



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE AMÔNIA DE BAIXO CARBONO PARA FERTILIZANTE VIA
CHEMICAL LOOPING**

**LEONARDO ANDRE GUBIANI
LUCAS DE OLIVEIRA**

Foz do Iguaçu
2026

**PRODUÇÃO DE AMÔNIA DE BAIXO CARBONO PARA FERTILIZANTE VIA
CHEMICAL LOOPING**

**LEONARDO ANDRE GUBIANI
LUCAS DE OLIVEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. César Adolfo Rodríguez Sotomonte.

Foz do Iguaçu
2026

LEONARDO ANDRE GUBIANI
LUCAS DE OLIVEIRA

PRODUÇÃO DE AMÔNIA DE BAIXO CARBONO PARA FERTILIZANTE VIA CHEMICAL LOOPING

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Adolfo Rodriguez Sotomonte
UNILA

Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado
(ILATIT)

Prof. Dr. Fabio Baum
(ILATIT)

Prof. Dr. Rafael Cardoso Toledo
(ILATIT)

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de ____.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer em primeiro lugar ao nosso professor orientador Dr. César Adolfo Rodriguez Sotomonte, pela dedicação, constante orientação e pelos valiosos ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Mais do que um orientador, agradecemos a amizade, confiança e incentivo, fundamentais para a realização desta pesquisa.

Aos professores membros da banca examinadora, pela disponibilidade em participar desta avaliação e pelas contribuições e sugestões que certamente enriquecerão este trabalho. Aos professores do curso de Engenharia Química da UNILA, pelos conhecimentos compartilhados e pela formação acadêmica proporcionada durante toda a graduação. A Universidade Federal da Integração Latino-Americana, por proporcionar uma estrutura de ensino de excelência, com ótimos professores, salas e laboratórios.

Eu, Leonardo, agradeço primeiramente aos meus pais Marcelino Gubiani e Sueli Tavares da Silva Gubiani, por me ensinarem desde cedo muito além dos conhecimentos acadêmicos e eruditos ensinarem a ser um ser humano melhor a cada dia. Tenho em meu pai um grande exemplo de homem, honesto, trabalhador, carinhoso e amoroso que ensinou e me moldou como pessoa, mas também sempre me cobrou muito para me esforçar em meus estudos. Tenho em minha mãe igualmente ao meu pai um grande exemplo de pessoa honesta, amorosa e trabalhadora, que mesmo em meio as minhas falhas nunca me deixou sozinho.

Agradeço também a minha irmã Andreia, meu cunhado Adriel por me proporcionarem ser tio de duas princesas lindas e maravilhosas Heloísa e Helena

Dedico também esse trabalho a minha namorada Maria Laura Alegre de Souza Garcia que entrou em minha vida no ano de 2020, que em 6 anos conseguiu me tornar a minha melhor versão, esteve ao meu lado em todos os desafios acadêmicos e da vida. Mesmo quando foi muito difícil ela jamais deixou de me apoiar e de puxar minha orelha quando necessário, e por ela que hoje me dedico cada dia mais para podermos realizar todos os nossos sonhos juntos, PRA SEMPRE!

Muito obrigado(a)!

RESUMO

A produção de amônia é fundamental para a fabricação de fertilizantes nitrogenados, mas sua rota convencional, o processo Haber-Bosch, depende majoritariamente de hidrogênio obtido de fontes fósseis, especialmente o gás natural, resultando em elevadas emissões de CO₂ e em forte dependência energética e geopolítica, cenário agravado pela posição do Brasil como maior importador mundial de fertilizantes. Diante disso, este trabalho investigou a viabilidade técnica e energética do processo *Three Reactor Chemical Looping* (TRCL) como rota alternativa e de baixo carbono para a produção de amônia destinada a fertilizantes, utilizando biogás como matéria-prima. A metodologia baseou-se na modelagem e simulação do processo no software Aspen Plus v.14®, empregando reatores de equilíbrio químico (RGibbs), um *Fuel Reactor*, um *Steam Reactor* e dois *Air Reactors*, com transportador de oxigênio à base de óxido de ferro suportado em MgAl₂O₄ e modelo termodinâmico RKS-BM (*Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias Modifications*). A configuração proposta empregou dois reatores de ar para separar o fornecimento de nitrogênio da regeneração do transportador de oxigênio, além de um sistema simplificado de desidratação por trocadores de calor, tambores flash e compressores, para condicionar as correntes de H₂ e N₂ ao processo de Haber-Bosch. As condições operacionais foram otimizadas por meio de um algoritmo genético implementado em MATLAB, acoplado à simulação, visando à maximização da produção de hidrogênio e amônia. Os resultados mostraram ser possível obter correntes de hidrogênio e nitrogênio com pureza molar de 99,84% e 98,62%, respectivamente, adequadas à síntese de amônia, operando em temperaturas e pressões inferiores às reportadas na literatura, além de gerar uma corrente concentrada de CO₂ (acima de 80% molar), o que reduz a necessidade de unidades complexas de captura de carbono. O rendimento global do processo foi de 53,09%, produzindo-se 0,5309 kmol/h de amônia por kmol de biogás. Os resultados indicam que a configuração TRCL simulada apresenta potencial como alternativa para a produção de amônia de baixo carbono. Entretanto, a confirmação de sua viabilidade técnica, energética e ambiental requer estudos adicionais que considerem aspectos cinéticos, econômicos, exergéticos e de ciclo de vida.

Palavras-chave: *Chemical Looping; Three Reactor Chemical Looping; Haber-Bosch; Amônia; Hidrogênio.*

RESUMEN

La producción de amoníaco es fundamental para la fabricación de fertilizantes nitrogenados, pero su ruta convencional, el proceso Haber-Bosch, depende mayoritariamente de hidrógeno obtenido a partir de fuentes fósiles, especialmente gas natural, lo que resulta en elevadas emisiones de CO₂ y en una fuerte dependencia energética y geopolítica, escenario agravado por la posición de Brasil como mayor importador mundial de fertilizantes. Ante esto, este trabajo investigó la viabilidad técnica y energética del proceso Three Reactor Chemical Looping (TRCL) como ruta alternativa y de bajo carbono para la producción de amoníaco destinado a fertilizantes, utilizando biogás como materia prima. La metodología se basó en el modelado y la simulación del proceso en el software Aspen Plus v.14®, empleando reactores de equilibrio químico (RGibbs), un Fuel Reactor, un Steam Reactor y dos Air Reactors, con un transportador de oxígeno a base de óxido de hierro soportado en MgAl₂O₄ y el modelo termodinámico RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias Modifications). La configuración propuesta empleó dos reactores de aire para separar el suministro de nitrógeno de la regeneración del transportador de oxígeno, además de un sistema simplificado de deshidratación mediante intercambiadores de calor, tambores flash y compresores, para acondicionar las corrientes de H₂ y N₂ al proceso Haber-Bosch. Las condiciones operativas se optimizaron mediante un algoritmo genético implementado en MATLAB, acoplado a la simulación, con el objetivo de maximizar la producción de hidrógeno y amoníaco. Los resultados mostraron que es posible obtener corrientes de hidrógeno y nitrógeno con purezas molares de 99,84% y 98,62%, respectivamente, adecuadas para la síntesis de amoníaco, operando a temperaturas y presiones inferiores a las reportadas en la literatura, además de generar una corriente concentrada de CO₂ (superior al 80% molar), lo que reduce la necesidad de unidades complejas de captura de carbono. El rendimiento global del proceso fue del 53,09%, produciéndose 0,5309 kmol/h de amoníaco por kmol de biogás. Los resultados indican que la configuración TRCL simulada presenta potencial como alternativa para la producción de amoníaco de bajo carbono. Sin embargo, la confirmación de su viabilidad técnica, energética y ambiental requiere estudios adicionales que consideren aspectos cinéticos, económicos, exergéticos y de ciclo de vida.

Palabras clave: *Chemical Looping; Three Reactor Chemical Looping; Haber-Bosch; Amoníaco; Hidrógeno.*

ABSTRACT

Ammonia production is essential for the manufacture of nitrogen fertilizers, but its conventional route, the Haber-Bosch process, relies predominantly on hydrogen obtained from fossil sources, especially natural gas, resulting in high CO₂ emissions and strong energy and geopolitical dependence — a scenario aggravated by Brazil's position as the world's largest fertilizer importer. Given this, the present work investigated the technical and energy feasibility of the Three Reactor Chemical Looping (TRCL) process as an alternative, low-carbon route for ammonia production intended for fertilizers, using biogas as feedstock. The methodology was based on process modeling and simulation in Aspen Plus v.14® software, employing chemical equilibrium reactors (RGibbs), one Fuel Reactor, one Steam Reactor, and two Air Reactors, with an iron oxide-based oxygen carrier supported on MgAl₂O₄ and the RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias Modifications) thermodynamic model. The proposed configuration employed two air reactors to separate nitrogen supply from oxygen carrier regeneration, in addition to a simplified dehydration system using heat exchangers, flash drums, and compressors, to condition the H₂ and N₂ streams for the Haber-Bosch process. Operating conditions were optimized using a Genetic Algorithm implemented in MATLAB, coupled with the simulation, aiming to maximize hydrogen and ammonia production. Results showed that it was possible to obtain hydrogen and nitrogen streams with molar purities of 99.84% and 98.62%, respectively, suitable for ammonia synthesis, operating at temperatures and pressures lower than those reported in the literature, in addition to generating a concentrated CO₂ stream (above 80 mol%), which reduces the need for complex carbon capture units. The overall process yield was 53.09%, producing 0.5309 kmol/h of ammonia per kmol of biogas. The results indicate that the simulated TRCL configuration presents potential as an alternative for low-carbon ammonia production. However, confirmation of its technical, energy, and environmental feasibility requires further studies considering kinetic, economic, exergetic, and life-cycle aspects.

Key words: Chemical Looping; Three Reactor Chemical Looping; Haber-Bosch; Ammonia; Hydrogen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema padrão de Chemical Looping Combustion.....	28
Figura 2 – Esquema aprofundado da configuração padrão de CLC.....	30
Figura 3 – Configuração de TRCL utilizando um OC a base de ferro.....	32
Figura 4 – Construção dos blocos de hierarquia na simulação	40
Figura 5 – Fluxograma do processo de TRCL.....	40
Figura 6 – Fluxograma do processo de Haber-Bosch	44
Figura 7 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação ao óxido de ferro.....	46
Figura 8 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação ao vapor de água	47
Figura 9 – Resultado da otimização pelo código de matlab em relação ao ar	47
Figura 10 – Resultado da otimização pelo código de matlab em relação a pressão de alimentação do reator de amônia	55
Figura 11 – Resultado da otimização pelo código de matlab em relação a temperatura de alimentação do reator de amônia	55
Figura 12 – Resultado da otimização pelo código de matlab em relação a fração de purga do processo Haber-Bosch.....	56
Figura 13 – Análise de sensibilidade em relação a pressão ótima da válvula	59
Figura 14 – <i>Boxplot</i> da influência das vazões de entrada na temperatura do reator FR	61
Figura 15 – <i>Boxplot</i> da influência das vazões de entrada na temperatura do reator SR	61
Figura 16 – <i>Boxplot</i> da influência das vazões de entrada na temperatura do reator AR1	62
Figura 17 – <i>Boxplot</i> da influência das vazões de entrada na temperatura do reator AR2	62

Figura 18 – <i>Boxplot</i> da produção de H_2 em função das vazões de entrada	63
Figura 19 – <i>Boxplot</i> da análise da oxidação de Fe_2O_3 no FR.....	64
Figura 20 – <i>Boxplot</i> da produção de NH_3	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEM	Anion Exchange Membrane (Membrana de Troca Aniônica)
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
AR	Air Reactor
ASU	Air Separation Unit
AWE	Alkaline Water Electrolysis
BAT	Best Available Technology
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
CC	Carbon Capture
CCS	Carbon Capture and Storage
CL	Chemical Looping
CLAS	Chemical Looping Ammonia Synthesis
CLC	Chemical Looping Combustion
CLR	Chemical Looping Reforming
CLR-PB	Chemical Looping Reforming – Packed Bed
FR	Fuel Reactor
GEE	Gases de Efeito Estufa
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
HTS	High Temperature Shift
IEA	International Energy Agency
IRENA	International Renewable Energy Agency
LCOA	Levelized Cost of Ammonia
LHV	Lower Heating Value
LTS	Low Temperature Shift
OC	Oxygen Carrier
PEM	Proton Exchange Membrane
POX	Partial Oxidation
PSA	Pressure Swing Adsorption
PV	Photovoltaic
RKS-BM	Redlich-Kwong-Soave with Boston-Mathias Modifications

RO	Reverse Osmosis
SMR	Steam Methane Reforming
SOEC	Solid Oxide Electrolysis Cell
SR	Steam Reactor
TRCL	Three Reactor Chemical Looping
TRL	Technology Readiness Level
UNCTAD	United Nations Conference on Trade and Development
WGS	Water-Gas Shift

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 AMÔNIA E SUA IMPORTÂNCIA	16
2.1.1 Papel dos Fertilizantes Nitrogenados	16
2.1.2 Síntese Industrial da Amônia	17
2.2 HIDROGÊNIO NA PRODUÇÃO DE AMÔNIA	19
2.2.1 Papel Industrial	19
2.2.2 Síntese Industrial do Hidrogênio.....	20
2.2.3 Biogás para Produção de Hidrogênio.....	24
2.2.4 Armazenamento e Transporte de Hidrogênio	26
2.2.5 Vantagens da Produção de Hidrogênio por Chemical Looping.....	27
2.3 CHEMICAL LOOPING	27
2.3.1 Chemical Looping Combustion	29
2.3.2 Chemical Looping Reforming	30
2.3.3 Three Reactor Chemical Looping	32
3 METODOLOGIA	40
3.1 MODELAGEM DO TRCL.....	40
3.2 MODELAGEM DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS	43
3.3 MODELAGEM DO PROCESSO DE HABER-BOSCH	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 RESULTADOS DO TRCL.....	46
4.2 RESULTADOS DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS	53
4.3 RESULTADOS DO PROCESSO DE HABER-BOSCH	55
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	60
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
REFERÊNCIAS.....	68
APÊNDICES.....	73
APÊNDICE A – COMPONENTES CONSIDERADOS NA SIMULAÇÃO.....	12
APÊNDICE B – COMPOSIÇÃO DO AR ATMOSFÉRICO DE ENTRADA NOS REATORES AR1 E AR2.	13
APÊNDICE C – FLUXOGRAMAS DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS DE H₂ E N₂.	12

APÊNDICE D – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS..... 12

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A produção de fertilizantes desempenha papel estratégico na segurança alimentar global, sendo essencial para a manutenção da produtividade agrícola em larga escala. No entanto, esse setor apresenta elevada vulnerabilidade a instabilidades geopolíticas, uma vez que sua cadeia produtiva depende fortemente de insumos energéticos, especialmente o gás natural, além de ser concentrada em poucos países exportadores.

A produção de fertilizantes nitrogenados está intrinsecamente ligada à disponibilidade de amônia, cuja principal rota de síntese, método de Haber-Bosch, depende fortemente do hidrogênio e de fontes energéticas, especialmente o gás natural (CHAGAS, 2007). Nos últimos anos, a instabilidade no fornecimento energético global, intensificada por eventos como a Guerra Rússia-Ucrânia e tensões no Oriente Médio, resultou em aumentos significativos nos custos de produção de amônia e, consequentemente, dos fertilizantes (UNCTAD, 2026).

De acordo com Colussi e Langemeier (2026), no ano de 2024 o Brasil se tornou o maior importador de fertilizantes do mundo, cerca de 88% de todo fertilizante consumido em território nacional era de origem estrangeira. Dados publicados no anuário de 2025 da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) informam que, no ano de 2024, foram entregues cerca de 45,6 milhões de toneladas de fertilizantes ao mercado brasileiro, dessas aproximadamente 41,4 milhões de toneladas eram importadas (ANDA, 2025).

Nesse contexto, o Brasil, como grande importador desses insumos, enfrenta desafios econômicos e logísticos relevantes (COLUSSI e LANGEMEIER, 2026). Assim, o desenvolvimento de rotas alternativas para produção de amônia com menor dependência de combustíveis fósseis e maior integração energética torna-se essencial para aumentar a segurança e a sustentabilidade do setor.

A crescente demanda por energia sustentável tem impulsionado a busca de rotas de produção com menores emissões de carbono. A quantidade de CO₂ (gás carbônico), principal gás responsável pelo efeito estufa, emitido pelas usinas que produzem energia com fontes fósseis é de aproximadamente 65% do total de emissões de GEEs (gases do efeito estufa) (SIFAT e HASELI, 2019). Nesse contexto, o hidrogênio surge como um vetor energético promissor, já que sua combustão libera apenas água. Além disso, é

um insumo essencial para produção de produtos químicos como amônia ou metanol (NOPPAKUN, WONGSAKULPHASATCH, KOKOO e ASSABUMRUNGRAT, 2020).

O hidrogênio apresenta desafios logísticos significativos, como baixa densidade energética por volume (5 MJ/L), alta inflamabilidade e custos elevados de infraestrutura devido a compressão e liquefação do hidrogênio para seu armazenamento e transporte. A amônia é capaz de contornar esses problemas atuando como um transportador de hidrogênio livre de carbono, reduzindo drasticamente os custos ao oferecer o aumento da densidade energética por volume (10,5 MJ/L) e facilitar o processo de liquefação (WANG e SHEN, 2022).

Além de seu potencial como vetor energético, a amônia tem papel central na produção de fertilizantes: 88% da amônia produzida é destinada para o uso em fertilizantes (PEREIRA, ARGYRIS e SPALLINA, 2020). O método usual de produção de amônia, o processo de Haber-Bosch, utiliza hidrogênio obtido majoritariamente de fontes fósseis, como gás natural e carvão, destinando mais de 500 milhões de toneladas de CO₂ por ano para atmosfera (WANG e SHEN, 2022).

Nesse ponto, tanto a geração de energia quanto a produção de amônia compartilham um desafio comum: a dependência de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, a elevada emissão de CO₂. Assim, tecnologias capazes de integrar a conversão energética com a captura de carbono têm ganhado destaque no cenário de transição energética global. No contexto energético, a busca por métodos de produção de energia sustentáveis, eficientes e economicamente viáveis levou ao desenvolvimento do arranjo denominado *Chemical Looping Combustion* (CLC).

A principal característica de qualquer método a base de CL é integrar o processo de reação e de separação com um óxido metálico intermediário, que circula entre os reatores a partir de um leito fluidizado circulante, regenerando-se nas diferentes etapas de reação, simplificando e otimizando o processo geral, com alta eficiência, baixas emissões e custos reduzidos (ZHENG et al., 2022).

Na reforma convencional do gás natural, a matéria carbonácea, majoritariamente o metano (CH₄), reage com o oxigênio do ar, liberando um gás efluente composto principalmente de gás carbônico, água (H₂O) e nitrogênio (N₂). Separar o gás carbônico dos outros gases efluentes é um processo extremamente caro econômica e energeticamente, então ele acaba sendo liberado na atmosfera (KAPPANGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024).

Segundo Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024), ainda, na reforma com

Chemical Looping, o oxigênio necessário para a combustão é doado pelo intermediário chamado de Oxygen Carrier (OC), sem contato direto com o ar. O efluente gasoso resultante é composto apenas por H₂O e CO₂, com a possibilidade de ser facilmente capturado e armazenado como CO₂ de alta pureza.

Dessa forma, a capacidade inerente do *Chemical Looping* de capturar CO₂ motivou o desenvolvimento de rotas voltadas à síntese da amônia, como o *Chemical Looping Ammonia Synthesis* (CLAS) (WANG e SHEN, 2022). Contudo, para que a síntese pela rota CLAS ocorra, é necessária uma corrente de hidrogênio, limitando seu potencial de descarbonização, por depender de hidrogênio convencional.

Um avanço relevante dessas tecnologias é o *Three Reactor Chemical Looping* (TRCL), onde um reator de reforma do vapor de água (*Steam Reactor* ou SR) para produção de hidrogênio é integrado no processo comum de *Chemical Looping Reforming* (CLR) (XUE, XU e ZHAO, 2019).

No TRCL, as correntes de N₂ e de H₂ necessárias são geradas internamente a partir da reação do OC com as correntes de vapor de água e ar, e podem ser diretamente combinadas para síntese de amônia em um processo altamente sustentável, com captura integrada de gás carbônico e aproveitamento energético da combustão pelo próprio processo (LEE, ARGYRIS e SPALLINA, 2020).

Portanto, este método apresenta uma alternativa promissora para produção de amônia de baixo carbono, avançando significativamente para a descarbonização tanto do processo de Haber-Bosch, quanto da produção de hidrogênio convencional, contribuindo para a indústria energética, de produtos químicos e, principalmente, de fertilizantes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a viabilidade técnica e energética do processo *Three Reactor Chemical Looping* (TRCL) para produção de amônia de baixo carbono, utilizando modelagem e simulação como ferramenta de análise e comparando seus resultados com rotas convencionais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a eficiência energética e de conversão de reagentes no sistema TRCL;
- Quantificar as emissões de CO₂ e analisar o potencial de captura e pureza do gás produzido;
- Comparar o desempenho do TRCL com o processo convencional de Haber–Bosch, considerando aspectos de sustentabilidade e viabilidade técnica;
- Examinar as principais dificuldades operacionais associadas ao emprego de ciclos químicos na produção de amônia de baixo carbono, considerando fatores como a seleção adequada de materiais, a estabilidade durante ciclos repetidos, a otimização da integração térmica e os desafios de levar o processo à escala industrial.
- Identificar possíveis limitações e oportunidades de otimização do processo simulado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AMÔNIA E SUA IMPORTÂNCIA

2.1.1 Papel dos Fertilizantes Nitrogenados

A amônia (NH_3), à temperatura e pressão ambiente, é um gás incolor, de odor pungente característico, constituído por um átomo de nitrogênio e três de hidrogênio. Apresenta ponto de fusão de $-77\text{ }^\circ\text{C}$ e ponto de ebulição de $-33\text{ }^\circ\text{C}$, é altamente solúvel em água e possui caráter alcalino. Por conta de sua facilidade de liquefação (sob pressão moderada de $\sim 10\text{ atm}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$), a amônia é uma das substâncias mais produzidas, armazenadas e transportadas no mundo industrial (FELIX e CARDOSO, 2004).

