ZANELLA, G. L. **Modelagem e simulação de um reator multitubular para a produção de MTBE**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/205926>. Acesso em: 21 nov. 2021.