UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RENATA CAROLINA CHINDA

SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE SÍNTESE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA - PROCESSO STAMICARBON

RIO DE JANEIRO 2015

RENATA CAROLINA CHINDA

SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE SÍNTESE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA - PROCESSO STAMICARBON

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos promovido pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Carlos Itsuo Yamamoto, D. Sc.

CIP - Catalogação na Publicação

CHINDA, RENATA CAROLINA C539s Simulação da Seção de

Simulação da Seção de Síntese de uma Unidade de Produção de Ureia- Processo Stamicarbon / RENATA CAROLINA CHINDA. -- Rio de Janeiro, 2015.

Orientador: FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA.
Coorientador: CARLOS ITSUO YAMAMOTO.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal
do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2015.

1. Simulação. 2. Seção de Síntese. 3. Ureia. 4. Biureto. 5. Aspen Plus. I. PESSOA, FERNANDO LUIZ PELLEGRINI, orient. II. YAMAMOTO, CARLOS ITSUO, coorient. III. Título.

SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE SÍNTESE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA - PROCESSO STAMICARBON

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos promovido pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientada por:	
<u></u>	
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc. – EQ/UFRJ	
Carlos Itsuo Vamamoto, D. Sc PEQ/UFPR	
Aprovada por:	
Andrea Medeiros Salgado	
Andrea Medeiro Salgado, D. Sc EQ/UFRJ	
Reinaldo Coelho Mirre, D. Sc. – EQ/UERJ	
Tito Lívio Moitinho Alves, D. Sc PEQ/UER.I	

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado toda a Luz que tenho em minha vida.

Ao anjo que tenho na forma de minha mãe, Ana Helena Brasil Soares.

Ao meu pai, Renato Chinda, pelo imenso carinho em todos os momentos.

À amiga Dr.ª Sônia Lyra, incentivadora maior de todos os meu projetos.

Ao Professor Pellegrini pela constante presença mesmo à distância.

Ao Professor Yamamoto pelo apoio e amizade incondicionais.

A todos da FAFEN-PR que contribuíram para que este trabalho se realizasse, em especial ao Engenheiro Daniel Falleiros.

Ao LACAUT_{ets} por todo apoio e estrutura de pesquisa.

À UFRJ, representada pelo Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pela oportunidade de ampliar meus horizontes.



CHINDA, Renata Carolina. Simulação da Seção de Síntese de uma Unidade de Produção de Ureia - Processo Stamicarbon. Orientador: Fernando Pellegrini Pessoa e Carlos Itsuo Yamamoto. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

RESUMO

A demanda por ureia no Brasil vem aumentando e as características agrícolas do país contribuem fortemente para tal fato. O uso de ureia para redução das emissões de NOx em motores à diesel também alavanca a necessidade por este composto nitrogenado. Há investimentos por parte dos produtores nacionais para que a longo prazo amplie-se a oferta. Tendo em vista a crescente e contínua demanda por ureia no Brasil, tanto para fins agrícolas quanto para a produção de Agente Redutor Líquido Automotivo, convém se desenvolver estudos que possibilitem a otimização de parâmetros de processo e que possam refletir em um melhor desempenho na produção deste composto. Este estudo tem por finalidade a modelagem e simulação da Seção de Síntese de uma unidade de Produção de Ureia operante pelo processo de esgotamento de CO₂ licenciado pela empresa Stamicarbon. Com o auxílio do software Aspen Plus® foram simulados os seguintes equipamentos: Pool Condenser, Reator, Esgotador de Alta Pressão e Scrubber. Para validação da Simulação foram utilizados dados industriais de processo fornecidos pela FAFEN-PR. A simulação apresentou-se coerente com os dados industriais, sendo que foi utilizado um total de 22 variáveis de processo na etapa de validação. Foram obtidos desvios médios absolutos inferiores a 6% para as frações mássicas avaliadas. Numa segunda etapa foram identificados e analisados 5 parâmetros de processo diretamente relacionados à formação de biureto, com destaque para as condições de operação do Esgotador de Alta Pressão. Assim direcionou-se o estudo para o comportamento deste equipamento frente a variações estratégicas em condições de processo. Foram obtidos e analisados perfis da formação de biureto para cada caso-base e constatado que variações de nível de operação, carga térmica e condições do vapor alimentado ao equipamento são grandes influenciadoras na formação de biureto. Este estudo apresenta-se como um ponto de partida para pesquisas mais detalhadas de Simuladores para o processo de produção de ureia, para a formação de biureto e para o desenvolvimento do processo industrial.