No plano econômico, a amônia é a segunda substância química mais fabricada globalmente. Em 2025, a produção mundial atingiu aproximadamente 200 milhões de toneladas por ano, com projeção de crescimento de três a quatro vezes até 2050 nos cenários de emissões líquidas zero (GU et al., 2026). Dentre os maiores produtores estão China, maior produtora de amônia do mundo, respondendo por cerca de 30% da produção global, seguida por Estados Unidos, União Europeia, Índia, Rússia e Oriente Médio, cada um contribuindo com 8–10% (IEA, 2021).

Aproximadamente 88% da amônia produzida destina-se à fabricação de fertilizantes nitrogenados, como ureia, nitrato de amônio e sulfato de amônio, que sustentam a produtividade agrícola em larga escala. O restante é empregado na produção de explosivos, polímeros sintéticos, fibras, fármacos, ácido nítrico (via processo Ostwald) e, crescentemente, como vetor energético livre de carbono (WANG; SHEN, 2022). A indústria de amônia responde por cerca de 2% das emissões globais de CO_2 e por aproximadamente 2% do consumo mundial de energia primária (IEA, 2021).

A necessidade de fixar nitrogênio atmosférico remonta a meados do século XIX. O crescimento populacional acelerado durante a Revolução Industrial gerou demanda intensa por fertilizantes nitrogenados, então satisfeita principalmente pelo guano, excrementos acumulados de aves marinhas, e pelo salitre chileno (nitrato de sódio). Os primeiros registros de uso do guano como fertilizante datam das civilizações pré-incas, mas foi por volta de 1840 que seu comércio global se expandiu drasticamente, impulsionado pela demanda europeia (BECERRIL-GONZÁLEZ, 2022).

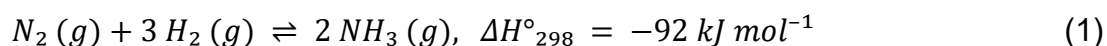
Já na segunda metade do século XIX, pesquisas em biologia determinaram que nitrogênio, fósforo e potássio são nutrientes essenciais para o crescimento das plantas. Com o esgotamento progressivo das reservas de guano e salitre, cientistas europeus intensificaram a busca por rotas sintéticas de fixação de nitrogênio atmosférico. Os processos existentes antes do século XX, como o de Birkeland-Eyde (arco elétrico) e o de Frank-Caro (carbeto de cálcio), eram extremamente ineficientes energeticamente e incapazes de atender à demanda crescente (CHAGAS, 2007).

A virada histórica ocorreu em 1909, quando Fritz Haber (1868–1934) demonstrou em laboratório a síntese direta de amônia a partir de N_2 e H_2 sob alta pressão e temperatura, com catalisador metálico. O engenheiro Carl Bosch (1874–1940), então, na BASF, escalonou o processo para nível industrial entre 1909 e 1913, superando desafios monumentais de engenharia: projeto de reatores resistentes a altíssimas pressões, síntese de catalisadores à base de ferro economicamente viáveis e sistemas de compressão e purificação em larga escala. A primeira planta industrial entrou em operação em Oppau, Alemanha, em 1913 (CHAGAS, 2007). Haber recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1918 e Bosch em 1931. Estima-se que o processo Haber-Bosch seja responsável por alimentar cerca de metade da população humana atual, ao ter tornado possível a produção de fertilizantes nitrogenados em escala planetária (ERISMAN et al., 2008).

Nas décadas seguintes, a eficiência energética foi significativamente aprimorada. Plantas de primeira geração com coque como fonte de hidrogênio consumiam acima de 60 GJ por tonelada de amônia. Com a transição para gás natural, esse valor caiu para 40–50 GJ/t nas primeiras plantas; plantas modernas de ciclo simples operam entre 28 e 36 GJ/t, representando um ganho de eficiência superior a 50% ao longo de um século (PATTABATHULA; RICHARDSON, 2016).

2.1.2 Síntese Industrial da Amônia

O processo de Haber-Bosch é a rota dominante de síntese de amônia na atualidade, respondendo por mais de 90% da produção global (GHAVAM et al., 2021). A reação fundamental é descrita na Equação 1:



A reação é exotérmica e reversível, com redução do número de mols de gás (de 4 para 2), o que, pelo Princípio de Le Chatelier, favorece a formação de amônia em altas pressões e baixas temperaturas. Entretanto, a baixas temperaturas a velocidade da reação torna-se proibitivamente lenta. O equilíbrio termodinâmico impõe, portanto, um equilíbrio operacional clássico entre rendimento e cinética.

Em escala industrial, as condições típicas de operação são temperaturas na faixa de 400–500 °C, com compromisso entre taxa de reação aceitável e rendimento termodinâmico. A temperaturas acima de 500 °C, o equilíbrio se desloca fortemente para os reagentes. A conversão por passagem única é de apenas cerca de 15%, o que torna essencial o reciclo dos gases não-convertidos. A operação ocorre em pressões de 150–300 atm nas plantas modernas, com alguns projetos chegando a 400 atm. A alta pressão aumenta o rendimento de equilíbrio, mas eleva drasticamente os custos de compressão e as exigências estruturais dos reatores. Além disso, comumente utilizam-se catalisadores de óxido de ferro (Fe_2O_3 ou FeO), com promotores de K_2O (promotor eletrônico) e Al_2O_3 (estabilizador estrutural). O catalisador atua por adsorção dissociativa de N_2 na superfície de ferro, que é a etapa limitante da reação. Os promotores aumentam a densidade de sítios ativos e a estabilidade térmica do catalisador (CAI; LIU; HAN, 2020).

Na saída do reator, a mistura gasosa (NH_3 , N_2 e H_2 não convertidos) passa por um condensador, onde amônia, com ponto de ebulição -33 °C, é liquefeita por resfriamento moderado ou por compressão suave (~ 10 atm a 25 °C), enquanto N_2 e H_2 permanecem gasosos e são reciclados à entrada do reator. Essa estratégia permite converter virtualmente 100% dos reagentes ao longo do tempo, compensando a baixa conversão de passagem única (CAI; LIU; HAN, 2020).

Plantas modernas de alta eficiência integram trocadores de calor para aproveitar o calor da reação exotérmica, gerando vapor de alta pressão (até 125 bar) que aciona compressores centrífugos e turbinas. O emprego de sistemas de purificação por adsorção por variação de pressão (PSA) permite recuperar hidrogênio da corrente de purga, aprimorando ainda mais o rendimento energético global. Uma única planta de grande escala pode produzir até 2.200 toneladas de amônia por dia (SRIVASTAVA; CHATTOPADHYAY; SANTOS, 2023).

A produção convencional de amônia gera acima de 420 milhões de toneladas de CO_2 por ano, equivalente a cerca de 2% das emissões globais de carbono derivadas de combustíveis fósseis (LIU; ELGOWAINY; WANG, 2020). A intensidade energética global é de aproximadamente 41 GJ/t de amônia, enquanto as melhores

tecnologias disponíveis (BAT) indicam patamares de 28 GJ/t para gás natural e 36 GJ/t para carvão (IEA, 2021).

Para cumprir o objetivo de zero emissões líquidas, as emissões da indústria de amônia precisam reduzir-se em pelo menos 37% até 2030 em relação aos níveis atuais (WORLD ECONOMIC FORUM, 2023). As rotas em desenvolvimento incluem amônia via SMR (*Steam Methane Reforming*) ou gaseificação com CCS (TRL 9), amônia via eletrólise da água com energia renovável seguida de Haber-Bosch (TRL emergente) e rotas avançadas como o *Three Reactor Chemical Looping*, objeto central deste trabalho (KAPPANGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024).

2.2 HIDROGÊNIO NA PRODUÇÃO DE AMÔNIA

2.2.1 Papel Industrial

O hidrogênio (H_2) é o elemento mais abundante do universo, mas na Terra encontra-se quase exclusivamente combinado em moléculas como água e hidrocarbonetos. Em sua forma molecular gasosa, é incolor, inodoro, extremamente inflamável (faixa de inflamabilidade no ar: 4–75% v/v) e apresenta a mais alta densidade de energia por unidade de massa dentre todos os combustíveis conhecidos (120 MJ/kg), embora sua densidade energética volumétrica seja muito baixa em condições normais (~0,01 MJ/L a 1 atm) (AKPASI et al., 2025).

No contexto da produção de amônia, o hidrogênio é o insumo de maior impacto, pois para cada tonelada de NH_3 sintetizada via Haber-Bosch são necessários aproximadamente 178 kg de H_2 . Além disso, o hidrogênio é matéria-prima fundamental em refinarias de petróleo, na síntese de metanol e em diversas indústrias de processos químicos. Na China, por exemplo, 32% do hidrogênio é destinado à produção de amônia, 27% à síntese de metanol, 25% ao refino de petróleo e 16% a outras aplicações (HUI et al., 2024).

Do ponto de vista da transição energética, o hidrogênio é crescentemente reconhecido como vetor energético estratégico, capaz de descarbonizar setores de difícil eletrificação direta, siderurgia, química pesada, transporte de longa distância, e de armazenar energia excedente de fontes renováveis intermitentes (AKPASI et al., 2025).

Atualmente, cerca de 95–96% do hidrogênio global provém de fontes fósseis: reforma a vapor de gás natural (~48%), gaseificação de carvão (~18%), reforma

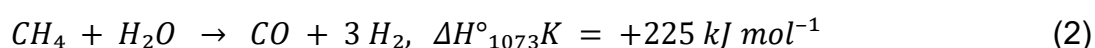
autotérmica e oxidação parcial de derivados de petróleo (~30%), e co-produção em refinarias (~4%) (DUTTA et al., 2023; AKPASI et al., 2025). Essa dependência resulta em uma pegada de carbono média de 9,7 kg CO₂/kg H₂ produzido, tornando o hidrogênio convencional um dos maiores contribuintes industriais para o aquecimento global (DUTTA et al., 2023).

A fonte de hidrogênio é o fator mais relevante para a pegada de carbono do processo Haber-Bosch, pois as emissões provenientes da produção de H₂ respondem por mais da metade das emissões totais do ciclo produtivo da amônia (BOERNER, 2019). Atualmente, cerca de 72% da amônia global é produzida por reforma a vapor de gás natural e 22% por gaseificação de carvão; os 6% restantes provêm de nafta, óleo combustível pesado e outras fontes menores (IRENA, 2022).

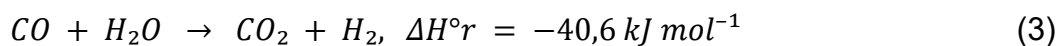
2.2.2 Síntese Industrial do Hidrogênio

2.2.2.1 Reforma do gás natural

O SMR é a rota mais utilizada e economicamente competitiva para produção de hidrogênio industrial. Em 2021, o SMR representava cerca de 82% da produção global de H₂ oriunda de combustíveis fósseis (DUTTA et al., 2023). O processo consiste em quatro etapas principais. Na primeira etapa, a dessulfurização, o gás natural é previamente tratado para remoção de compostos de enxofre (H₂S, mercaptanas), que envenenam os catalisadores de níquel usados na reforma. Mesmo traços de enxofre em partes por bilhão (ppb) podem causar a desativação irreversível do catalisador (GLOBALSYNGAS, 2021). O metano então reage com vapor de água na presença de catalisador de níquel em tubos dentro de um forno reformador aquecido externamente, entre 700 e 1000 °C e pressões de 15 a 40 bar, segundo a reação endotérmica apresentada na Equação 2:



O gás de síntese resultante, rico em CO, é enviado a reatores de deslocamento de alta temperatura (HTS, ~350 °C) e baixa temperatura (LTS, ~200 °C), onde o CO reage com vapor para gerar H₂ adicional e CO₂, na reação de Water Gas-Shift demonstrada na Equação 3:



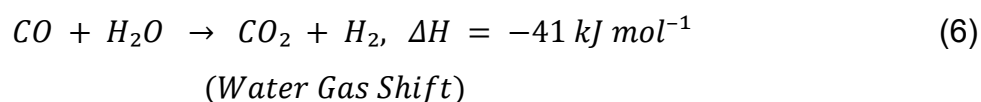
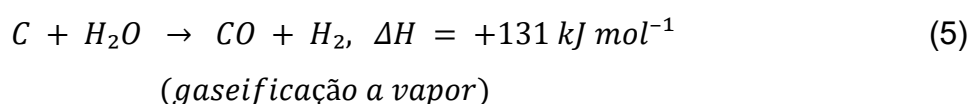
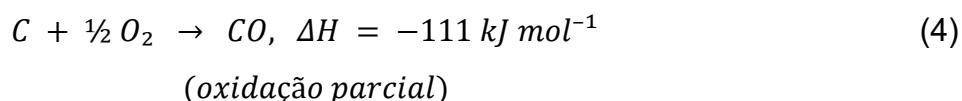
Após isso, o H_2 é purificado por adsorção em PSA, atingindo purezas superiores a 99,9%. O CO_2 separado pode ser capturado para armazenamento ou utilizado em processos a jusante (GLOBALSYNGAS, 2021). A eficiência térmica do SMR convencional situa-se entre 65 e 85%, dependendo da integração térmica da planta (GLOBALSYNGAS, 2021). O custo de produção é de 1,52 a 2,32 USD/kg de H_2 , porém com uma pegada de carbono média de 9,7 kg de CO_2 por kg de H_2 produzido, sem captura (DUTTA et al., 2023). No total, o SMR para amônia emite acima de 830 Mt de CO_2 por ano globalmente (KATEBAH; AL-RAWASHDEH; LINKE, 2022).

A combinação do SMR com sistemas de captura e armazenamento de carbono (CCS) permite reduzir as emissões em 85 a 95%, com aumento moderado do custo de produção de cerca de 13% (KATEBAH; AL-RAWASHDEH; LINKE, 2022). Contudo, o investimento de capital adicional ultrapassa 75.000 USD/MW de potência térmica instalada, representando um obstáculo para a adoção em larga escala (AKPASI et al., 2025). O SMR consome entre 30 e 35% de sua energia total em gás natural como combustível (para aquecimento do forno reformador), sendo os 65–70% restantes utilizados como matéria-prima química. A energia necessária para o processo é de aproximadamente 63,3 kJ/mol de H_2 produzido (MIAO et al., 2025). Em termos de custo, o SMR é atualmente a rota mais competitiva: 1,52 a 2,32 USD/kg H_2 , com o custo do gás natural representando cerca de 60,7% do custo total, o investimento de capital 29,1% e operação e manutenção 10,2% (AKPASI et al., 2025). Com a integração de CCS ao SMR é possível capturar 85 a 95% do CO_2 gerado no processo, reduzindo a emissão para menos de 1 kg CO_2 /kg H_2 em alguns cenários otimizados. Contudo, o investimento de capital adicional para o sistema de captura é superior a 75.000 USD/MW de potência térmica, o que pode elevar o custo do H_2 em até 100% dependendo das condições da planta (AKPASI et al., 2025).

2.2.2.2 Gaseificação do carvão

A gaseificação de carvão é a segunda rota mais relevante para produção de amônia global, sendo dominante na China, que é o maior produtor mundial e onde o carvão é abundante e barato. Em 2016, mais de 82% da amônia produzida na China provinha de gaseificação de carvão (GHAVAM et al., 2021). O processo converte o carvão

em gás de síntese (syngas) por reação com oxigênio e vapor em altas temperaturas e pressões, demonstradas nas Equações 4 a 6:



As principais tecnologias comerciais de gaseificação incluem leitos de corrente de arraste (entrained-flow gasifiers), como o processo Texaco e o processo Shell. No processo Texaco, uma pasta de carvão e água (*slurry* com 60–70% de carvão em massa) é alimentada com uma corrente de oxigênio puro ao gaseificador, onde reage a pressões superiores a 70 bar e temperaturas acima de 1.200 °C, gerando syngas e escória. O syngas produzido, com composição típica de H₂ (25–60%), CO (20–50%) e CO₂ (0–15%), é subsequentemente processado por WGS (*Water-Gas Shift*) e PSA para geração de H₂ de alta pureza, seguido pela síntese Haber-Bosch (JABARIVELISDEH et al., 2021).

O custo situa-se entre 1,42 e 2,77 USD/kg H₂, semelhante ao do SMR, porém com emissões significativamente mais elevadas, na ordem de 15–20 kg CO₂/kg H₂ sem captura, dependendo do teor de carbono do carvão utilizado (AKPASI et al., 2025).

Do ponto de vista de emissões, a gaseificação de carvão apresenta intensidade de carbono ainda superior à do SMR: cerca de 3,9 t de CO₂ por tonelada de amônia produzida, contra 2,4 t CO₂/t NH₃ para o SMR (WORLD ECONOMIC FORUM, 2023). Mesmo assim, a rota segue economicamente competitiva em regiões com carvão barato, o que justifica sua persistência especialmente no mercado asiático.

2.2.2.3 Eletrólise da Água

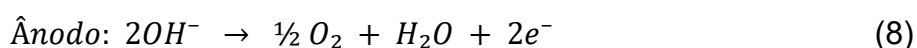
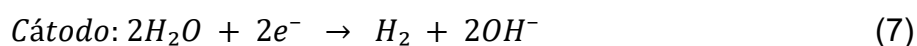
A eletrólise da água é o processo de decomposição eletroquímica da água em H₂ e O₂ por aplicação de corrente elétrica contínua. O processo é conhecido há mais de 200 anos e atualmente representa apenas 4% da produção global de H₂, predominantemente em plantas de pequena escala. Sua principal vantagem é a capacidade

de gerar H₂ com pureza superior a 99,9%, essencial para certas aplicações de alta especificidade (SANTOS; SEQUEIRA, 2013).

Quando alimentada por energia elétrica de fontes renováveis (solar, eólica, hidráulica ou nuclear), a eletrólise resulta em emissões de CO₂ da ordem de 0,45 kg por kg de H₂ produzido, contra ~10 kg/kg no SMR convencional e ~4 kg/kg no SMR com CCS (BOETTCHE, 2024). Essa diferença torna a eletrólise com energia renovável a rota mais promissora para a descarbonização completa da produção de hidrogênio e, por extensão, da amônia.

A eletrólise da água pode ser realizada por diferentes configurações tecnológicas, que se distinguem principalmente pelo eletrólito empregado, pelas condições operacionais e pelo estágio de maturidade tecnológica. Essas características influenciam diretamente a eficiência energética, a flexibilidade operacional, os custos de investimento e as aplicações mais adequadas de cada sistema.

A Eletrólise Alcalina (AWE) é, atualmente, a tecnologia mais madura (TRL 9), operando com solução aquosa de KOH (30–35% em massa) a 60–90 °C e pressões abaixo de 30 bar, onde o transportador de cargas é o íon OH⁻. As reações que ocorrem nos eletrodos são apresentadas nas Equações 7 a 9.



A eficiência LHV (*Lower Heating Value*), que mede o desempenho energético de um combustível desconsiderando a energia necessária para vaporizar a água gerada na queima, dos eletrolisadores alcalinos está na faixa de 56 a 79%. A principal limitação é a baixa densidade de corrente, o que resulta em reatores de grande volume e custos de capital elevados (BUTTLER; SPLIETHOFF, 2017).

Por outro lado, a eletrólise com Membrana de Troca de Prótons (PEM) opera com membrana polimérica sólida (tipicamente Nafion®), com H⁺ como transportador de cargas, a temperaturas de 50–80 °C e pressões de até 80 bar. Permite maior densidade de corrente e partida mais rápida que a AWE, sendo favorável para integração com fontes de energia intermitentes. A eficiência LHV situa-se entre 54 e 68%. O principal obstáculo é o uso de metais nobres (irídio, platina) nos eletrodos, que elevam o custo e podem limitar a escala (EL-SHAFIE, 2023; AYERS et al., 2021).

Já a Célula de Eletrólise de Óxido Sólido (SOEC) opera em altas temperaturas (500–850 °C) e altas pressões, utilizando íons de oxigênio (O^{2-}) como transportadores de cargas. É o método com maior eficiência LHV (até 96%), pois parte do calor de processo pode ser aproveitado na reação endotérmica de decomposição da água. É tolerante a impurezas e versátil. Limitações incluem a necessidade de materiais cerâmicos de alto desempenho e fragilidade mecânica (ARSAD et al., 2024; EL-SHAFIE, 2023).

A Membrana de Troca Aniônica (AEM) é uma tecnologia que combina vantagens da AWE (sem metais nobres) com as da PEM (membrana sólida, operação em pressão). Ainda em estágio de desenvolvimento, com eficiência reduzida pela baixa condutividade da membrana e baixa atividade catalítica com materiais não-nobres. Opera a 50–70 °C e pressões abaixo de 30 bar (EL-SHAFIE, 2023).

Em termos de custo, a eletrólise alcalina com energia renovável apresenta valores entre 4,3 e 6,9 USD/kg H_2 , substancialmente acima do SMR convencional, o que ainda limita sua competitividade industrial (AKPASI et al., 2025). Entretanto, projeções apontam para custos inferiores a 2 USD/kg H_2 até 2030 com o avanço tecnológico e a queda dos custos de energia renovável. Do ponto de vista operacional, a voltagem mínima teórica para que reação eletrolítica ocorra sem absorver ou liberar calor para o ambiente, conhecida como voltagem termoneutra mínima, é de 1,48 V para a eletrólise da água; eletrolisadores comerciais atuais operam entre 1,7 e 2,0 V, requerendo cerca de 50 kWh/kg H_2 , acima do mínimo termodinâmico de 39,4 kWh/kg (BOETTCHER, 2024).

2.2.3 Biogás para Produção de Hidrogênio

O biogás é o produto gasoso da digestão anaeróbia de matéria orgânica, resíduos agropecuários, dejetos animais, lodo de esgoto, vinhaça e a fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, realizada por consórcios microbianos em ambiente livre de oxigênio, através das etapas sucessivas de hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (AWORANTI et al., 2023). Sua composição típica é dominada por metano (CH_4), em proporções que variam de 45% a 75% em volume, e dióxido de carbono (CO_2), entre 25% e 50%, havendo ainda traços de H_2S , NH_3 , vapor d'água, N_2 e siloxanos, cuja proporção depende diretamente do substrato utilizado e da tecnologia de digestão empregada (IEA, 2026; AWORANTI et al., 2023).

Do ponto de vista climático, o biogás ocupa uma posição diferenciada frente ao gás natural fóssil: como o carbono que compõe o CH₄ e o CO₂ do biogás é oriundo de biomassa recentemente fixada da atmosfera, seu uso como combustível é tratado, em termos de ciclo de vida, como de emissão líquida próxima de zero ou mesmo negativa quando há aproveitamento de resíduos que de outra forma emitiriam metano de forma não controlada, como em aterros e dejetos animais (HAJJAJI et al., 2016). Some-se a isso o fato de o Brasil possuir um dos maiores potenciais técnicos de produção de biogás do mundo, estimado em cerca de 84,6 bilhões de Nm³/ano, dos quais menos de 2% são atualmente aproveitados, com o estado do Paraná figurando entre os principais produtores nacionais, sobretudo a partir de dejetos suínos, bovinos e avícolas e de aterros sanitários, incluindo iniciativas já consolidadas na própria região Oeste do estado (MARCUCCI et al., 2025; CIELO et al., 2023).

Nesse cenário, o biogás desponta como matéria prima alternativa ao gás natural para a produção de hidrogênio de baixo carbono, permitindo substituir insumos fósseis por um substrato renovável e amplamente disponível, sem alterar substancialmente a rota tecnológica de reforma ou de Chemical Looping já empregada industrialmente (KONG et al., 2020). Estudos comparativos entre a reforma a vapor convencional (SMR) e a reforma por Chemical Looping (CLR) alimentadas com biometano mostram que a rota CLR é capaz de gerar correntes de hidrogênio com maior concentração no gás de síntese bruto (cerca de 62% frente a 43% da SMR) e com menor demanda energética por quilograma de H₂ produzido, além de eliminar a necessidade de unidades externas de captura de CO₂, resultando também em menor custo de produção do hidrogênio (YUNUS et al., 2025). De forma semelhante, sistemas de Chemical Looping alimentados diretamente com biogás bruto, incluindo protótipos já testados em escala piloto acoplados a biodigestores reais, demonstraram viabilidade técnica para a geração de hidrogênio de alta pureza sem etapas adicionais de purificação a jusante (STOPPACHER et al., 2022).

Avaliações de ciclo de vida reforçam esse potencial: a produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás foi estimada em cerca da metade da emissão de gases de efeito estufa por quilograma de H₂ quando comparada à rota convencional de reforma a vapor do gás natural, resultado atribuído principalmente à origem biogênica do carbono processado e aos créditos ambientais associados à gestão de resíduos (HAJJAJI et al., 2016).

Apesar dessas vantagens, a utilização de biogás bruto como combustível em processos de Chemical Looping baseados em transportadores de oxigênio à base de ferro impõe desafios técnicos específicos, sobretudo relacionados às impurezas naturalmente presentes na corrente, em especial o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Estudos experimentais mostram que o H_2S reage com o óxido de ferro durante a etapa de redução, formando espécies de sulfeto de ferro que são posteriormente convertidas novamente em H_2S ou SO_2 durante as etapas de oxidação, contaminando a corrente de hidrogênio produzida e reduzindo a reatividade do transportador ao longo dos ciclos redox (STOPPACHER et al., 2022b). Esse comportamento reforça a importância de etapas de dessulfurização ou de operação em temperaturas que minimizem a formação de compostos sulfurados antes da alimentação do biogás a reatores de Chemical Looping, sendo um ponto de atenção relevante para trabalhos futuros que pretendam avançar da simulação para a validação experimental do processo TRCL aqui proposto.

Por fim, cabe destacar que o caráter tipicamente descentralizado e de pequena a média escala da produção de biogás, associado a propriedades rurais, estações de tratamento de efluentes e aterros municipais, é compatível com a lógica modular do Chemical Looping, que permite unidades de processamento dimensionadas conforme a disponibilidade local de matéria-prima, sem exigir a economia de escala normalmente associada às plantas convencionais de Haber-Bosch baseadas em gás natural (KONG et al., 2020; MARCUCCI et al., 2025). Dessa forma, o emprego do biogás como matéria-prima do processo TRCL, adotado neste trabalho, alia a vantagem inerente do Chemical Looping em concentrar e facilitar a captura do CO_2 gerado à vantagem específica do biogás enquanto insumo renovável e territorialmente distribuído, reforçando o caráter de baixo carbono de toda a cadeia de produção de amônia proposta.

2.2.4 Armazenamento e Transporte de Hidrogênio

O hidrogênio apresenta desafios logísticos significativos. Em estado gasoso a pressão ambiente, sua densidade energética volumétrica é de apenas 0,01 MJ/L, muito inferior à do gás natural (10 MJ/L) ou da amônia (10,5 MJ/L). A compressão (700 bar, para aplicações veiculares) ou liquefação ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) aumentam a densidade, mas a custos elevados e com consumo energético relevante. Armazenamento por compressão e liquefação apresenta eficiência de 70–95% e custos de 4–15 USD/kg; o armazenamento químico (como hidretos ou amônia) oferece eficiência de 60–85% a 5–20 USD/kg (AKPASI

et al., 2025).

A amônia funciona como vetor de armazenamento e transporte do hidrogênio. Com densidade energética de 10,5 MJ/L, ponto de ebulição de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (liquefação a $\sim 10\text{ atm}$ a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e infraestrutura logística já estabelecida globalmente, a amônia oferece vantagens práticas e econômicas em relação ao H_2 puro. A amônia pode ser decomposta cataliticamente para recuperar o hidrogênio no ponto de uso (cracking de amônia), tornando-a um vetor de hidrogênio livre de carbono quando produzida por rotas verdes ou de baixo carbono (WANG; SHEN, 2022).

2.2.5 Vantagens da Produção de Hidrogênio por Chemical Looping

A produção de hidrogênio por *Chemical Looping* (CL) representa um avanço significativo em relação às rotas convencionais ao oferecer captura de CO_2 integrada ao processo, sem necessidade de unidades externas de separação de gases. No CLR, o oxigênio necessário para a reação é fornecido por um oxygen *carrier* de óxido metálico, e o CO_2 gerado sai em corrente concentrada e pura, eliminando os custos e penalidades energéticas das tecnologias convencionais de CCS (LEE; ARGYRIS; SPALLINA, 2020).

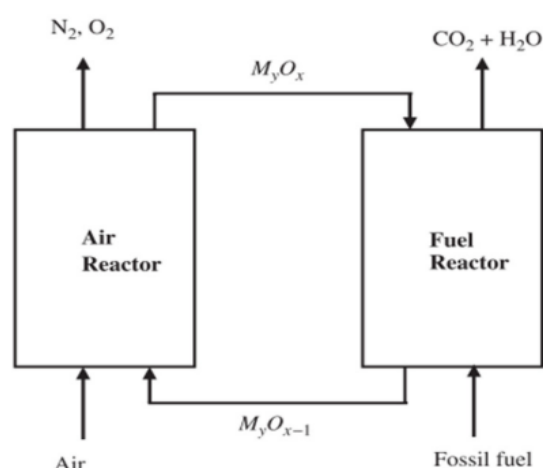
Simulações comparativas indicam que o CLR exige cerca de 31% menos energia que o SMR convencional, em parte pela ausência das unidades de conversão WGS de alta e baixa temperatura. O custo estimado do hidrogênio produzido em sistemas de três reatores com *Chemical Looping* é de 1,11 a 2,19 USD/kg, comparável ao do hidrogênio convencional de alta emissão — porém com emissões drasticamente menores (ANAYA; ONI; KUMAR, 2023). Essa conjugação de competitividade econômica com baixo impacto ambiental posiciona o *Chemical Looping* como uma das tecnologias mais promissoras na transição para a produção de amônia de baixo carbono em larga escala.

2.3 CHEMICAL LOOPING

Chemical Looping é um processo *Chemical Looping* é um processo no qual uma reação global é dividida em duas ou mais etapas reacionais, mediadas por um transportador sólido, denominado oxygen carrier, que oscila entre seus estados reagido e regenerado. Dentre os intermediários possíveis, encontram-se óxidos, nitretos, hidretos e sulfetos metálicos (JOSHI et al., 2021).

Esse método oferece um sistema com elevado grau de flexibilidade, uma vez que cada subetapa pode ser dimensionada e otimizada individualmente de acordo com suas particularidades termodinâmicas, sem comprometer o desempenho global do processo. Além disso, o *Chemical Looping* promove a separação inerente dos subprodutos gerados, tornando o processo economicamente mais atrativo e contribuindo para a redução das emissões de GEEs na atmosfera, especialmente pela facilidade de captura de CO₂ em processos que utilizam combustíveis carbonáceos (WANG, ZHANG e FAN, 2024; JOSHI et al., 2021). Como exemplo, a Figura 1 apresenta uma configuração padrão da combustão de uma matéria carbonácea utilizando *Chemical Looping Combustion* (CLC).

Figura 1 – Esquema padrão de *Chemical Looping Combustion*



Fonte: SIFAT e HASELI, 2019.

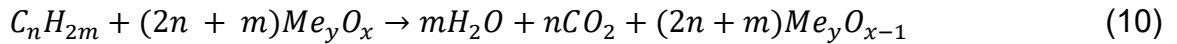
Observa-se que o combustível nunca entra em contato com o ar, ao invés disso, o óxido metálico, nesse caso representado como M_yO_x , doa um átomo de oxigênio para realizar a combustão no *Fuel Reactor* (FR), transformando-se em M_yO_{x-1} . O sólido então é transferido para o *Air Reactor* (AR), onde recebe uma corrente de ar, oxidando e regenerando-se ao seu estado original, completando o ciclo reacional (SIFAT e HASELI, 2019).

O *Chemical Looping* é utilizado em processos de combustão, reforma do gás natural, produção de amônia, desidrogenação de alcanos, separação de gases, dentre outros (JOSHI et al., 2021).

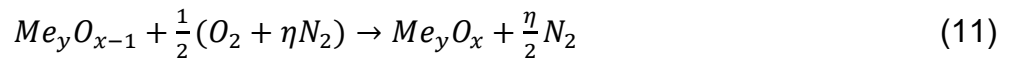
2.3.1 Chemical Looping Combustion

Chemical Looping Combustion é uma tecnologia inovadora que combina de forma eficiente a captura do carbono com geração de energia através de combustíveis como carvão, gás natural, biomassa ou, como descreve Yaqub, Oboirien e Leion (2023), outros resíduos sólidos como plástico, papel e resíduo sólido municipal. Normalmente isso é feito por meio de um óxido metálico de transição que atua como um transportador de oxigênio (*Oxygen Carrier* - OC), que carrega o oxigênio retirado do ar no AR, até o FR, onde ocorre a combustão de acordo com a Figura 1. As Equações 10 e 11 descrevem as reações químicas generalizadas no AR e FR (JASPER et al., 2023).

No FR a combustão ocorre como descrito:



Após isso, o OC é carregado até o AR para ser reoxidado e regenerado ao estado original por meio da seguinte reação:



Onde:

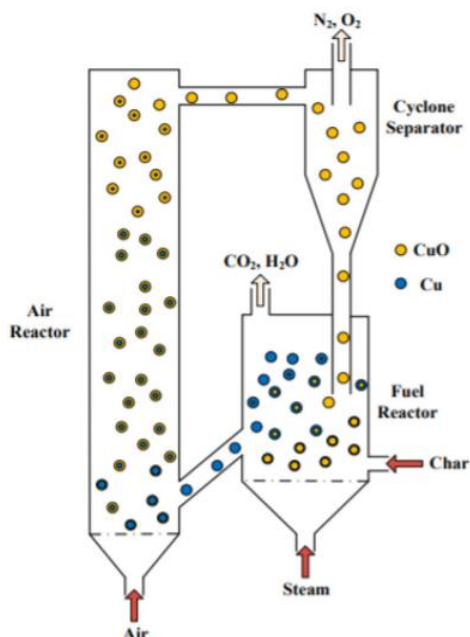
m, n, y e x = constantes que representam a estequiometria generalizada das reações;

Me = um metal compatível qualquer;

η = razão de nitrogênio por oxigênio, geralmente 3,76.

A Figura 2 demonstra um esquema de uma configuração padrão de CLC mais aprofundada, onde observa-se como as partículas de OC (nesse caso Cu_2O e CuO , óxidos de cobre) se comportam entre os dois reatores com o uso de um separador ciclone, onde o combustível utilizado é carvão (char).

Figura 2 – Esquema aprofundado da configuração padrão de CLC



Fonte: Yaqub, Oboirien e Leion (2023).

Além da oxidação completa do combustível, o CLC pode ser usado para realizar a combustão parcial, e com isso, obter gás de síntese. Composto por uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2 + CO$), o gás de síntese é uma matéria-prima muito importante em processos industriais relevantes — como a síntese de metanol e amônia — desde 1928 quando foi descoberto por Fischer e Tropisch (SANDOVAL-DIAS et al., 2020).

O CLC pode ocorrer em reatores de leito fluidizado, reatores oscilantes (swing reactors), reatores rotatórios, dentre outros. Os OCs utilizados geralmente são a base de Co, Ni, Fe, Cu e Mn (Cobalto, Níquel, Ferro, Cobre e Manganês), e sua escolha deve equilibrar custos com eficiência no transporte de oxigênio. (CZAKIERT, KRZIWANSKI, ZYLKA e NOWAK, 2022).

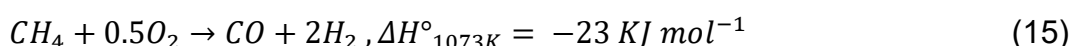
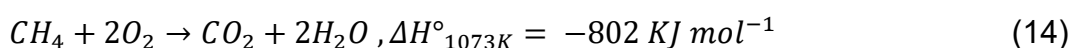
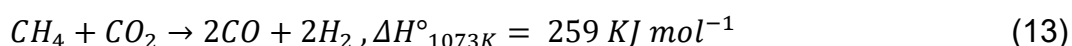
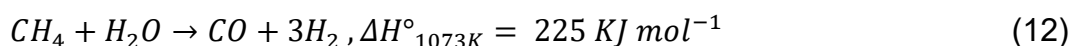
Além disso, Jasper et al. (2023) e Kappangantula, Ingram e Vuthaluru (2022) relatam temperaturas e pressões de operação do CLC que variam de 800 a 950°C, e de 1 a 14 atm, tanto no AR quanto do FR.

2.3.2 Chemical Looping Reforming

A reforma tradicional de um combustível fóssil, como o metano, por exemplo, pode ser dividida em quatro tipos. A forma mais comum, a reforma a vapor (*Steam Reforming*) (Equação 12), opera com excesso de vapor e é capaz de produzir gás de síntese com razão molar de $H_2:CO$ maior que 3, ótimo para produção de hidrogênio. A

reforma a seco do metano (*Dry reforming*) (Equação 13) é proposta para corrigir a razão molar e gerar um gás de síntese que pode ser utilizado para produção industrial de produtos químicos (ZHENG et al., 2022).

A oxidação completa (Equação 14) e parcial (POX, Equação 15) também são tipos de reforma do metano, sendo a última e a reforma autotermal (*Autothermal reforming*, mistura das equações 12, 14 e 15) capazes de gerar gás de síntese em escala industrial (ZHENG et al., 2022). Esses métodos usualmente são combinados com a reação de *Water Gas Shift* (Equação 6) para aumentar a composição de H₂ no gás de síntese e separação de CO₂. Entretanto, as unidades de separação associadas elevam significativamente o custo financeiro e energético (GOGATE, 2020 e ZHENG et al., 2022).



O CLR oferece uma alternativa vantajosa a todos os tipos de reforma de uma matéria carbonácea ao promover a separação de CO₂ integrada, evitando a necessidade de separação posterior com unidades de separação de gás que aumentam a complexidade e custo do processo (ZHENG et al., 2022).

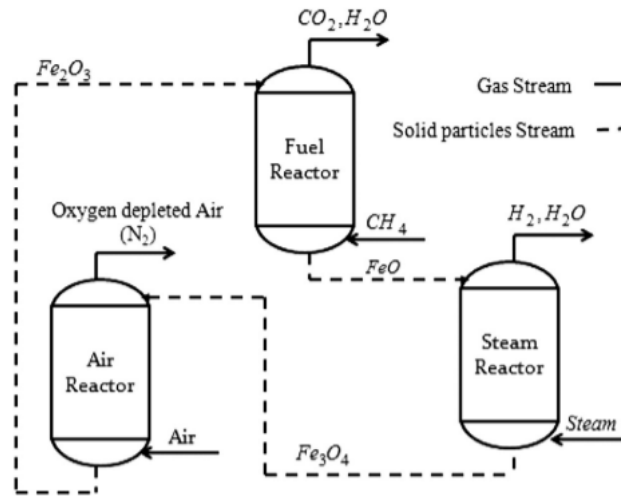
Ramezani, Felice e Gallucci (2023) apresentaram um resumo de várias matérias primas do CLR estudadas na literatura. Os autores afirmam que o CLR pode operar com matérias-primas gasosas ou líquidas, como metano, etanol e até glicerol. Suas temperaturas de reforma variam, em sua maioria, de 400 °C até 900 °C, e a pureza do H₂ obtido, bem como a conversão da matéria prima, costumam ser maiores que 75%, dependendo do OC utilizado, onde predomina-se aqueles à base de níquel (Ni) ou alumina (Al₂O₃), entretanto, os OCs a base de ferro (Fe) são candidatos atrativos devido ao seu baixo custo, boa capacidade redox e baixo impacto ambiental.

O CLR pode ocorrer em reatores de leito fluidizado, leito móvel ou leito fixo, sendo sua escolha altamente dependente do tipo e fase do combustível. A pureza do hidrogênio produzido, controle do processo e transferência de calor também são fatores importantes na escolha do combustível. A razão combustível:água, a pressão e temperatura de trabalho e tempo de contato variam com a composição de entrada da matéria-prima (RAMEZANI, FELICE E GALLUCCI, 2023).

2.3.3 Three Reactor Chemical Looping

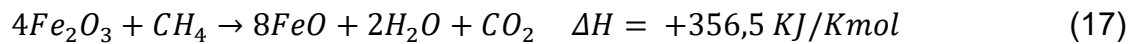
A criação de correntes com altas concentrações de H_2 , N_2 e CO_2 torna esse processo uma tecnologia intermediária atrativa, disponibilizando a matéria prima necessária para produção de amônia de baixo carbono (EDRISI, MANSOORI e DABIR, 2014). A configuração de TRCL utiliza o CLR padrão e adiciona um reator a mais, denominado *Steam Reactor* (SR), conforme observa-se na Figura 3.

Figura 3 – Configuração de TRCL utilizando um OC a base de ferro

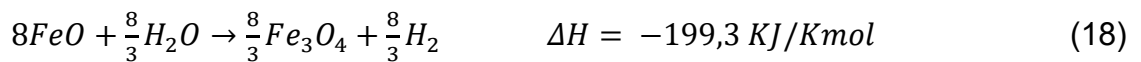


Fonte: Edrisi, Mansoori e Dabir, 2014.

Chiesa et al. (2008) descrevem as reações que ocorrem em cada reator como a seguir. Primeiramente, no FR, o óxido de ferro é reduzido de seu estado de hematita (Fe_2O_3 , óxido de ferro III) para FeO (óxido de ferro II), enquanto oxida o CH_4 , liberando uma corrente de CO_2 e H_2O , segundo a Equação 17:



No SR, a maior parte do FeO reage com vapor de água, reduzindo a água enquanto oxida-se, formando Fe_3O_4 (magnetita ou óxido de ferro (II, III)) e H_2 , conforme Equação 18. É necessário grande quantidade de vapor de água para oxidar o metal satisfatoriamente, o que resulta em uma mistura de H_2 e H_2O na corrente de saída.



Finalmente, no AR, o Fe_3O_4 , com traços de FeO não reagido, é oxidado por

completo pelo ar seguindo a Equação 19, resultando em uma corrente gasosa com baixo teor em oxigênio (*oxygen depleted air*) e alto teor de nitrogênio.