Palavras-Chave: Simulação, Seção de Síntese, Ureia, Biureto, Aspen Plus.

CHINDA, Renata Carolina. Synthesis Section Simulation of an Urea Plant – Stamicarbon Process. Supervisors: Fernando Pellegrini Pessoa and Carlos Itsuo Yamamoto. Thesis (Professional Master in Biofuels and Petrochemical Engineering) – Scholl of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

ABSTRACT

Brazil Urea's demand has been increasing and the agricultural characteristics of the country strongly contribute to this fact. The urea's use for NOx reduction emissions in diesel engines also increases the need for this nitrogenated compound. There are investments by brazilian producers for expand the offer in the long term. Considering the consistently growing demand for urea in Brazil, both for agriculture and for the production of Automotive Liquid Reducing Agent, should be developed studies for the optimization of process parameters that can reflect in improved performance in producing this compound. This study aims the Synthesis Section Simulation of a Urea Plant operating by CO₂ Stripping process licensed by Stamicarbon. The following equipments were simulated in Aspen Plus®: Pool Condenser, Reactor, Stripper and Scrubber. Industrial process data provided by FAFEN-PR were used to validate the Simulation. It has been shown that there is a good agreement between the results of the simulation and the industrial data. The Simulation showed a good agreement with industrial data, being that 22 process variables were used in the validation step. Less then 6% absolute medium deviations were obtained for the mass fractions evaluated. In the second step, 5 process parameters directly related to the biuret formation were identified and analyzed, highlighting the Stripper operating conditions. Thus the study was directed to the behavior of this equipment front strategic variations in process conditions. The profiles of biuret formation were obtained and analyzed in each base case. It was found that operating level variations, heat exchanging duty and the conditions of the steam fed to the equipment are the majors influencers for the biuret formation. This study presents itself as a starting point for more detailed research simulators for urea production process, for the formation of biuret and to the development of the industrial process.

Keywords: Simulation, Synthesis Section, Urea, Biuret, Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico de importação de ureia para o período de 01/2000 a 12/2014	2
Figura 2 – Diagrama de blocos simplificado para o processo de produção de ureia	7
Figura 3 – Fluxograma Simplificado do Processo de Stripping de CO2 operante pela tecnolo	gia
da Stamicarbon	7
Figura 4 – Seção de Síntese	9
Figura 5 – Desenho esquemático de um Pool Condenser	.10
Figura 6 – Desenho esquemático do Reator	. 11
Figura 7 - Desenho esquemático do Scrubber	.12
Figura 8 - Desenho esquemático do Esgotador de Alta Pressão	.12
Figura 9 – Esquema da representação termodinâmica proposta por Lemkowitz	. 19
Figura 10 – Diagramas de fases para o dióxido de carbono e para a amônia	25
Figura 11 – Esquema representativo do azeótropo formado na mistura reacional NH ₃ -CO ₂	.26
Figura 12 Estudos publicados sobre propriedades e modelos representativos do sistema	.32
Figura 13 – Esquema do fluxograma da seção de síntese aqui simulada	35
Figura 14 – Gráfico para determinação da energia de ativação e fator de frequência par	a a
reação 3	42
Figura 15 – Incremento de temperatura em cada CSTR da série.	49
Figura 16 – Diagrama de blocos com o resumo da configuração da modelagem o	sob
equipamentos simulados	50
Figura 17 – Esquema simplificado do passo a passo empregado na metodologia	.51
Figura 18 – Figura ilustrativa dos dados operacionais alimentados na simulação	.52
Figura 19 – Dispersão do erro obtido para a vazão de vapor de baixa pressão gerado no P	'ool
Condenser	.55
Figura 20 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de NH ₃ , CO ₂ e H ₂ O	.58
Figura 21 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de ureia e o teor de biureto	.59
Figura 22 - Dispersão do erro obtido para conversão de CO2, razão NH3/CO2 na saída	do
reator e H₂O/Ureia também na saída do reator	.59
Figura 23 – Distribuição do tempo de residência	60
Figura 24 - Distribuição do tempo de residência apresentado por Rasheed (2011)	60
Figura 25 – Conversão de CO ₂ a ureia com a variação da razão N/C	61
Figura 26 – Conversão de CO ₂ a ureia com a variação da razão N/C, segundo Meeser	า &
Petersen (1996)	62
Figura 27 – Evolução reacional ao longo da série de CSTRs	62
Figura 28 - Dispersão do erro obtido para a temperatura da linha líquida do Scrubber	.64