A reação global do processo é descrita pela Equação 20, de caráter exotérmico, a qual resulta do balanço estequiométrico combinado das equações 17, 18 e 19:



Para subsequente síntese de amônia, a corrente do SR sofre um processo de condensação da água e separação do hidrogênio, que é combinado com o fluxo de N₂ proveniente do AR para realizar o processo de Haber-Bosch.

Um requisito importante para o processo de TRCL é a utilização de OCs com múltiplos estados de oxidação, como óxidos de ferro ou de manganês. Como dito anteriormente, OCs a base de ferro são os mais utilizados devido ao menor custo, alta capacidade de realizar ciclos de oxidação e redução e menor impacto ambiental. Contudo, em seu estado natural, o Fe₂O₃ é uma substância impermeável e com baixa área superficial, que pode sofrer aglomerações e formação de coque quando utilizado repetidamente em ciclos de redução e oxidação a altas temperaturas (KAPPAGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024).

A fim de superar esses desafios, compostos como alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂) e dióxido de titânio (TiO₂) foram testados para atuarem como suporte ao OC. A alumina é particularmente atrativa no processo de combustão do gás natural ao aumentar sua eficiência em até 94% e evitar a desativação, aglomeração ou formação de coque no OC. Todavia, a alumina sozinha pode reagir com o ferro e formar FeAl₂O₄, para isso, o suporte MgAl₂O₄ foi desenvolvido, onde o magnésio (Mg) atua prevenindo essa reação e aumentando a estabilidade do composto em até 1100°C (KAPPAGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024).

Outro desafio enfrentado pelo método TRCL para posterior obtenção de amônia pelo método de Haber-Bosch é a necessidade de se eliminar todo o vapor de água na corrente de saída do SR para que não haja a contaminação do catalisador do reator de Haber-Bosch, o que se agrava pelo fato de que de acordo com (KAPPAGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024), o método TRCL utiliza cerca de 56% a mais de vapor para

uma conversão de aproximadamente 50%. Enquanto o método CLR-PB utiliza cerca de 1,34 kg de vapor para conversão de 1 kg de amônia, o método TRCL utiliza cerca de 3 kg de vapor.

A demanda energética também enfrenta alguns desafios, o TRCL apresenta uma maior demanda energética, devido à maior necessidade de ar e vapor que os métodos tradicionais, no entanto (KAPPAGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024), a partir de análises sensíveis da conversão no SR chegaram à conclusão de que ao atingir valores próximos a 67,5% de conversão de vapor em gás hidrogênio os indicadores energéticos do TRCL-NH₃ são os mesmos do caso base com CC.

No entanto, mesmo enfrentando esses desafios o método TRCL ainda se mostra muito promissor devido ao grande ganho ambiental (KAPPAGANTULA, INGRAM e VUTHALURU, 2024), a partir das análises feitas com conversões iguais ou superiores à 67,5% observaram que o método TRCL-NH₃ demonstra maior eficiência ambiental em relação aos métodos tradicionais, apresentando menores emissões indiretas de CO₂ e maior potencial de captura de carbono. Dessa forma, mesmo apresentando uma maior demanda energética, a depender da conversão de vapor, uma maior demanda de vapor e uma maior demanda de ar, o método pode se tornar financeiramente viável devido à crescente busca por métodos menos agressivos ao meio ambiente que constantemente são apoiados por governos e instituições privadas.

Com o objetivo de contextualizar o processo TRCL para produção de amônia de baixo carbono frente à literatura existente, o Quadro 1 reúne e sintetiza os principais parâmetros de simulação e configurações de reatores adotados nos trabalhos analisados durante a revisão bibliográfica. Foram selecionados estudos que empregam rotas baseadas em CL, incluindo variantes do tipo TRCL, CLR e síntese via eletrólise, bem como trabalhos de referência sobre a síntese de amônia por via renovável. A análise comparativa permite identificar as escolhas metodológicas predominantes, os modelos termodinâmicos utilizados e os principais indicadores de desempenho reportados.

Quadro 1 – Parâmetros de simulação dos artigos analisados em relação ao processo TRCL.

AUTORES	PARÂMETROS	REATORES
ZHANG; ZHU; WANG; SUN, 2020	Equação de estado: Não especificada (modelo termodinâmico de grau de energia/exergia) Combustível: Metano (CH_4) e gás de síntese (H_2/CO) Vapor: Gerado internamente via HRSG Transportador de oxigênio: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (base de ferro)	Combustível (FR): Reator adiabático; temperatura de equilíbrio a 564 °C para CH_4 Vapor (SR): Reator adiabático; temperatura de equilíbrio a 720 °C Ar (AR): Reator adiabático; reação fortemente exotérmica HRSG: Trocador de calor para geração de vapor
EDRISI; MANSOORI; DABIR, 2014	Equação de estado: Minimização da energia de Gibbs (equilíbrio multifásico, não-estequiométrico) Combustível: CH_4 com temperatura de entrada de 450 °C e pressão de 20 bar Ar: Temperatura de entrada de 470 °C (compressão isentrópica, $\eta = 90\%$) e pressão de 20 bar Vapor: Fluxo molar de 6,55 kmol/s, 400 °C e 22 bar Transportador de oxigênio: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ com suporte MgAl_2O_4	Combustível (FR): Reator Gibbs / Adiabático a 20 bar; temperatura de saída 726,5 °C Ar (AR): Reator Gibbs / Adiabático a 20 bar; temperatura de saída 879,7 °C Vapor (SR): Reator Gibbs / Adiabático a 20 bar; temperatura de saída 723,0 °C
ARGYRIS; LEE PEREIRA; SPALLINA, 2020	Equação de estado: Modelo 1-D pseudo-homogêneo axialmente disperso para reatores de leito fixo (CLR-PB) Combustível (gás natural): Fluxo mássico de 10,43–11,03 kg/s, 15 °C e 70 bar Água: S/C = 3; pressão de reforma 30–32 bar Ar: Temperatura de entrada de 600 °C e 30–32 bar (compressor + turbina a gás) Transportador de oxigênio: $\text{NiO}/\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (8% m/m Ni); porosidade de partícula $\varepsilon_p = 0,55$	Combustível/Reforma (REF): Reator de leito fixo adiabático; saída a 960 °C / 30,6 bar Redução (RED): Reator de leito fixo adiabático; saída a 937 °C / 31,6 bar Oxidação (OXI): Reator de leito fixo adiabático; saída a 726,4 °C / 30,6 bar Ciclo: 600 s (CLRPB-Base) ou 540 s (CLRPB-Low); 7 reatores (6 em operação + 1 reserva); D = 3,5 m, L = 10,5 m

Quadro 1 – Parâmetros de simulação dos artigos analisados em relação ao processo TRCL.

Continuação

AUTORES	PARÂMETROS	REATORES
MIYAHIRA; AZIZ, 2022	Equação de estado: Modelo Peng-Robinson (PENG-ROB) Biomassa (casca de arroz): 200 t/d de grão de arroz (base de cálculo); definida como sólido não-convencional; 25 °C, pressão atmosférica Vapor: Fluxo mínimo de fluidização: 720 kg/h; temperatura do leito de secagem: 150 °C Transportador de oxigênio: Fe₂O₃/Al₂O₃ (razão mássica 70:30); faixa de fluxo mássico de 1.000–25.000 kg/h	Redutor (RED): 5 reatores RGibbs em série (leito móvel); 500–1.100 °C; 0,1–5 MPa; adiabático Oxidador (OXID): Reator RGibbs; temperatura calculada automaticamente; 0,1–5 MPa; adiabático Combustor (COMB): Temperatura fixa em 1.300 °C; 0,1–5 MPa Gaseificador (apenas SCL): RGibbs; 500–1.100 °C; 0,1–5 MPa Síntese de NH₃ (Haber-Bosch): 450 °C e 15 MPa; catalisador à base de ferro; razão H₂/N₂ = 3
OSMAN; SGOURIDIS; SLEPTCHENKO, 2020	Equação de estado: Modelo Peng-Robinson (Aspen Plus®) Água do mar (dessalinização RO): Salinidade ~45.000 ppm (Golfo Árabe); pré-tratamento por ultrafiltração Eletrólise (H₂): Eletrólise alcalina; 30 bar, 80 °C; consumo de 4,4 kWh/Nm³-H₂ Ar (N₂): Destilação criogênica (ASU); 30 bar, 25 °C; pureza 99,99% Energia renovável: PV solar (UAE); perfis horários; PPA = \$0,025/kWh	Eletrólise (AEM): Operação contínua; carga variável 20–100% ASU (destilação criogênica): Faixa de carga 60–100%; acoplada a tanque-tampão de N₂ Loop Haber-Bosch: 250 bar; 550 °C; catalisador de ferro; operação contínua; conversão por passagem ~15%; reciclo até 97% Armazenamento: Bateria Li-ion (95% eficiência); H₂ pressurizado; armazenamento de N₂ e H₂O Refrigeração (NH₃): –33 °C; 1 atm

Quadro 1 – Parâmetros de simulação dos artigos analisados em relação ao processo TRCL. *Conclusão*

AUTORES	PARÂMETROS	REATORES
KAPPAGANTULA; INGRAM; VUTHALURU, 2024	Equação de estado: Redlich-Kwong-Soave com modificações de Boston-Mathias (RKS-BM) Combustível: Gás natural com fluxo mássico de 10,43 kg/s; 25 °C e 32,5 bar. Composição: 89% CH₄, 8,1% C₂H₆, 2% CO₂, 0,9% N₂ Vapor: Fluxo mássico de 51,97 kg/s; 238 °C e 33 bar Ar: Fluxo mássico de 59,34 kg/s; 445 °C e 33 bar Transportador de oxigênio: Fe₂O₃/MgAl₂O₄ (40/60% em massa); fluxo de 965 kg/s; 832 °C e 20 bar	Reator de Combustível (FR): RStoic (estequiométrico); adiabático; 33,2 bar; conversão de 100% dos hidrocarbonetos Reator de Vapor (SR): RStoic; adiabático; 32,6 bar; conversão de H₂O de 52,1% (base) Reator de Ar (AR): RStoic; adiabático; 32,6 bar; conversão de 100% do Fe₃O₄ Conversor de NH₃: RGibbs; adiabático; 162 bar; conversão por passagem ~16%; reciclo de excesso Compressores de síngás: Isentrópicos; três estágios até 165 bar
LIN; WIESNER; MALMALI, 2020	Equação de estado: Redlich-Kwong-Soave com modificações de Boston-Mathias (RKS-BM) H₂ (eletrólise alcalina): Saída de 432 kg/h; eficiência energética de 50 kWh/kg; custo não-instalado de \$327/kW; pressão de entrega: 10 bar N₂ (PSA): Taxa de produção de 2.000 kg/h; pureza 99,99%; consumo de 0,11 kWh/kg-N₂ Energia elétrica: PPA de energia eólica + rede; LCOE médio estimado em \$41,11/MWh	Configuração RXN-CON (alta pressão): Conversor adiabático de 3 leitos com quench; 110–150 bar (base: 150 bar); separação por condensação a –20 °C; compressor de alimentação + reciclo Configuração RXN-ABS (baixa pressão): Conversor adiabático de 3 leitos com quench; 20–35 bar (base: 20 bar); separação por absorção em MgBr₂-Si a 150–300 °C; 3 colunas de absorção em operação cíclica Síntese de NH₃: 400–500 °C; catalisador de ferro; conversão por passagem ~25% (RXN-CON) ou ~6% (RXN-ABS); reciclo de gás não reagido

Fonte: Elaborado pelo autores.

Zhang et al. (2020) analisam as características termodinâmicas de conversão de energia no processo TR-CLH com metano (M-TRCL) e gás de síntese (S-TRCL), estabelecendo o modelo matemático de grau de energia e comparando-o com o

sistema WGS. A eficiência de exergia máxima obtida foi de 89% (M-TRCL) e 88,3% (S-TRCL), com grau de energia ótimo de entrada de calor de 0,694.

Edrisi, Mansoori e Dabir (2014) propõem nova configuração de planta para produção de amônia usando TRCL, substituindo quatro unidades do processo convencional. Cada mol de metano consumido são produzidos 2,53 mol de N_2 , 2,65 mol de H_2 e 0,99 mol de CO_2 , com eficiência de produção de H_2 de 80,2%. A planta proposta elimina a corrente de purga, aumenta a razão produto/alimentação em 30% e captura CO_2 inerentemente.

Argys, Lee Pereira e Spallina (2020) apresentam avaliação técnico-econômica para produção de 500.000 t/ano de NH_3 com captura de CO_2 superior a 99%, utilizando CLR em reatores de leito fixo (CLR-PB). Dois casos são analisados: CLRPB-Base (CH_4 reage com NiO) e CLRPB-Low (apenas H_2 e CO reagem). O custo total da planta CLR-PB é 19% menor que o do processo convencional, e o custo de evitação de CO_2 é negativo (entre -1 e -5 US\$/t de CO_2). O rendimento de NH_3 foi de 1,54–1,63 kg de NH_3 /kg de gás natural.

Miyahira e Aziz (2022) propõem um sistema integrado de produção de arroz, H_2 e NH_3 via *Chemical Looping* (DCL e SCL), comparando três configurações: DCL com H_2O como gás intensificador, DCL com CO_2 e SCL com gaseificação, simuladas no Aspen Plus V11. O DCL com CO_2 apresentou as maiores eficiências de H_2 (51,8%) e de NH_3 (38,09%); a análise de exergia identifica o reator redutor/gaseificador como a principal fonte de destruição exérgica (aproximadamente 69%).

Osman, Sgouridis e Sleptchenko (2020) propõem uma metodologia de projeto e otimização de uma planta de NH_3 verde em escala industrial (1.840 t/dia), 100% renovável, aplicada aos Emirados Árabes Unidos. A simulação no Aspen Plus® é combinada com um modelo de otimização linear (Python/Gurobi) de minimização de custos em resolução horária. O consumo específico de energia é de 10,43 kWh/kg- NH_3 , e a eficiência elétrica do processo é de 37,4%. O custo nivelado de amônia (LCOA) do caso-base é de US\$718/t- NH_3 , com potencial de redução a US\$450/t com avanços tecnológicos.

Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024) propõem um novo fluxograma de produção de NH_3 via TRCL contínuo, comparando-o com o processo convencional com captura de carbono (Base Case com CC) e com o processo CLR-PB de Pereira et al., todos dimensionados para 500.000 t/ano de NH_3 . O processo TRCL apresenta consumo de energia e emissões mais elevados, principalmente pelo maior consumo de vapor no SR

(aproximadamente 56% superior). A análise de sensibilidade mostra que, com conversão de vapor igual ou superior a 67,5% no SR, os indicadores de desempenho do TRCL tornam-se comparáveis aos dos demais processos ($\text{Esp, NH}_3 \approx 21,5 \text{ GJ/t-NH}_3$), sendo a captura de carbono no TRCL de 100%.

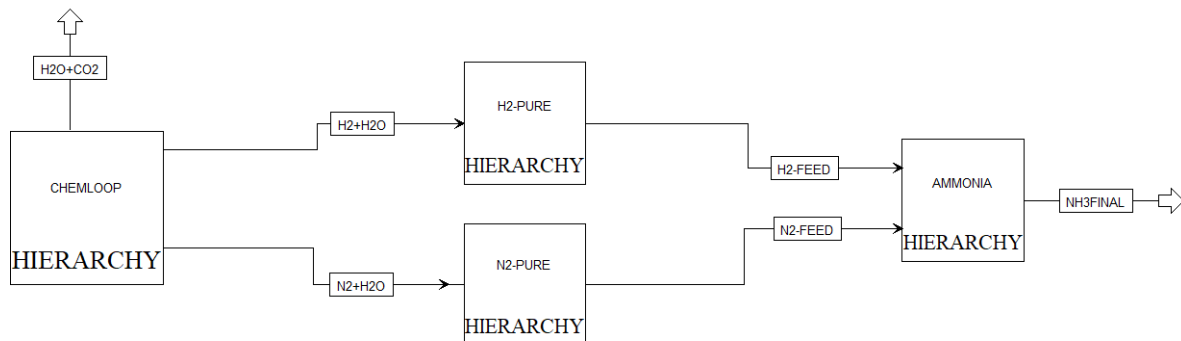
Por fim, Lin, Wiesner e Malmali (2020) apresentam uma análise técnico-econômica de uma planta de NH_3 verde de pequena escala (20.000 t/ano), 30 vezes menor que o processo convencional, comparando as configurações RXN-CON (alta pressão, condensação) e RXN-ABS (baixa pressão, absorção), simuladas no Aspen Plus com modelo cinético personalizado no ACM. A RXN-ABS reduz o LCOA em aproximadamente 9,4% em relação à RXN-CON (US\$933/t vs. US\$1.030/t). O custo de produção de H_2 por eletrólise responde por mais de 90% do consumo elétrico; incluindo a receita da venda de O_2 , ambas as configurações são lucrativas, com TIR de 27,5% (RXN-ABS) e 21,8% (RXN-CON).

Conforme evidenciado no Quadro 1, a equação de estado RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave com modificações de Boston-Mathias) é a mais recorrente em simulações de processos envolvendo *Chemical Looping* com gases leves e hidrocarbonetos, sendo adotada neste trabalho. O transportador de oxigênio à base de ferro (Fe_2O_3) com suporte de MgAl_2O_4 mostra-se o mais empregado nos processos TRCL, em razão do seu baixo custo, boa capacidade redox e menor impacto ambiental. A comparação dos fluxogramas e das condições operacionais fornece subsídios para as escolhas metodológicas adotadas na presente simulação, detalhadas na seção de Metodologia.

3 METODOLOGIA

As simulações foram organizadas em blocos hierárquicos no Aspen Plus v.14®, como observa-se na Figura 4. Esse método facilita a organização e controle dos fluxogramas ao proporcionar a capacidade de rodar cada simulação separadamente, bem como alterar seus pacotes termodinâmicos e componentes individualmente. Os componentes considerados na simulação são listados no Apêndice A.

Figura 4 – Construção dos blocos de hierarquia na simulação.

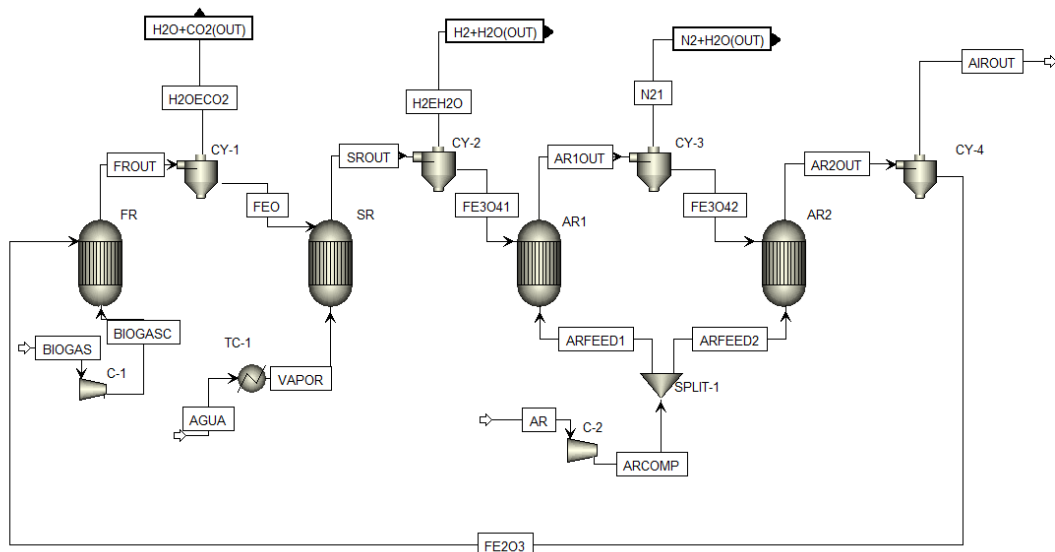


Fonte: Elaborado pelos autores.

3.1 MODELAGEM DO TRCL

O processo TRCL foi modelado considerando quatro reatores de equilíbrio químico do tipo RGibbs (minimização da energia livre de Gibbs), interconectados, o *Fuel Reactor*, o *Steam Reactor* e dois *Air Reactors*, AR1 e AR2, como apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma do processo de TRCL.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Diferentemente do que é comumente encontrado na literatura, em que a regeneração do OC é realizada em um único reator de ar (AR), neste trabalho essa etapa foi dividida em dois reatores. No primeiro, ocorre a oxidação parcial do OC, consumindo integralmente o oxigênio proveniente do ar e produzindo uma corrente gasosa que, após a desidratação, apresenta elevada pureza de nitrogênio. No segundo reator, utiliza-se ar atmosférico em quantidade suficiente para promover a oxidação da fração remanescente do óxido de ferro, regenerando completamente o transportador de oxigênio. Essa configuração permite separar o processo de fornecimento de nitrogênio para a síntese de amônia via Haber–Bosch da regeneração do transportador de oxigênio, proporcionando maior controle operacional e flexibilidade ao sistema.

O modelo termodinâmico utilizado foi o RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave com modificações de Boston-Matias), da mesma forma que Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024). Foram aplicados balanços de massa e energia a cada reator com base nas principais reações redox dos transportadores de oxigênio à base de ferro. No SR, a água foi alimentada na forma de vapor saturado a 107 °C e 1,2 bar. O ar foi fornecido aos AR1 e AR2 a 47 °C e 1,2 bar após compressão, com sua composição definida de acordo com a mistura relatada por Chiesa et al. (2008), conforme apresentado no Apêndice B.

O biogás foi utilizado como combustível, alimentado a uma vazão fixa de 1 kmol/h, 42°C e 1,2 bar, servindo como base de cálculo para o processo. Sua composição, conforme Stoppacher, Sterniczky, Bock e Hacker (2022), é encontrada no Apêndice D.

As condições operacionais, como temperatura e pressão de entrada, foram inicialmente definidas com base nos dados de Edrisi, Mansoori e Dabir (2014) e Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024), sendo posteriormente estabelecidas por meio de um código de otimização desenvolvido no MATLAB R2026a®.

O transportador de oxigênio utilizado foi o óxido de ferro, devido aos seus três estados de oxidação, que o tornam adequado para o processo TRCL. Para melhorar a estabilidade térmica do OC, aumentar seu desempenho e mitigar sua desativação e a formação de coque, utilizou-se MgAl_2O_4 como material suporte, conforme relatado por Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024), o qual não participa diretamente das reações. Dessa forma, a alimentação de óxido de ferro foi composta por frações molares de 0,4 de Fe_2O_3 e 0,6 de MgAl_2O_4 .

A separação das partículas sólidas da fase gasosa foi realizada por meio de quatro separadores sólido-gás utilizando o modelo SSplit, assumindo a recuperação

completa do OC. Assumiu-se ainda que não há queda de pressão no processo e que o sistema opera a uma pressão ligeiramente superior à atmosférica (120 kPa).

Segundo Miyahira e Aziz (2022), a razão molar de $H_2:N_2$ ótima para síntese de amônia é de 3:1, dessa forma, esta razão foi implementada através de um bloco de calculadora, de modo a sempre suplementar, ao AR1, apenas a quantidade de ar necessário para satisfazer a razão estabelecida, enquanto o restante é utilizado para oxidar o OC no AR2, e depois descartado em uma corrente concentrada em nitrogênio.

Além disso, todos os reatores são adiabáticos, onde o ciclo térmico é sustentado pelas próprias reações exotérmicas que ocorrem nos reatores SR, AR1 e AR2, eliminando a necessidade de gasto de energia externa com aquecimento da corrente de entrada para a reação endotérmica no reator FR.

Uma otimização mono-objetivo baseada em um Algoritmo Genético foi empregada para avaliar a maximização da produção de hidrogênio no sistema de TRCL. O procedimento de otimização foi implementado no MATLAB R2026a®, que é interligado através de aplicações do próprio software, à simulação de processo desenvolvida no Aspen Plus v.14®. A função objetivo foi definida como a maximização da produção de hidrogênio na saída do SR, enquanto as condições operacionais do processo foram sistematicamente variadas.

Na abordagem por Algoritmo Genético, uma população inicial de soluções candidatas é gerada e sucessivas gerações são evoluídas por meio dos operadores de seleção, cruzamento (crossover) e mutação, com o objetivo de identificar o conjunto de condições operacionais que maximizam a função objetivo. O problema de otimização pode ser representado matematicamente pela Equação 21 e 22:

$$\max f(x) = \dot{n}_{H_2} \quad (21)$$

$$x = [\dot{n}_{AR}, \dot{n}_{OC}, \dot{n}_{H_2O}] \quad (22)$$

onde $\dot{n}_{AR}$, $\dot{n}_{OC}$ e $\dot{n}_{H_2O}$ correspondem, respectivamente, às vazões molares de ar, OC e vapor de água em relação à vazão molar de biogás. As variáveis de decisão foram limitadas, através de uma busca estocástica preliminar, aos intervalos apresentados na Equação 23:

$$\begin{aligned} 1,8 &\leq \dot{n}_{AR} \leq 4,0 \\ 6,0 &\leq \dot{n}_{OC} \leq 10,0 \\ 3,0 &\leq \dot{n}_{H_2O} \leq 6,5 \end{aligned} \quad (23)$$

Durante o procedimento de otimização, foram impostas restrições de

viabilidade para garantir condições operacionais estáveis e realistas para o sistema TRCL. A otimização foi inicializada com uma população aleatória proveniente de um Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments* – DOE) composta por 40 indivíduos e evoluída ao longo de 50 gerações. Simulações nas quais a temperatura de qualquer reator excedesse 1100 °C foram automaticamente descartadas, a fim de evitar condições operacionais associadas à degradação excessiva do transportador de oxigênio. Além disso, soluções que apresentassem eficiências de regeneração do transportador de oxigênio inferiores a 95% para o transportador à base de Fe_2O_3 também foram rejeitadas, garantindo desempenho adequado dos ciclos de oxidação–redução e mantendo a estabilidade do processo de *Chemical Looping* ao longo das simulações.

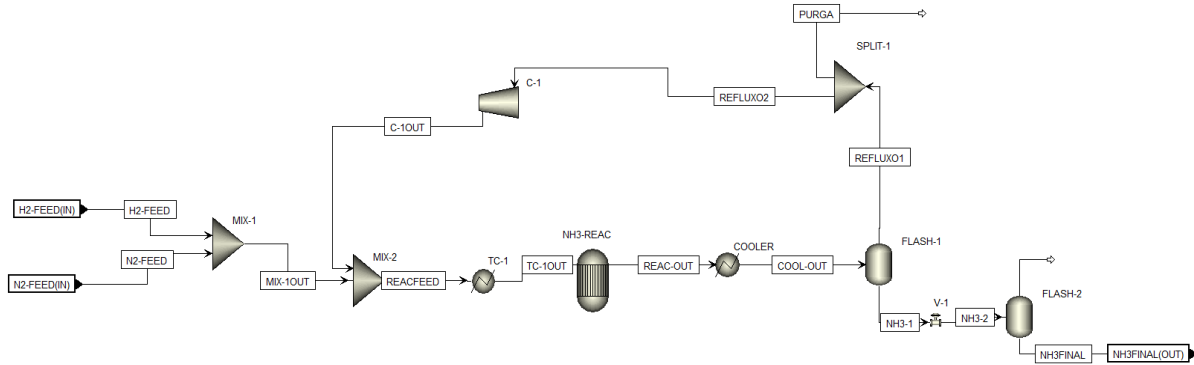
3.2 MODELAGEM DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS

A modelagem da etapa de desidratação das correntes gasosas provenientes do processo de *Chemical Looping* foi realizada por meio de um sistema de desidratação baseado em compressão seguida de separação gás-líquido em tambores do tipo flash, utilizando o modelo termodinâmico de Peng–Robinson, assim como Miyahira e Aziz (2022). As correntes de H_2 e N_2 , caracterizadas por elevado teor de vapor de água, foram submetidas a cinco estágios de compressão. Os quatro primeiros operam com razão de compressão de 2,42, enquanto o quinto estágio eleva a pressão da corrente até a pressão de alimentação do reator de síntese de amônia. Todos os compressores operam com eficiência isentrópica de 75%. Além disso, o calor gerado durante a compressão é recuperado e aproveitado para aquecer as correntes até próxima a temperatura de operação do reator, aumentando a eficiência energética do processo. Os fluxogramas estão contidos no Apêndice C.

3.3 MODELAGEM DO PROCESSO DE HABER-BOSCH

A síntese de amônia foi modelada com base no processo convencional de Haber-Bosch, utilizando um reator de equilíbrio do tipo RGibbs e o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, da mesma forma que Miyahira e Aziz (2022). Foi implementada uma malha de reciclo dos gases não convertidos, visando aumentar a conversão global do processo e, conseqüentemente, a produção de amônia. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 6. O compressor opera com eficiência isentrópica de 75%.

Figura 6 – Fluxograma do processo de Haber-Bosch.



Fonte: Elaborado pelos autores.

As condições operacionais do sistema foram determinadas por meio de um algoritmo de otimização implementado em MATLAB, utilizando um algoritmo genético composto por 20 indivíduos e evoluído ao longo de 20 gerações. Durante a otimização, foram avaliadas diferentes combinações de temperatura e pressão de alimentação e fração da purga — as principais variáveis que alteram significativamente o processo — com o objetivo de maximizar a produção de amônia.

De maneira análoga ao procedimento descrito pelas Equações 21, 22 e 23 para a otimização do TRCL, a mesma abordagem foi aplicada à otimização da síntese de amônia, conforme as Equações 24 e 25:

$$\max f(x) = \dot{n}_{NH_3} \quad (24)$$

$$x = [T_{H_2+N_2}, P_{H_2+N_2}, FP] \quad (25)$$

onde $T_{H_2+N_2}$, $P_{H_2+N_2}$ e FP correspondem, respectivamente, à temperatura e pressão da corrente de entrada no reator, e à fração de purga. As variáveis foram limitadas aos intervalos apresentados na Equação 26. Os limites de temperatura e pressão foram definidos com base em condições operacionais reportadas por Cai, Liu e Han (2020)

$$\begin{aligned} 400 &\leq T_{H_2+N_2} \leq 500 \\ 150 &\leq P_{H_2+N_2} \leq 400 \\ 0,01 &\leq FP \leq 0,1 \end{aligned} \quad (26)$$

Para aplicação na produção de fertilizantes, a amônia deve apresentar elevada pureza, tipicamente superior a 99,5% em fração molar (NUTRIEN, 2025). Com o objetivo de atender a essa especificação, foram empregados dois vasos de separação em série. Inicialmente, a corrente proveniente do reator é resfriada a -33°C e enviada a um

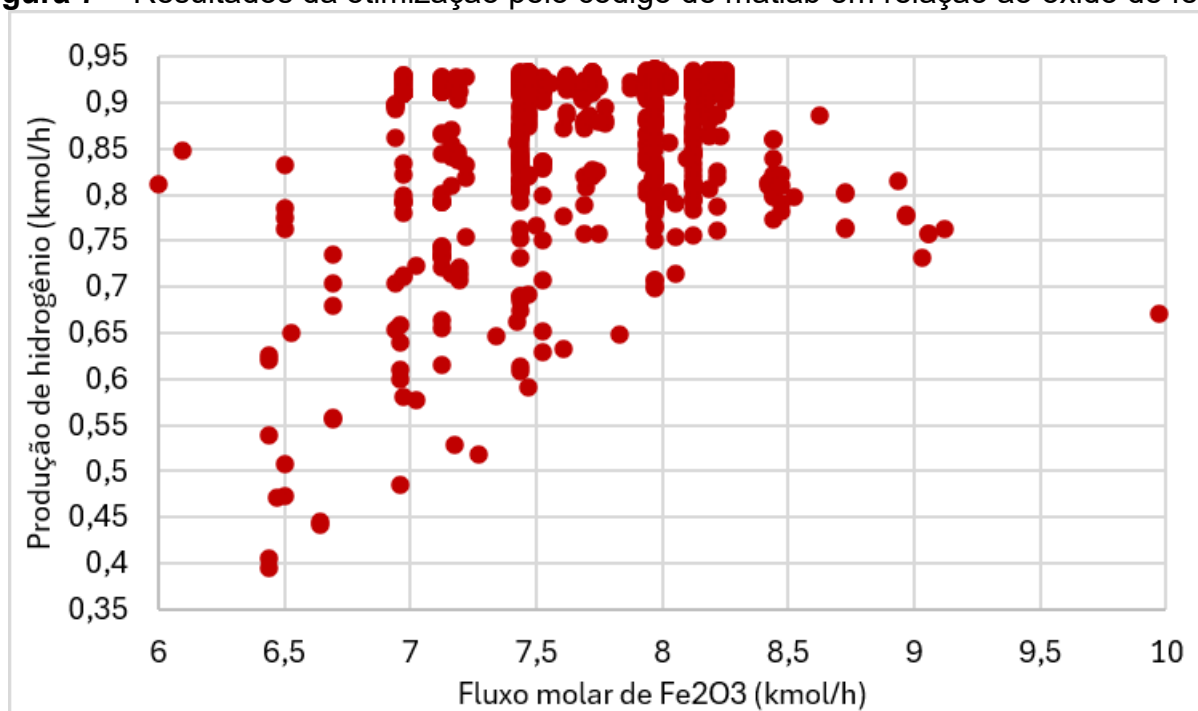
primeiro vaso flash, promovendo a condensação e separação da maior parte da amônia produzida. Em seguida, a corrente líquida é submetida a uma redução de pressão para 3,17 bar, por meio de uma válvula de expansão, e direcionada a um segundo vaso flash, onde ocorre a remoção adicional de gases dissolvidos e espécies não condensáveis remanescentes. A configuração foi definida por meio de uma análise de sensibilidade realizada no simulador, na qual se avaliou o efeito da pressão a jusante da válvula de expansão sobre a pureza da amônia e as perdas de NH_3 na corrente gasosa, a partir de uma busca em um intervalo de pressão de expansão entre 1,2 e 20 bar, com 20 pontos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DO TRCL

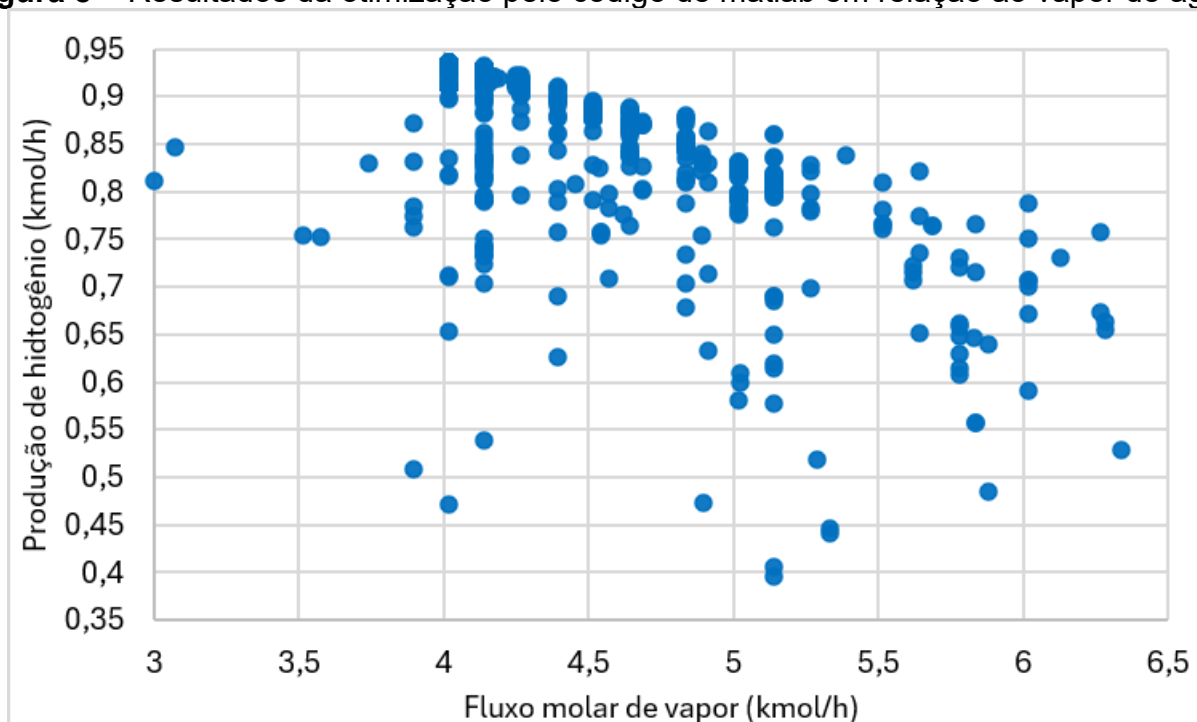
As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os gráficos dos resultados da otimização realizada pelo código em MATLAB, na qual foram executadas 2040 simulações, das quais 770 foram descartadas por não respeitarem os requisitos preestabelecidos. O resultado de cada simulação restante (1270) é representado por um ponto nos gráficos, em função das vazões de alimentação de óxido de ferro, vapor de água e ar.

Figura 7 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação ao óxido de ferro.



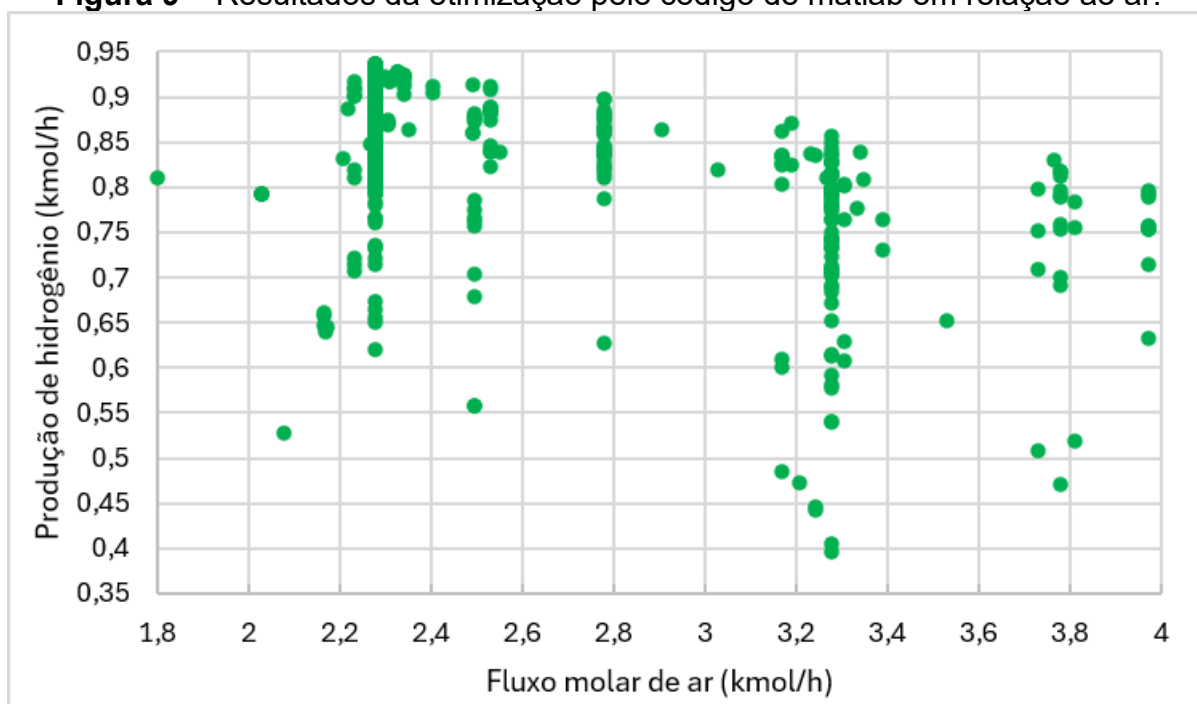
Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 8 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação ao vapor de água.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 9 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação ao ar.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Os gráficos revelam regiões distintas de maior desempenho associadas a condições específicas de alimentação. A produção máxima de hidrogênio é observada com aproximadamente 2,3 kmol/h de alimentação de ar, 4,0 kmol/h de alimentação de vapor e entre 7,0 e 8,3 kmol/h de alimentação de óxido de ferro.

Além disso, a distribuição dos dados indica diferentes tendências de comportamento para cada variável. A alimentação de vapor apresenta um rápido aumento na produção de hidrogênio até um ponto ótimo, seguido por um declínio. A explicação para o comportamento se deve ao fato de que, menores vazões não atendem bem à estequiometria da reação, enquanto vazões maiores atuam na transferência de calor e resfriam o reator, comprometendo seu desempenho.

Em contraste, a alimentação de ar mostra uma redução levemente mais gradual, explicada pelo fato de fluxos menores não atenderem a estequiometria, e fluxos maiores serem responsáveis pelo resfriamento do reator, reduzindo a oxidação do OC e impactando na reforma do metano e produção de hidrogênio nos próximos reatores do ciclo.

Enquanto isso, a alimentação de óxido de ferro demonstra um aumento contínuo e consistente na produção de hidrogênio, atingindo posteriormente uma região de estabilização. Isso se deve ao fato que correntes reduzidas de OC não são capazes de oxidar totalmente o metano contido no combustível, impactando a redução do óxido de ferro, reduzindo a produção de hidrogênio por redução do vapor de água no próximo reator. O óxido de ferro tem um intervalo ótimo maior que as outras variáveis por ser capaz de carregar a energia térmica com facilidade entre os reatores, mas massas muito altas impactam nesse equilíbrio térmico, e diminuem a síntese de H_2 . Esses padrões evidenciam as interações complexas entre as variáveis de entrada e sugerem que a maximização da produção de hidrogênio requer um balanceamento cuidadoso das três correntes de alimentação.

Os resultados da otimização indicam que a configuração ótima do TRCL com dois reatores AR é capaz de produzir até 0,9336 kmol/h de hidrogênio, utilizando 1 kmol/h de biogás; 2,28 kmol/h de ar; 7,97 kmol/h de óxido de ferro e 4,02 kmol/h de vapor de água, resultando em um rendimento de 93,36% em relação a quantidade de mols de hidrogênio produzido a cada mol de biogás. As correntes de entrada e saída de todos os reatores estão dispostas na Tabela 1 a 4.

Tabela 1 – Composição de entrada e saída do reator FR.

	Entrada do reator	Saída do reator
Componente	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
CH ₄	0,5488	0,0031
H ₂ O	0,0000	0,8607
O ₂	0,0014	0,0000
CO ₂	0,4403	0,9161
CO	0,0000	0,0698
FeO	0,0000	2,8008
Fe ₂ O ₃	2,8369	0,0000
Fe ₃ O ₄	0,2340	1,1917

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 2 – Composição de entrada e saída do reator SR.

	Entrada do reator	Saída do reator
Componente	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
H ₂ O	4,0154	3,0818
H ₂	0,0000	0,9336
FeO	2,8008	0,0000
Fe ₂ O ₃	0,0000	0,0000
Fe ₃ O ₄	1,1917	2,1252

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 3 – Composição de entrada e saída do reator AR1.