Figura 29 – Perfil de temperatura ao longo da Scrubber	. 64
Figura 30 – Formação de Carbamato de amônio no Scrubber	. 65
Figura 31 – Composição da fase vapor ao longo do Scrubber.	. 66
Figura 32 – Composição da fase líquida ao longo do Scrubber	. 66
Figura 33 - Dispersão do erro obtido para temperatura da linha líquida de saída do Esgota	dor,
vazão de vapor consumida e produção diária de ureia	. 69
Figura 34 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de NH ₃ , CO ₂ e H ₂ O	70
Figura 35 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de ureia e biureto	70
Figura 36 - Dispersão do erro obtido para a eficiência do Esgotador, razão NH_3/CO_2 na sa	aída
e H ₂ O/Ureia também na saída do Esgotador	71
Figura 37 - Perfil de temperatura ao longo do Esgotador	71
Figura 38 - Composição da fase vapor ao longo do Esgotador	72
Figura 39 - Composição da fase líquida ao longo do Esgotador.	73
Figura 40 - Decomposição de Carbamato de amônio no Esgotador	74
Figura 41 - Comparação do perfil de formação do biureto com dados de projeto, pla	anta
industrial e simulação.	. 80
Figura 42 – Composição da formação de Biureto nas linhas líquidas de saída do reator e	do:
Esgotador.	81
Figura 43 - Variação do Teor de Biureto com a Pressão do Vapor de Alta Pressão	. 83
Figura 44 – Calor trocado e temperatura do vapor Saturado, segundo a pressão do vapor	.84
Figura 45 – Variação de título do vapor e produção de biureto.	. 85
Figura 46 – Teor de Biureto conforme variação do nível de operação do Esgotador	. 86
Figura 47 - Variação do Teor de Biureto com a Pressão do Vapor de Alta Pressão	. 87
Figura 48 - Comportamento do Esgotador com variação da carga térmica fornecida	ao
equipamento.	. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados nacionais de produção de amônia, ureia e ARLA 32	1
Tabela 2 - Erro médio obtido para a saída líquida do reator para o trabalho de Abensur (19	9 96).
	14
Tabela 3 – Erro médio obtido para o trabalho de Agarwall et al. (2002)	14
Tabela 4 – Erro médio obtido para o trabalho de Hamidipour et al. (2005)	14
Tabela 5 – Erro médio obtido para o trabalho de Zhang (2005)	15
Tabela 6 – Resumo dos trabalhos de modelagem e simulação do processo de produçã	o de
ureia	16
Tabela 7 - Resumo dos principais trabalhos sobre modelos termodinâmicos e equilíbrio	
fases	
Tabela 8 - Resumo dos principais trabalhos sobre equilíbrio químico e modelos cinéticos	
Tabela 9 - Resumo dos principais trabalhos sobre propriedades físicas dos compone	
envolvidos no processo. Continua.	
Tabela 10 – Trabalhos com equações cinéticas de formação de carbamato de amônio e u	
Continua.	
Tabela 11 - Equações testadas na simulação para a formação de carbamato de amôr .	
ureia.	
Tabela 12 – Trabalhos com equações cinéticas de formação de biureto	
Tabela 13 - Dados obtidos por Shen (1959).	
Tabela 14 – Equações cinéticas utilizadas na simulação	
Tabela 15 – Avaliação geral de valores de Coeficiente de Variação	
Tabela 16 – Valores estatísticos obtidos para os dados de capacidade da unidade	
Tabela 17 – Pontos utilizados na validação da simulação e análise dos resultados obti	
segundo a capacidade de operação da unidade	
Tabela 18 – Erro médio obtido na simulação para os pontos avaliados no Pool Conder	
Tabela 19 - Erro obtido na simulação para os pontos avaliados no Reator	
Tabela 20 - Erro médio obtido para a temperatura da linha líquida na simulação para os po	
avaliados no Scrubber	
Tabela 21 – Erro obtido na simulação para as variáveis temperatura, vazão de vap	
produção de ureia	
Tabela 22 – Erro obtido na simulação para os pontos avaliados no Esgotador	
Tabela 23 – Resultados da validação da modelagem proposta para os equipamentos	76
Tabela 24 – Resumo das variações realizadas nas variáveis-chave do Esgotador	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ARLA 32 – Agente Redutor Líquido Automotivo (32% de ureia)