	Entrada do reator	Saída do reator
Componente	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
Ar	0,0037	0,0037
H ₂ O	0,0041	0,0041
N ₂	0,3113	0,3113
O ₂	0,0835	0,0000
Fe ₂ O ₃	0,0000	0,5013
Fe ₃ O ₄	2,1252	1,7911

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 4 – Composição de entrada e saída do reator AR2.

	Entrada do reator	Saída do reator
Componente	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
Ar	0,0172	0,0172
H ₂ O	0,0191	0,0191
N ₂	1,4503	1,4503
O ₂	0,3893	0,0000
Fe ₂ O ₃	0,5013	2,8369
Fe ₃ O ₄	1,7911	0,2340

Fonte: Elaborado pelos autores.

A Tabela 1 evidencia uma redução na vazão molar do metano de 0,5488 para 0,0031 kmol/h, o que corresponde a uma conversão de aproximadamente 99,4%. Simultaneamente, observa-se o aumento da vazão de CO₂ de 0,4403 para 0,9161 kmol/h, indicando a oxidação do combustível, além da formação de uma pequena quantidade de CO (0,0698 kmol/h), decorrente de uma oxidação parcial do metano.

Do ponto de vista do OC, verifica-se o consumo completo do Fe₂O₃, cuja vazão passa de 2,8369 para 0 kmol/h, acompanhado da formação de 2,8008 kmol/h de FeO, e do aumento da quantidade de Fe₃O₄, de 0,2340 para 1,1917 kmol/h. Esse comportamento expõe que a conversão do óxido para a espécie ativa no próximo reator (SR) não é de 100%, o que é uma limitação em relação à temperatura de operação do reator. A conversão do óxido pode atingir cerca de 100% ao aumentar a temperatura do reator (próximo de 800 °C, como atingido por Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024)) e maiores pressões, o que proporciona maiores produções de hidrogênio, mas resulta em elevados custos de aquecimento e posterior resfriamento das correntes, bem como sujeita o processo a uma operação menos segura.

Na Tabela 2, observa-se que o excesso de vapor de água, inerente ao processo, alimentado ao SR foi consumido, onde apenas 23,25% deste é consumido para produzir 0,9336 kmol/h de hidrogênio.

Em relação ao OC, observa-se que o FeO formado no FR foi totalmente oxidado, como consequência, a quantidade de Fe₃O₄ aumenta de 1,1917 para 2,1252 kmol/h, evidenciando a oxidação do transportador de oxigênio.

Os resultados da Tabela 3 indicam o início da regeneração do transportador de oxigênio no AR1. Todo o oxigênio alimentado é consumido, enquanto a quantidade de Fe_2O_3 aumenta de 0 para 0,5013 kmol/h. Ao mesmo tempo, observa-se a redução da quantidade de Fe_3O_4 , que passa de 2,1252 para 1,7911 kmol/h, indicando que parte da magnetita foi reoxidada para hematita. O emprego da relação molar estequiométrica de 3:1 de $\text{H}_2:\text{N}_2$ é observada na tabela, onde a corrente de saída contém 0,3113 kmol/h de N_2 , em comparação a 0,9336 kmol/h de H_2 na saída do SR, que atende a razão.

Por fim, a Tabela 4 mostra a conclusão da regeneração do transportador de oxigênio no AR2. Novamente, todo o oxigênio fornecido é consumido e, como resultado, a quantidade de Fe_2O_3 aumenta significativamente, passando de 0,5013 para 2,8369 kmol/h, reiniciando o ciclo químico. Paralelamente, a quantidade de Fe_3O_4 diminui de 1,7911 para 0,2340 kmol/h, retornando praticamente à composição inicial do sistema.

A Tabela 5 apresenta o consumo energético dos compressores de biogás e de ar, considerando uma eficiência de 75%.

Tabela 5 – Consumo energético dos compressores do TRCL.

Compressor	Consumo energético (kW)
C-1 (biogás)	0,1704
C-2 (ar)	0,4078
Total	0,5782

Fonte: Elaborado pelos autores.

O maior consumo do compressor de ar é esperado, uma vez que sua corrente possui maior vazão mássica e demanda a compressão de uma mistura gasosa composta majoritariamente por nitrogênio. Em ambos os casos, entretanto, a potência requerida é reduzida, indicando que essas etapas exercem influência pouco significativa sobre o consumo energético total. O Quadro 2 expõe a temperatura de operação de cada reator.

Quadro 2 – Temperatura de operação dos reatores TRCL.

Reator	Temperatura de operação (°C)
FR	556
SR	537
AR1	561
AR2	681

Fonte: Elaborado pelos autores.

As temperaturas de operação do arranjo proposto são inferiores às reportadas na literatura, como nos estudos de Zhang et al. (2020), Edrisi, Mansoori e Dabir (2014) e Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024). Essa diferença decorre da estratégia adotada neste trabalho, na qual as correntes de biogás, vapor e ar são alimentadas com a menor temperatura possível, sendo aquecidas apenas pelo efeito da compressão e, no caso da água, pela energia necessária para sua vaporização. Essa estratégia pode reduzir a demanda de aquecimento externo; entretanto, seu efeito sobre o consumo energético global deve ser avaliado considerando a geração de vapor, a compressão e a integração térmica do processo. Além disso, temperaturas mais baixas facilitam o resfriamento das correntes para a posterior condensação da água e contribuem para uma operação mais segura. Por outro lado, essa condição afeta negativamente a eficiência da redução do óxido de ferro no reator FR, resultando em menor produção de hidrogênio. Como consequência, torna-se necessário empregar um maior excesso de vapor no reator SR para favorecer a reoxidação do transportador de oxigênio e manter o desempenho do processo.

O arranjo produz uma corrente gasosa concentrada em CO₂ e água, que em contrapartida aos métodos tradicionais de obtenção de H₂, reforma de gás natural e gaseificação do carvão, tem uma maior facilidade de separação, possibilitando a utilização como uma espécie de syngas, ou para captura, purificação e utilização mais simples da corrente de dióxido de carbono. Dessa forma, embora a produção anual de CO₂ seja de 353 toneladas, a possibilidade da corrente de CO₂ e água ser utilizada em processos que exigem uma corrente de CO₂ de alta pureza colaboram para um processo de síntese de amônia com baixa emissão de CO₂ para a atmosfera,

4.2 RESULTADOS DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS

Como apresentado nas Tabelas 6 e 7, a partir dos estágios de compressão e desidratação das correntes gasosas resultantes do TRCL, é possível fornecer ao processo de Haber-Bosch, hidrogênio e nitrogênio a 416°C e 390 bar, com pureza molar de 99,84% e 98,62% respectivamente, adequados para a síntese de amônia.

Tabela 6 – Dados da desidratação da corrente de H₂.

	Início da desidratação	Final da desidratação
Componente	Fração molar	Fração molar
H ₂ O	0,7674	0,0016
H ₂	0,2326	0,9984

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 7 – Dados da desidratação da corrente de N₂.

	Início da desidratação	Final da desidratação
Componente	Fração molar	Fração molar
Ar	0,0161	0,0117
H ₂ O	0,0128	0,0020
N ₂	0,9755	0,9862

Fonte: Elaborado pelos autores.

As Tabelas 8 e 9 indicam o consumo energético dos compressores em cada processo de desidratação, assumindo eficiência de 75%.

Tabela 8 – Consumo energético dos compressores da etapa de desidratação da corrente de H₂.

Compressor	Consumo energético (kW)	Aumento de pressão (bar)
C-1	0,9553	1,7040
C-2	0,9271	4,1237
C-3	0,9183	9,9793
C-4	0,9199	24,1499
C-5	3,0052	348,8431
Total	6,7258	388,8000

Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 9 – Consumo energético dos compressores da etapa de desidratação da corrente de N₂.

Compressor	Consumo energético (kW)	Aumento de pressão (bar)
C-1	0,3093	1,7040
C-2	0,3093	4,1237
C-3	0,3084	9,9793
C-4	0,3074	24,1499
C-5	1,0221	348,8431
Total	2,2565	388,8000

Fonte: Elaborado pelos autores.

Nos quatro primeiros estágios, o consumo energético permanece praticamente constante para ambas as correntes. Para o hidrogênio, os compressores apresentam consumos entre 0,9183 e 0,9553 kW, enquanto para o nitrogênio os valores variam entre 0,3074 e 0,3093 kW. Essa pequena variação indica que, embora a pressão aumente progressivamente, a divisão da compressão em múltiplos estágios distribui de forma equilibrada o trabalho requerido em cada equipamento.

O último estágio concentra a maior elevação de pressão do sistema, de aproximadamente 349 bar. Consequentemente, o consumo energético aumenta significativamente, atingindo 3,0052 kW para o hidrogênio e 1,0221 kW para o nitrogênio, tornando o estágio final o mais energeticamente exigente.

Observa-se ainda que o consumo energético da compressão do hidrogênio é aproximadamente três vezes superior ao da corrente de nitrogênio em todos os estágios. Esse comportamento decorre principalmente da maior vazão molar de hidrogênio no processo, necessária para atender à razão estequiométrica H₂:N₂ de 3:1 exigida pela síntese de amônia. Assim, apesar de ambos os gases serem comprimidos até a mesma pressão final, a maior quantidade de hidrogênio processada resulta em maior potência requerida pelos compressores.

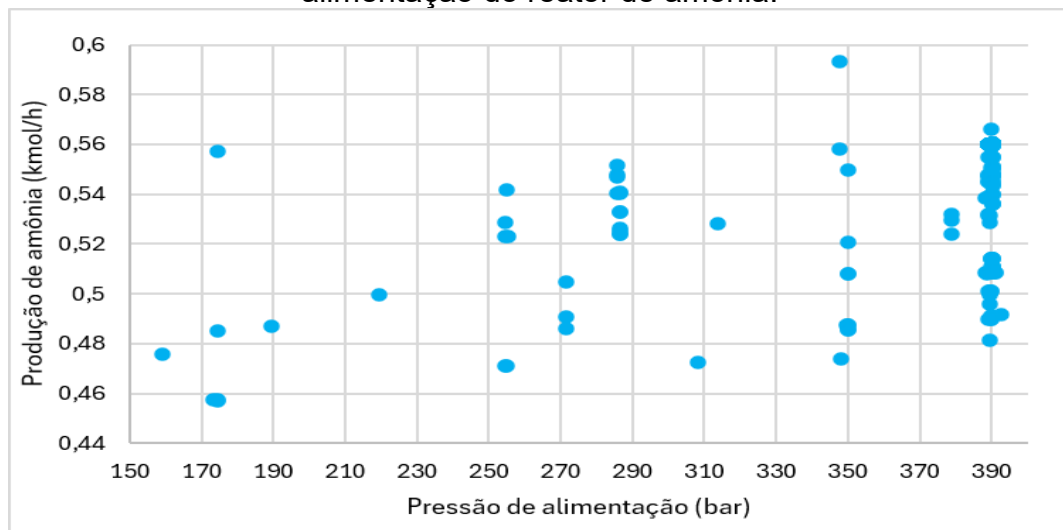
Mesmo considerando o aumento observado no último estágio, a potência total consumida pelos sistemas de compressão permanece relativamente baixa quando comparada às demandas térmicas dos reatores e à geração de vapor do processo TRCL, atingindo um total de 6,7258 kW para o H₂ e 2,2565 para o N₂. Dessa forma, os resultados indicam que a compressão das correntes gasosas não constitui o principal responsável pelo consumo energético da planta, sendo a integração térmica e o desempenho dos reatores

os fatores com maior potencial para futuras otimizações.

4.3 RESULTADOS DO PROCESSO DE HABER-BOSCH

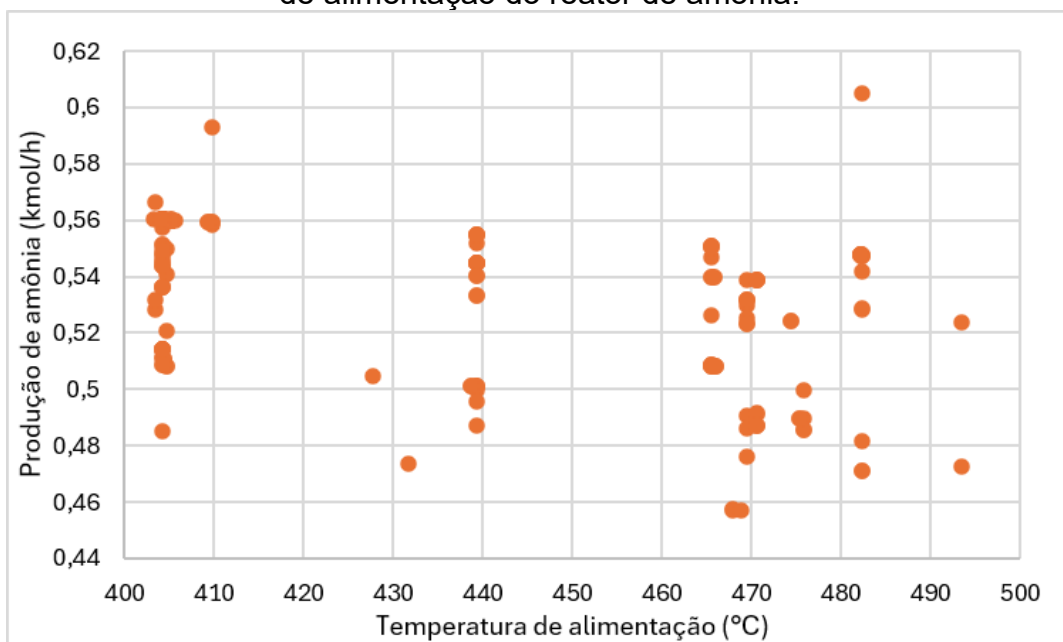
As Figuras 10, 11 e 12 apresentam os gráficos resultantes da otimização realizada pelo código em MATLAB, na qual foram executadas 420 simulações, das quais 114 foram descartadas por ocasionarem mensagem de erro na simulação.

Figura 10 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação a pressão de alimentação do reator de amônia.



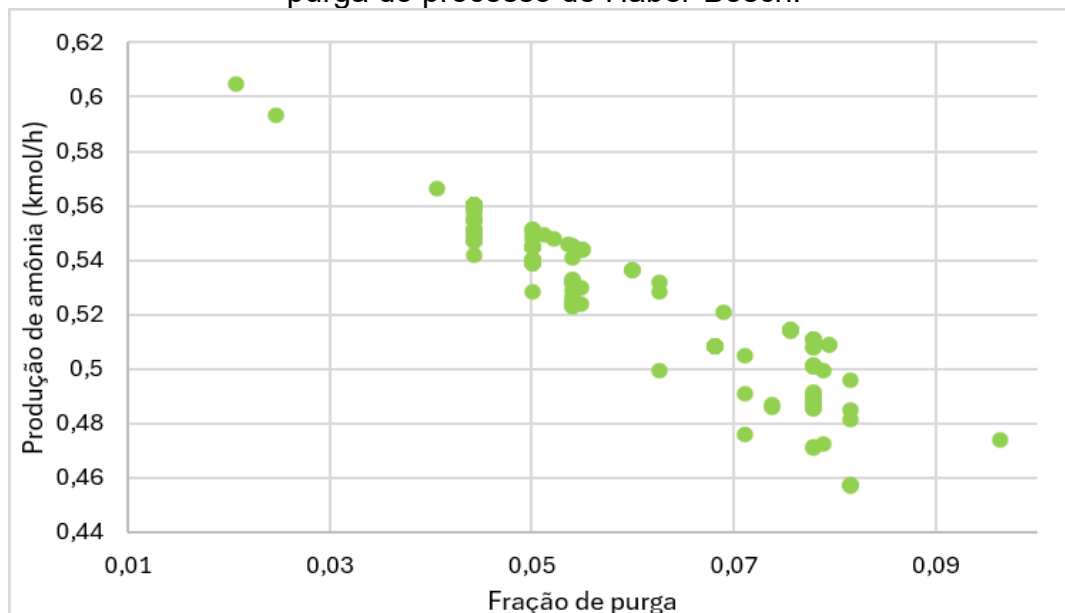
Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 11 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação a temperatura de alimentação do reator de amônia.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 12 – Resultados da otimização pelo código de matlab em relação a fração de purga do processo de Haber-Bosch.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Os resultados da otimização indicam que a melhor configuração do processo de Haber-Bosch é capaz de produzir 0,5755 kmol/h de amônia por passagem no reator, e 0,5309 kmol/h de amônia de alta pureza (após válvula de expansão), com condições operacionais de 390 bar, 404 °C e 4,43% de purga. Isso resulta em 79 toneladas por ano de amônia, partindo de 275 toneladas de biogás por ano em um processo com 53,09% de eficiência molar global. Considerando uma potência elétrica total de aproximadamente 9 kW para a compressão dos gases e uma operação contínua de 8.760 h/ano, o consumo anual de energia elétrica é estimado em 78.840 kWh. Para uma produção anual de 79 t de NH_3 , esse valor corresponde a aproximadamente 998 kWh/t de NH_3 , ou 1,00 kWh/kg de NH_3 . Esse consumo é compatível com valores de energia de compressão reportados na literatura para processos em escala piloto.

Além disso, os resultados demonstram que a pressão de alimentação exerce influência significativa na produção de amônia. Observa-se uma tendência de aumento da produção com a elevação da pressão, sendo os maiores rendimentos obtidos na faixa de aproximadamente 340 a 390 bar. Esse comportamento está de acordo com o princípio de Le Chatelier, uma vez que a reação de síntese da amônia promove a redução do número de mols gasosos, tornando pressões elevadas favoráveis ao deslocamento do equilíbrio em direção aos produtos.

Em relação à temperatura, verificou-se que as maiores produções de amônia se concentram entre aproximadamente 400 e 440 °C, enquanto temperaturas mais elevadas tendem a reduzir o rendimento do processo. Esse resultado também é coerente com o caráter exotérmico da reação de Haber-Bosch, na qual o aumento da temperatura desloca o equilíbrio químico no sentido da decomposição da amônia. Entretanto, temperaturas moderadamente elevadas permanecem necessárias para garantir velocidades de reação adequadas.

Observa-se também, uma tendência inversa entre a fração de purga e a produção de NH_3 , indicando que o aumento da purga reduz a produção de amônia. Esse comportamento é facilmente explicado pelas maiores perdas de hidrogênio e nitrogênio não convertidos na corrente de purga, diminuindo a quantidade de reagentes reciclados ao reator. As maiores produções concentram-se para frações de purga inferiores a 0,04, enquanto valores superiores a 0,07 resultam em produções significativamente menores e maiores perdas.

A conversão por passagem no reator de síntese de amônia é de aproximadamente 23,11%, em relação ao reagente limitante, N_2 . Esse valor é superior aos reportados por Osman, Sgouridis e Sleptchenko (2020), de 15%, e por Kappagantula, Ingram e Vuthaluru (2024), de 16%, e próximo ao valor de 25% apresentado por Lin, Wiesner e Malmali (2020). Esse resultado pode estar associado à combinação entre a temperatura próxima ao limite inferior da faixa analisada, a elevada pressão de operação, a remoção eficiente de NH_3 e a alta pureza dos gases de alimentação.

Tabela 10 – Composição de entrada e saída do reator de Haber-Bosch.

	Entrada do reator	Saída do reator
Componente	Vazão molar (kmol/h)	Vazão molar (kmol/h)
N_2	1,1734	0,9022
H_2	3,5084	2,6946
NH_3	0,0330	0,5755

Fonte: Elaborado pelos autores.

Além disso, com o resfriamento da corrente de saída do reator a -33 °C, seguida de válvula de expansão para purificação da amônia, foi possível obter amônia com pureza superior a 99,5 %, como é possível observar nas Tabelas 11 e 12, que apresentam a eficiência dos processos de separação.

Tabela 11 – Fração molar da entrada e saída líquida do FLASH-1.

	Entrada do FLASH-1	Saída líquida do FLASH-1
Componente	Fração molar	Fração molar
Ar	0,0086	0,0036
H ₂ O	0,0005	0,0039
N ₂	0,1390	0,0012
H ₂	0,7195	0,0069
NH ₃	0,1323	0,9844

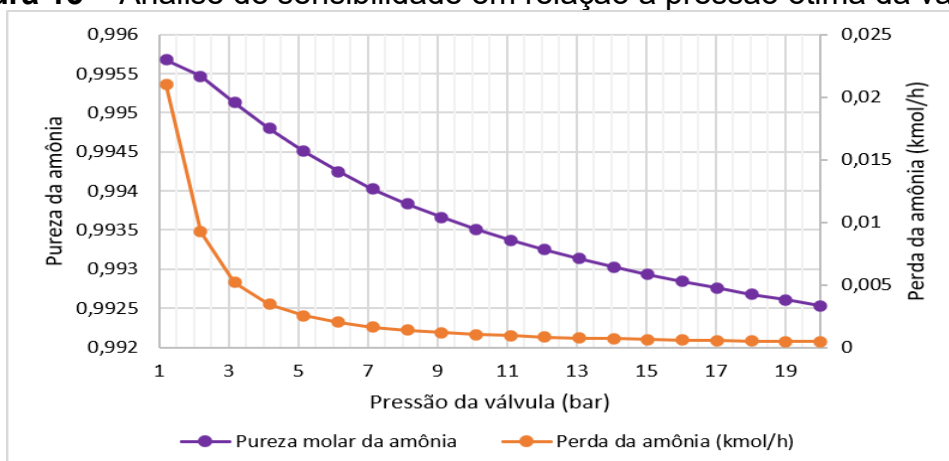
Fonte: Elaborado pelos autores.

Tabela 12 – Fração molar da entrada e saída líquida do FLASH-2.

	Entrada do FLASH-2	Saída líquida do FLASH-2
Componente	Fração molar	Fração molar
Ar	0,0038	0,0008
H ₂ O	0,0039	0,0040
N ₂	0,0017	0,0000
H ₂	0,0064	0,0000
NH ₃	0,9840	0,9951

Fonte: Elaborado pelos autores.

Os resultados da análise de sensibilidade em relação a pressão de expansão ótima para a válvula V-01 são apresentados na Figura 13. Foi analisado um intervalo de pressão entre 1,2 bar e 20 bar, contendo 20 pontos, em função da pureza final da amônia e a perda de amônia pela corrente gasosa no FLASH-2.

Figura 13 – Análise de sensibilidade em relação a pressão ótima da válvula.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Observa-se que, à medida que a pressão de expansão da válvula aumenta, a pureza molar da amônia líquida apresenta uma redução aproximadamente linear, passando de cerca de 99,56% para 99,25%. Em contrapartida, a perda de amônia na corrente gasosa diminui de forma acentuada nas menores pressões, seguindo uma tendência semelhante a uma curva logarítmica, e tende a um patamar praticamente constante a partir de aproximadamente 9 bar.

Esse comportamento evidencia um compromisso entre a recuperação e a pureza do produto final. Em pressões de expansão mais baixas, a queda brusca de pressão promove maior vaporização da mistura, reduzindo a condensação da amônia e aumentando significativamente sua perda na corrente gasosa. Por outro lado, o aumento da pressão de expansão reduz a intensidade da vaporização, favorecendo a recuperação de amônia na fase líquida e diminuindo as perdas, mas reduzindo a eficiência da separação entre amônia e os gases não condensáveis, resultando em uma pequena diminuição da pureza do produto líquido.

Além disso, observa-se a existência de uma região de retornos decrescentes. Após aproximadamente 6 bar, o aumento da pressão proporciona apenas reduções marginais na perda de amônia, enquanto a pureza continua diminuindo de maneira praticamente linear. Dessa forma, pressões elevadas deixam de apresentar vantagens significativas em termos de recuperação e passam a penalizar principalmente a qualidade do produto.

Considerando esse equilíbrio entre recuperação de amônia e pureza do produto, a região de operação ótima da válvula deve ser próxima de 3 bar, onde é possível atingir a pureza de 99,5% desejada, ao mesmo tempo que minimiza-se ao máximo a perda do produto.

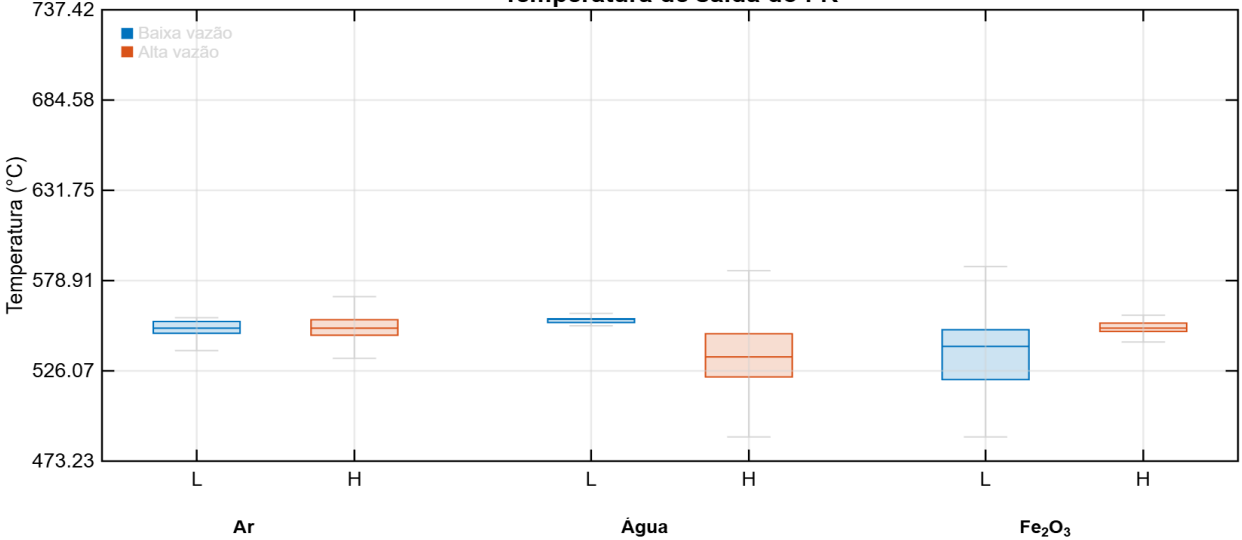
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística conduzida é apresentada por meio de sete gráficos do tipo *boxplot*, nos quais as caixas em azul representam os 25% menores valores (L) das variáveis de entrada, enquanto as caixas em laranja representam os 25% maiores valores (H). O tamanho de cada caixa corresponde ao intervalo interquartil (IQR), representando a dispersão dos 50% centrais dos dados, assim, quanto maior a caixa, maior a variabilidade observada. A linha central indica a mediana da distribuição, enquanto as hastes representam a extensão dos dados dentro do limite estabelecido pelo método do *boxplot*, permitindo avaliar a dispersão dos resultados.

A análise estatística apresentada reforça as interpretações obtidas anteriormente por meio dos gráficos de dispersão apresentados nas Seções 4.1, 4.2 e 4.3. Enquanto os gráficos *scatter* permitiram identificar visualmente as tendências de influência das variáveis operacionais sobre o comportamento do processo, os *boxplots* fornecem uma avaliação quantitativa dessa influência. Dessa forma, é possível verificar não apenas o deslocamento dos valores medianos, mas também a dispersão dos resultados, permitindo confirmar quais variáveis exercem maior impacto sobre as respostas do sistema e quais apresentam efeito secundário. Em todos os casos analisados, observa-se elevada concordância entre as tendências indicadas pelos gráficos de dispersão e aquelas evidenciadas pela análise estatística, aumentando a confiabilidade das interpretações realizadas.

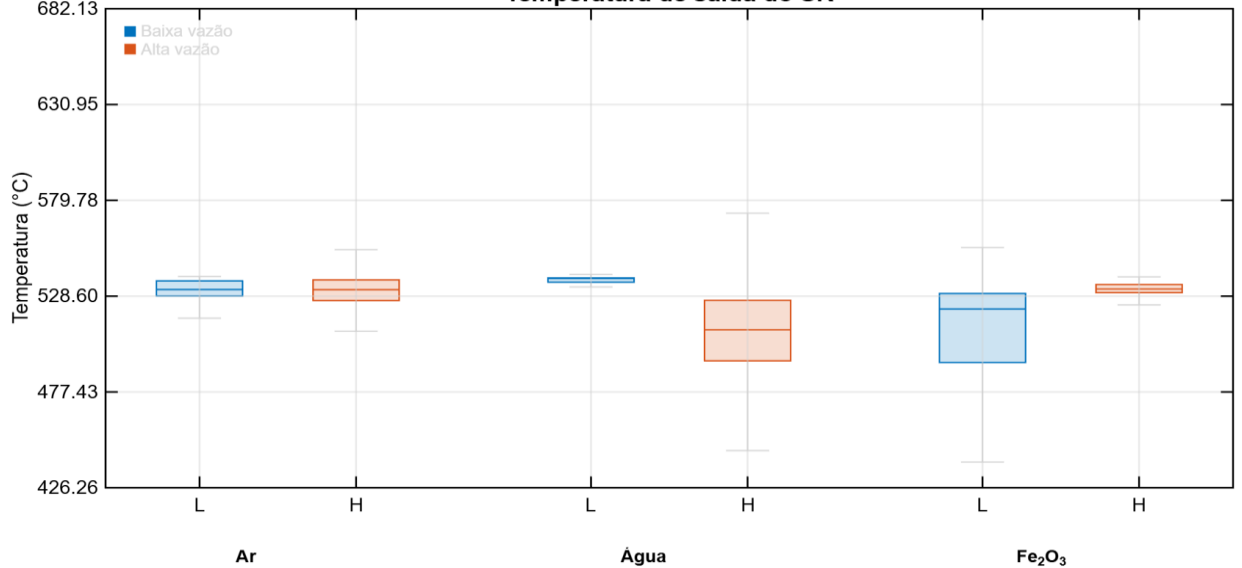
As Figuras 14, 15, 16 e 17 mostram a influência das vazões de alimentação sobre a temperatura de operação dos reatores FR, SR, AR1 e AR2. De maneira geral, observa-se um comportamento semelhante entre todos os reatores, indicando que as variáveis de alimentação afetam o perfil térmico do sistema de forma consistente.

Figura 14 – Boxplot da influência das vazões de entrada na temperatura do reator FR.
Temperatura de saída do FR

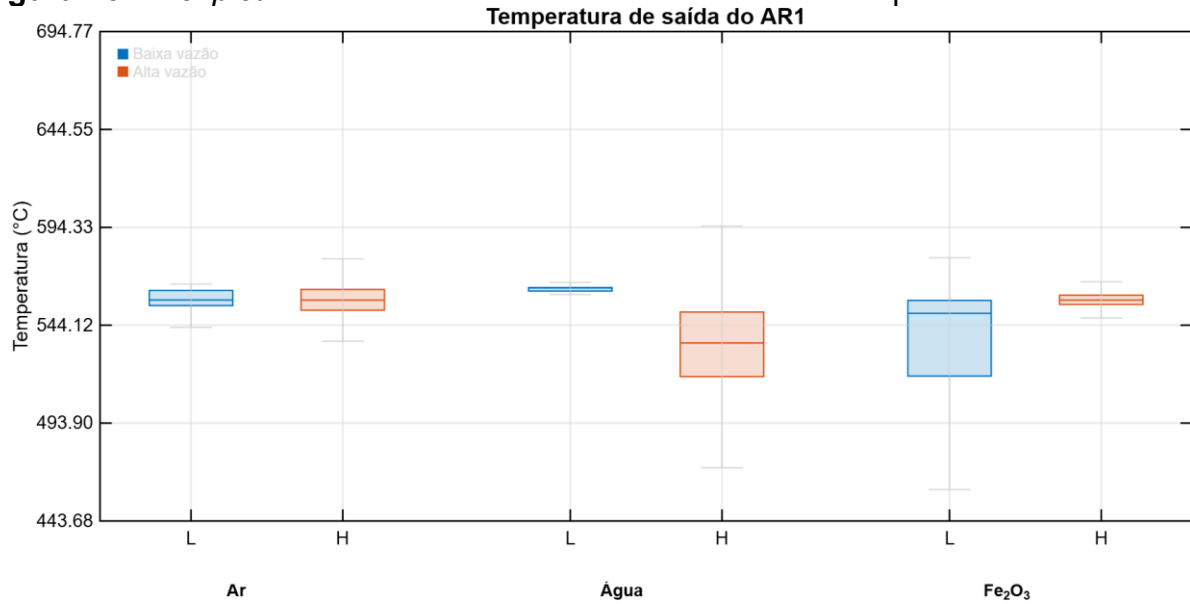
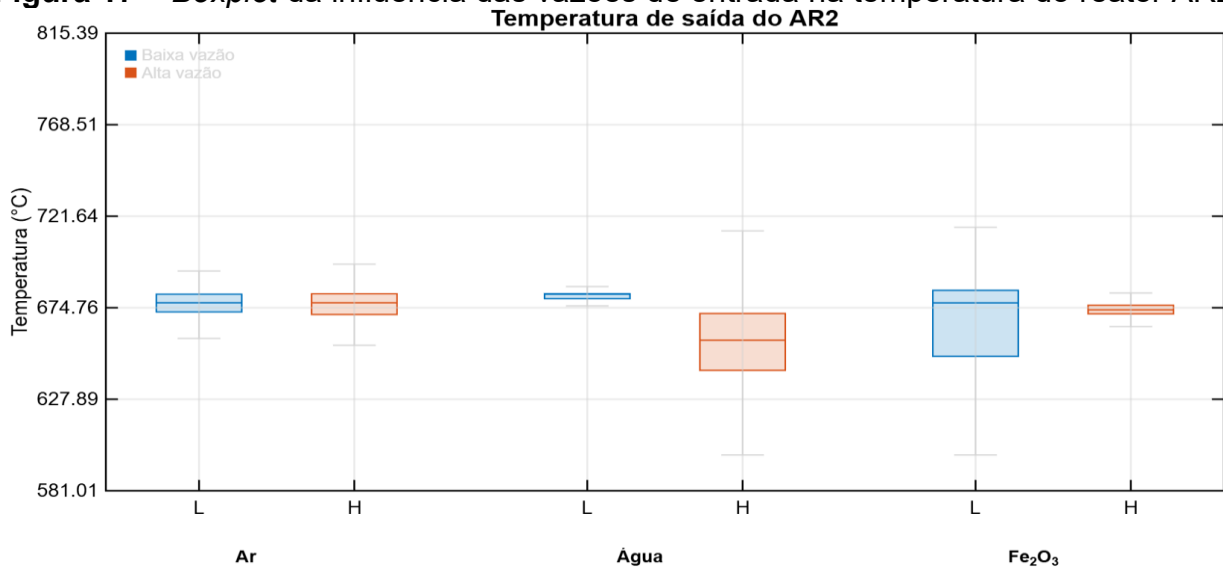


Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 15 – Boxplot da influência das vazões de entrada na temperatura do reator SR.
Temperatura de saída do SR



Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 16 – Boxplot da influência das vazões de entrada na temperatura do reator AR1.**Figura 17 – Boxplot da influência das vazões de entrada na temperatura do reator AR2.**

A vazão de Ar apresentou a menor influência sobre a temperatura de saída dos reatores. As medianas obtidas para baixa e alta vazão permanecem praticamente coincidentes, enquanto as distribuições apresentam amplitudes semelhantes. Essa pequena diferença entre os *boxplots* indica que, dentro da faixa operacional estudada, alterações na alimentação de ar exercem impacto reduzido sobre a temperatura dos reatores, sugerindo que essa variável desempenha papel secundário no controle térmico do processo.

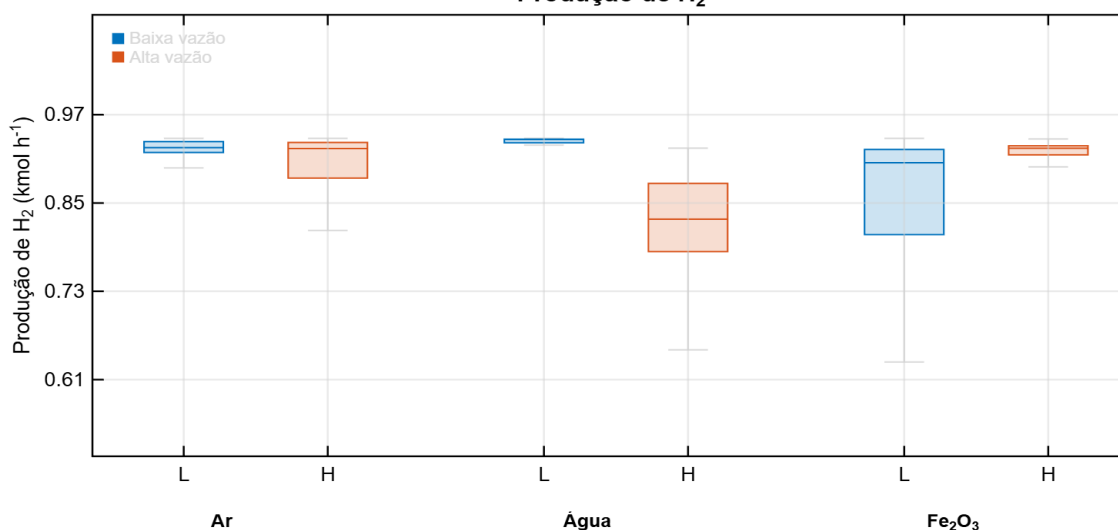
Em contrapartida, a vazão de água foi a variável de maior influência. Para baixas vazões, observam-se temperaturas mais elevadas e uma distribuição mais

concentrada dos resultados, evidenciando maior estabilidade operacional. À medida que a vazão de água aumenta, ocorre redução da temperatura mediana acompanhada por um aumento significativo da dispersão dos dados. Esse comportamento é esperado, uma vez que maiores vazões de vapor demandam maior quantidade de energia para aquecimento e favorecem o resfriamento do sistema, tornando a temperatura mais sensível às demais condições operacionais.

A influência da vazão de Fe_2O_3 apresentou comportamento intermediário. Embora a temperatura mediana permaneça praticamente constante entre os dois grupos analisados, verifica-se que baixas vazões resultam em maior variabilidade, enquanto altas vazões produzem distribuições mais concentradas. Esse comportamento indica que o aumento da alimentação do transportador de oxigênio contribui principalmente para a estabilização térmica do processo, reduzindo as oscilações de temperatura sem provocar alterações significativas em seu valor médio.

Os resultados apresentados na figura 18 evidenciam comportamento semelhante para a produção de H_2 . A vazão de ar novamente apresentou influência pouco significativa, enquanto a vazão de vapor exerceu o maior impacto sobre a produção de hidrogênio. Esse resultado era esperado, uma vez que o vapor constitui o reagente responsável pela reação de oxidação do ferro metálico no reator SR, sendo diretamente consumido na geração de H_2 . Além disso, o vapor também exerce forte influência sobre o balanço térmico global do sistema. A vazão de Fe_2O_3 apresentou efeito intermediário, sendo observada maior produção de hidrogênio para os maiores valores de alimentação do transportador de oxigênio.

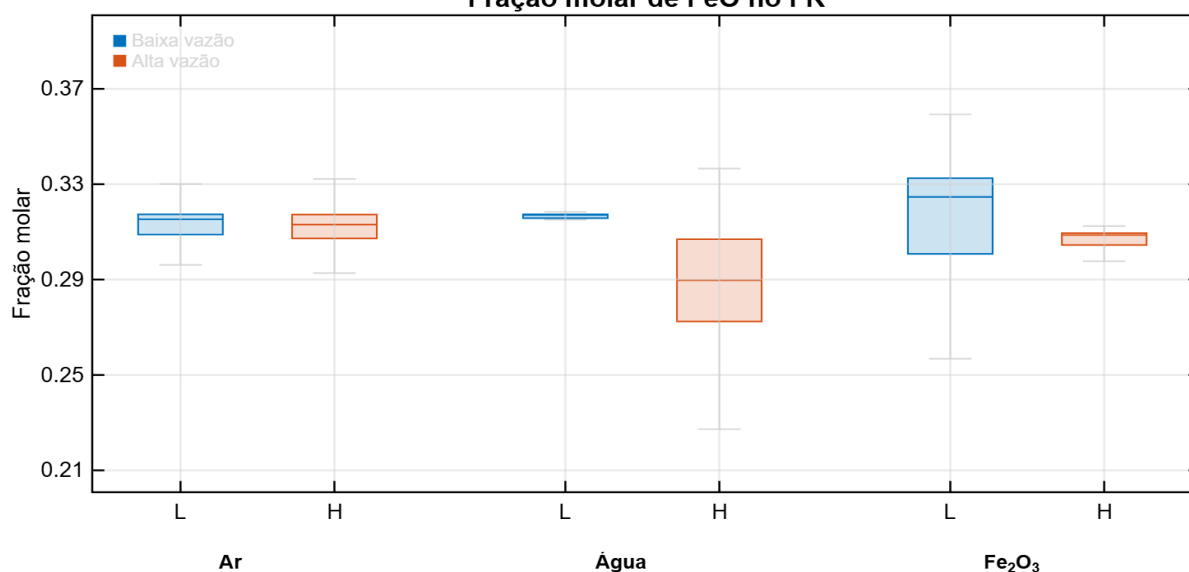
Figura 18 – Boxplot da produção de H_2 em função das vazões de entrada.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A figura 19 apresenta a eficiência de redução do Fe_2O_3 a FeO no reator FR. Considerando que a composição do transportador de oxigênio é constituída por uma razão mássica de 40% de Fe_2O_3 e 60% de material suporte, o valor máximo da fração molar de FeO (0,4) corresponde à conversão completa do óxido metálico em FeO . Os resultados mostram que a vazão de ar exerce influência praticamente desprezível sobre essa conversão. Em contrapartida, o aumento das vazões de água e de Fe_2O_3 reduz a eficiência de redução do óxido metálico. Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da temperatura no FR observada no Apêndice E quando a vazão de vapor é elevada, reduzindo a taxa de redução do óxido. Além disso, o aumento da alimentação de Fe_2O_3 implica maior quantidade de óxido a ser reduzida, fazendo com que, nas mesmas condições de temperatura, pressão e disponibilidade de combustível, a conversão individual do transportador de oxigênio seja menor.

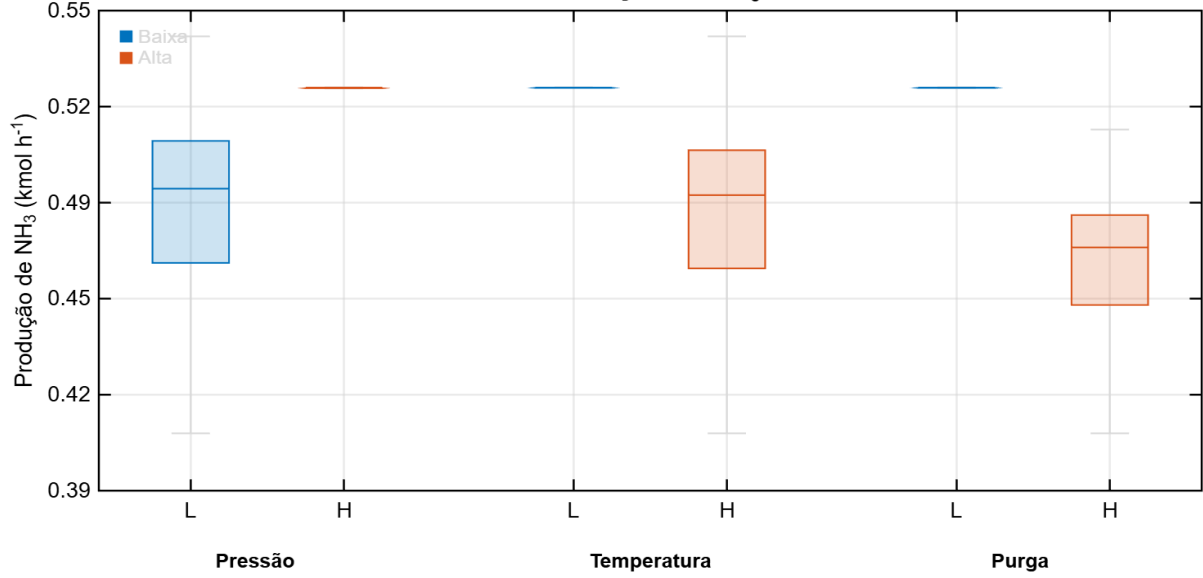
Figura 19 – Boxplot da análise da oxidação do Fe_2O_3 no FR.
Fração molar de FeO no FR



Fonte: Elaborado pelos autores.

Por fim, a figura 20 apresenta a análise estatística da produção de NH_3 . Observa-se elevada concentração dos resultados para os maiores valores de pressão e para os menores valores de temperatura e purga, indicando que essa combinação de condições operacionais conduz consistentemente às maiores produções de amônia. A reduzida dispersão observada nesses grupos sugere que o algoritmo genético convergiu para uma região ótima do espaço de busca, evidenciando sua eficiência na identificação das condições operacionais mais favoráveis para o processo de síntese de amônia.

Figura 20 – *Boxplot* da produção de NH₃.



Fonte: Elaborado pelos autores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou a modelagem e otimização de um processo de *Three Reactor Chemical Looping* e subsequente produção de amônia com o processo de Haber-Bosch, com aplicação voltada a fertilizantes. A integração entre o Aspen Plus e o MATLAB, por meio de um algoritmo genético, permitiu otimizar simultaneamente todas os fluxos molares do TRCL, bem como a pressão, a temperatura do reator e a fração de purga do Haber-Bosch, identificando condições operacionais capazes de maximizar suas respectivas produções de hidrogênio e amônia. Os resultados demonstraram que a otimização multivariável é uma ferramenta eficaz para a definição de condições de operação mais favoráveis, evidenciando a forte interação entre as variáveis do processo e a necessidade de avaliar seus efeitos de forma integrada.

As correntes gasosas resultantes das reações do TRCL foram desidratadas através de um sistema simples de trocadores de calor, tambores flash e compressores, sendo alimentadas com alta pureza e temperatura e pressão adequadas ao processo de Haber-Bosch, evidenciando a capacidade do *Chemical Looping* de reduzir etapas de purificação posteriores, contribuindo para uma operação mais simples e menos custosa.

A aplicação de dois reatores de ar no processo foi um diferencial do trabalho capaz de facilitar o controle operacional e dividir os processos de fornecimento de nitrogênio para a síntese de amônia e de regeneração do OC. Da mesma forma, a válvula de expansão seguida de tambor flash também foi um arranjo, não encontrado comumente na literatura, capaz de oferecer uma amônia com alta pureza sem aplicações de tecnologias complexas como colunas de absorção ou membranas.

O emprego do biogás como combustível em um processo de *Chemical Looping* apresentou uma importante vantagem ambiental, uma vez que possibilitou a obtenção de uma corrente de dióxido de carbono com elevada concentração, sem a diluição por nitrogênio característica dos processos de combustão convencional. Essa corrente concentrada de CO₂ pode ser direcionada para diferentes aplicações, como a produção de gás de síntese (syngas) por meio de processos de reforma ou gaseificação, a recuperação de energia, ou ainda ser submetida a etapas simplificadas de purificação para uso em aplicações industriais que demandam CO₂ de alta pureza. Dessa forma, além de reduzir as emissões associadas à produção de amônia, o processo amplia as possibilidades de valorização do carbono capturado, contribuindo para uma maior eficiência no uso dos recursos, e colaborando para uma emissão quase negativa em relação à origem do

combustível.

Outro resultado relevante foi a obtenção de temperaturas e pressões de operação inferiores às normalmente reportadas na literatura para processos TRCL, indicando que o arranjo proposto pode operar em condições menos severas, reduzindo potencialmente a demanda energética e as exigências sobre os materiais dos reatores. Entretanto, a redução incompleta do transportador de oxigênio para a fase FeO evidenciou que a temperatura do FR ainda constitui um fator limitante para a máxima produção de hidrogênio, representando uma oportunidade para futuras otimizações.

Por fim, conclui-se que a configuração proposta apresenta elevado potencial como alternativa às rotas convencionais de produção de amônia, conciliando menor impacto ambiental, elevada integração de processo e flexibilidade operacional. Embora ainda existam desafios relacionados ao desempenho do transportador de oxigênio, ao consumo de vapor e à eficiência global do sistema, os resultados obtidos demonstram que o TRCL constitui uma tecnologia promissora para a produção sustentável de fertilizantes, fornecendo bases para estudos futuros envolvendo otimização energética, análise exergética, avaliação econômica e escalonamento industrial.

Como perspectivas para trabalhos futuros, recomenda-se ampliar a otimização para incluir variáveis adicionais, como a razão $H_2:N_2$, a pressão e temperatura dos demais equipamentos e parâmetros relacionados ao reciclo do processo. Também são sugeridas análises tecnoeconômicas e ambientais, incluindo indicadores de consumo energético, custos de produção e emissões de carbono, bem como a utilização de algoritmos de otimização multiobjetivo para avaliar simultaneamente critérios de desempenho, eficiência energética e sustentabilidade. Essas abordagens podem contribuir para o desenvolvimento de rotas ainda mais competitivas para a produção de amônia de baixo carbono.

REFERÊNCIAS

- AKPASI, S. O. et al. **Hydrogen production, storage, and transportation: a comprehensive review of sustainable technologies and future prospects.** *Energies*, v. 18, n. 3, p. 1–36, 2025.
- ALQARZAE, F.; AHMED, U. **Integration of Methane Reforming and Chemical Looping Technologies for Power Generation from Waste Plastic: Technical and Economic Assessment.** *Sustainability*, v. 16, n. 12, 2024.
- AMRAN, U. I.; AHMAD, A.; OTHMAN, M. R. **Kinetic based simulation of methane steam reforming and water gas shift for hydrogen production using Aspen Plus.** *Chemical Engineering Transactions*, v. 56, p. 1681–1686, 2017.
- ANAYA, K.; ONI, A. O.; KUMAR, A. **Techno-economic and life-cycle assessment of hydrogen and ammonia production via Chemical Looping.** *Energy Conversion and Management*, v. 280, 2023. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.116801.
- ARSAD, A. Z. et al. **Solid oxide electrolyser cell for hydrogen production: materials, technologies and status.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 49, p. 1100–1125, 2024.
- AWORANTI, O. A. et al. **Enhancing and upgrading biogas and biomethane production in anaerobic digestion: a comprehensive review.** *Frontiers in Energy Research*, v. 11, 1170133, 2023.
- AYERS, K. et al. **Perspectives on low temperature electrolysis and potential for renewable hydrogen at scale.** *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 12, p. 1–23, 2021.
- BECERRIL-GONZÁLEZ, Manuel. **Aves marinas y la historia de un fertilizante en América del Sur.** *Herreriana*, v. 4, n. 1, p. 37–42, 2022.
- BOERNER, Leigh Krietsch. **Industrial ammonia production emits more CO₂ than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that.** *Chemical & Engineering News*, v. 97, n. 24, 15 jun. 2019. Disponível em: [https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-more-CO₂-than-any-other-chemical-making-reaction-Chemists-want-to-change-that](https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-more-CO2-than-any-other-chemical-making-reaction-Chemists-want-to-change-that). Acesso em: 18 jun. 2026.
- BOETTCHER, S. W. **Electrochemical water splitting: the role of anodes and cathodes.** *Joule*, v. 8, n. 4, p. 871–878, 2024.
- CAI, Binxiang; LIU, Huazhang; HAN, Wenfeng. **Solution combustion synthesis of Fe₂O₃-based catalyst for ammonia synthesis.** *Catalysts*, v. 10, n. 9, p. 1027, 2020. DOI: 10.3390/catal10091027.
- CAO, Y. et al. **A strategy of mid-temperature natural gas based Chemical Looping Reforming for hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 24, p. 12052–12066, 2022.

CHAGAS, Aécio Pereira. **A síntese da amônia: alguns aspectos históricos.** *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 240–247, 2007.

CHIESA, P. et al. **Three-reactors Chemical Looping process for hydrogen production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, n. 9, p. 2233–2245, 2008.

CIELO, I. D. et al. **Generation of Renewable Energy (Biogas) in the Western Region of Paraná/Brazil – A Multicase Study from the Viewpoint of Contracts.** *Sustainability*, v. 15, n. 2, p. 1458, 2023.

C-THRU. **Ammonia production processes from energy and emissions perspectives.** [S. l.]: C-THRU, 2022. Disponível em: <https://www.c-thru.org/wp-content/uploads/2022/12/Ammonia-Technical-Brief-June2022.pdf>. Acesso em: 1 maio 2026.

DUTTA, A. et al. **Process considerations for the production of hydrogen via steam reforming of oxygenated gases from biomass pyrolysis and other conversion processes.** *Advanced Sustainable Systems*, v. 7, n. 3, 2023. DOI: 10.1002/adsu.202300241.

EDRISI, A.; MANSOORI, Z.; DABIR, B. **Using Three Chemical Looping Reactors in ammonia production process: a novel plant configuration for a green production.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014.

EL-SHAFIE, M. **Hydrogen production by water electrolysis technologies: a review.** *Results in Engineering*, v. 20, 2023.

ERISMAN, Jan Willem; SUTTON, Mark A.; GALLOWAY, James; KLIMONT, Zbigniew; WINIWARTER, Wilfried. **How a century of ammonia synthesis changed the world.** *Nature Geoscience*, v. 1, n. 10, p. 636–639, 2008. DOI: 10.1038/ngeo325.

FELIX, Erika Pereira; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise.** *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 123–130, 2004.

FERNANDES, Mariana Cristina Santos. **Estudo da indústria de fertilizantes nitrogenados: fontes, produção, mercado e impacto ambiental.** 2022. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2022.

GAI, Z. et al. **Chemical Looping Steam Methane Reforming Process Using NiFe₂O₄ as Oxygen Carrier for Hydrogen Production.** [S. l.: s. n.].

GHAVAM, Seyedehhoma; VAHDATI, Maria; WILSON, I. A. Grant; STYRING, Peter. **Sustainable ammonia production processes.** *Frontiers in Energy Research*, Lausanne, v. 9, p. 580808, 2021. DOI: 10.3389/fenrg.2021.580808.

GLOBALSYNGAS. **Steam Methane Reforming (SMR).** [S. l.]: Global Syngas Technologies Council, 2021. Disponível em: <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/steam-methane-reforming/>. Acesso em: 1 maio 2026.

HAJJAJI, N.; MARTINEZ, S.; TRABLY, E.; STEYER, J.-P.; HELIAS, A. **Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming.** *International Journal of*

Hydrogen Energy, v. 41, n. 14, p. 6064–6075, 2016.

HUI, X. et al. **Hydrogen production from coal in China: current status, challenges and prospects**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 69, p. 543–556, 2024.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Ammonia Technology Roadmap**. Paris: IEA, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap/executive-summary>. Acesso em: 1 maio 2026.

_____. **An introduction to biogas and biomethane**. In: *Outlook for Biogas and Biomethane: Prospects for Organic Growth*. Paris: IEA, 2026.

IRENA – INTERNATIONAL RENEWABLE ENERGY AGENCY. **Innovation Outlook: Renewable Ammonia**. Abu Dhabi: IRENA, 2022. Disponível em: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/May/IRENA_Innovation_Outlook_Ammonia_2022.pdf. Acesso em: 1 maio 2026.

JABARIVELISDEH, Banafsheh; JIN, Enze; CHRISTOPHER, Phillip; MASANET, Eric. **Ammonia Production Processes from Energy and Emissions Perspectives: A Technical Brief**. Santa Barbara: University of California Santa Barbara, [2021].

JASPER, M. et al. **Aspen Plus simulation of Chemical Looping Combustion of syngas and methane in fluidized beds**. *Discover Chemical Engineering*, v. 3, n. 1, 2023.

JOSHI, A. et al. **Chemical Looping: A perspective on the next-generation technology for efficient fossil fuel utilization**. *Advances in Applied Energy*, 2021.

KAPPAGANTULA, R. V.; INGRAM, G. D.; VUTHALURU, H. B. **Application of Aspen Plus fluidized bed reactor model for Chemical Looping of synthesis gas**. *Fuel*, v. 324, 2022.

_____. **Effectiveness of Three Reactor Chemical Looping for ammonia production using Aspen Plus simulation**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 61, p. 1340–1355, 2024.

KATEBAH, Mary; AL-RAWASHDEH, Ma'moun; LINKE, Patrick. **Analysis of hydrogen production costs in Steam-Methane Reforming considering integration with electrolysis and CO₂ capture**. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 10, p. 100552, 2022. DOI: 10.1016/j.clet.2022.100552.

KHAN, M. N.; SHAMIM, T. **Investigation of hydrogen generation in a Three Reactor Chemical Looping Reforming process**. *Applied Energy*, v. 162, p. 1186–1194, 2016.

KONG, F.; SWIFT, J.; ZHANG, Q.; FAN, L.-S.; TONG, A. **Biogas to H₂ conversion with CO₂ capture using chemical looping technology: process simulation and comparison to conventional reforming processes**. *Fuel*, v. 279, 118479, 2020.

LEE PEREIRA, R. J.; ARGYRIS, P. A.; SPALLINA, V. **A comparative study on clean ammonia production using Chemical Looping based technology**. *Applied Energy*, v. 280, 2020.

LIU, Xinyu; ELGOWAINY, Amgad; WANG, Michael. **Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production from renewable resources and industrial by-products.** *Green Chemistry*, v. 22, n. 17, p. 5751–5761, 2020. DOI: 10.1039/D0GC02301A.

MARCUCCI, S. M. P.; ROSA, R. A.; LENZI, G. G.; BALTHAZAR, J. M.; FUZIKI, M. E. K.; TUSSET, A. M. **Biogas Overview: Global and Brazilian Perspectives with Emphasis on Paraná State.** *Sustainability*, v. 17, n. 1, p. 321, 2025.

MASSA, F.; SCALA, F.; COPPOLA, A. **Aspen Plus Simulation of a Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming Process in a Fluidized Bed Reactor Using CaO as a Sorbent for CO₂ Capture.** *Applied Sciences*, v. 15, n. 12, 2025.

MIAO, Guang; ZHENG, Leizhao; YANG, Cuiting; LI, Guoqing; XIAO, Jing. **Performance analysis of a novel SMR process integrated with the oxy-combustion power cycle for clean hydrogen production.** *Chemical Engineering Science*, v. 302, p. 120861, 2025. DOI: 10.1016/j.ces.2024.120861.

NOPPAKUN, N. et al. **Hydrogen production from sorption-enhanced steam methane reforming Chemical Looping.** *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020.

NUTRIEN. **Fertilizer Product Data Sheet: Anhydrous Ammonia Agricultural Grade 82-0-0.** Deerfield: Nutrien, 2025. Disponível em: <https://products.nutrien.com/docs/3425>. Acesso em: 27 jun. 2026.

OSMAN, M.; SGOURIDIS, S.; SLEPTCHENKO, A. **Renewable ammonia production via desalination, electrolysis and Haber–Bosch synthesis.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

OSTI – U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Life cycle energy use and greenhouse gas emissions of ammonia production routes.** [S. l.]: OSTI, 2020. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1657142>. Acesso em: 1 maio 2026.

PAN, X. et al. **Energy and economic analysis of a hydrogen and ammonia co-generation system based on Double Chemical Looping.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 36, p. 190–198, 2021.

PANDEY, A.; PATEL, A. K.; SINGH, S. P. **Hydrogen energy: resources, production and applications.** In: PANDEY, A. et al. (ed.). *Handbook of Hydrogen Production*. Amsterdam: Elsevier, 2025. cap. 1.

PATTABATHULA, Venkat; RICHARDSON, Jim. **Introduction to Ammonia Production.** *Chemical Engineering Progress*, 2016. Disponível em: AICHE. Acesso em: 10 jun. 2026.
SANDOVAL-DIAZ, L. et al. Visualizing the importance of oxide-metal phase transitions in the production of synthesis gas over Ni catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 50, p. 178–186, 2020.

SARAFRAZ, M. M.; CHRISTO, F. C. **Sustainable Three-Stage Chemical Looping ammonia production (3CLAP) process.** *Energy Conversion and Management*, v. 229, 2021.

SIFAT, N. S.; HASELI, Y. **A critical review of CO₂ capture technologies and prospects for clean power generation.** *Energies*, 2019.

SRIVASTAVA, Rohit; CHATTOPADHYAY, Jayeeta; SANTOS, Diogo M. F. (ed.). ***Solar-Driven Green Hydrogen Generation and Storage.*** Amsterdam: Elsevier, 2023.

STOPPACHER, B.; STERNICZKY, T.; BOCK, S.; HACKER, V. **On-site production of high-purity hydrogen from raw biogas with fixed-bed chemical looping.** *Energy Conversion and Management*, v. 268, 115971, 2022.

STOPPACHER, B.; BOCK, S.; MALLI, K.; LAMMER, M.; HACKER, V. **The influence of hydrogen sulfide contaminations on hydrogen production in chemical looping processes.** *Fuel*, v. 307, 121677, 2022.

YUNUS, S. M.; JOHARI, S. S.; AFANDI, N. M.; MANAP, A. **Comparative Techno-Environmental Assessment of Green Hydrogen Production via Steam Methane Reforming and Chemical Looping Reforming of Biomethane.** *Hydrogen*, v. 6, n. 3, p. 56, 2025.

APÊNDICES

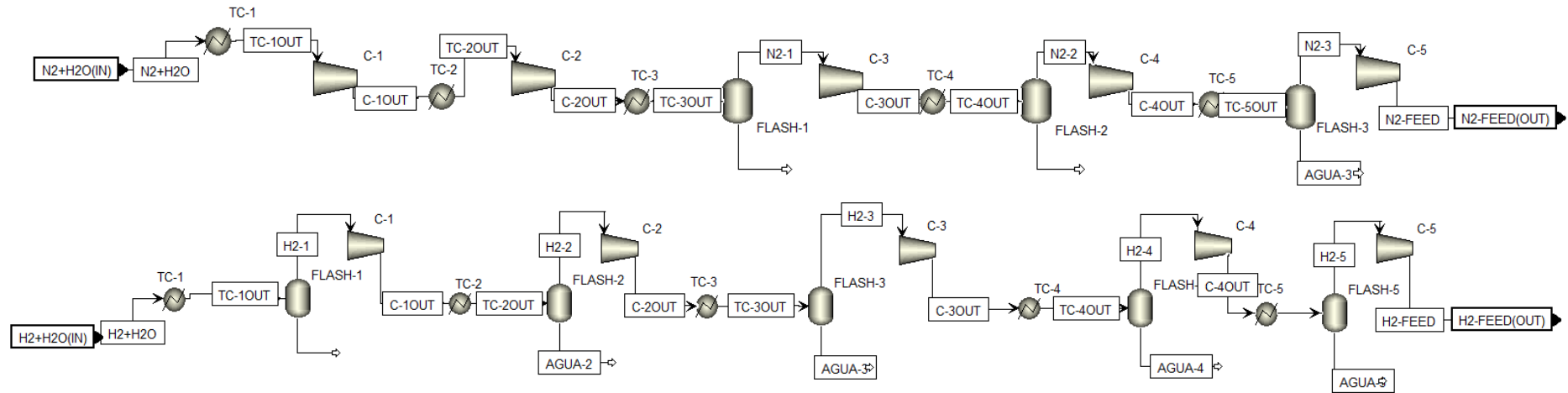
APÊNDICE A – COMPONENTES CONSIDERADOS NA SIMULAÇÃO.

Componente	Identificação
CH ₄	Metano
Ar	Argônio
H ₂ O	Água
N ₂	Nitrogênio
H ₂	Hidrogênio
O ₂	Oxigênio
NH ₃	Amônia
CO ₂	Dióxido de carbono
FeO	Óxido ferroso
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
MgAl ₂ O ₄	Aluminato de magnésio
CO	Monóxido de carbono

APÊNDICE B – COMPOSIÇÃO DO AR ATMOSFÉRICO DE ENTRADA NOS REATORES AR1 E AR2.

Elemento	Fração Molar
Ar	0,0092
H ₂ O	0,0102
N ₂	0,7731
O ₂	0,2075

APÊNDICE C – FLUXOGRAMAS DA DESIDRATAÇÃO DAS CORRENTES GASOSAS DE H₂ E N₂.



APÊNDICE D – COMPOSIÇÃO DO BIOGÁS.

Elemento	Fração Molar
CH ₄	0,5489
N ₂	0,0096
O ₂	0,0014
CO ₂	0,4404