FAFEN/UFN – Fábrica /Unidade de Fertilizantes Nitrogenados

SH - Sistema Harmonizado

SNAM – Snamprogetti

STAC - Stamicarbon

Toyo - Toyo Engineering

CA - Carbamato de Amônio

CV - Coeficiente de variação

Y - Número de estágios do Scrubber

X – Número de estágios do Esgotador

FM - Fração Mássica

N/C - Razão da quantidade de NH3 por quantidade de CO2

H/ureia - Razão da quantidade de H2 O por quantidade de ureia

MTD - Tonelada métrica por dia

SUMÁRIO

1.	INT	RODUÇÃO	1
	1.1	OBJETIVO GERAL	3
	1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2.	RE'	VISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
	2.1	UREIA	
	2.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA	
		.1 PROCESSO STAMICARBON CO2 STRIPPING	
		2 SEÇÃO DE SÍNTESE	
		3 POOL CONDENSER	
		.4 REATOR	
		.6 ESGOTADOR DE ALTA PRESSÃO	
	2.3	MODEL OS TERMORINÂMICOS E FOLIVÍRRIO DE FACES	
_	2.4	MODELOS TERMODINÂMICOS E EQUILÍBRIO DE FASES	
	2.5	EQUILÍBRIO QUÍMICO E MODELOS CINÉTICOS PROPRIEDADES FÍSICAS	
	2.6		
	2.7	APERFEIÇOAMENTO DO PROCESSO	
	2.8	FORMAÇÃO DE BIURETO CRITÉRIOS DE PROJETO DO PROCESSO	
•	2.9		
3.	ME	TODOLOGIA	34
,	3.1	A SIMULAÇÃO	35
4	3.2	MODELO TERMODINÂMICO	36
,	3.3	MODELO CINÉTICO	38
	3.3.	.1 FORMAÇÃO DE CARBAMATO DE AMÔNIO E UREIA	38
	3.3.	.2 FORMAÇÃO DE BIURETO	40
,	3.4	TRATAMENTO DOS DADOS OPERACIONAIS	44
;	3.5	EQUIPAMENTOS	47
	3.5.	.1 POOL CONDENSER	47
	3.5.	.2 REATOR	48
	3.5.	.3 SCRUBBER	49
	3.5	4 ESGOTADOR DE ALTA PRESSÃO	49

4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4	I.1 VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO	52
	4.1.1 POOL CONDENSER	53
	4.1.2 REATOR	55
	4.1.3 SCRUBBER	63
	4.1.4 ESGOTADOR DE ALTA PRESSÃO	67
4	.2 REDUÇÃO DO BIURETO	78
	4.2.1 VARIÁVEIS-CHAVE DA SEÇÃO DE SÍNTESE	78
	4.2.2 APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	80
	4.2.3 VARIÁVEIS-CHAVE DO ESGOTADOR	82
5.	CONCLUSÃO	91
6.	BIBLIOGRAFIA	93
7.	GLOSSÁRIO	105

1. INTRODUÇÃO

A importância da ureia como fertilizante é amplamente conhecida. O alto teor de nitrogênio, a simplicidade na aplicação ao solo e a madura tecnologia de produção são os principais fatores que fazem da ureia o composto nitrogenado mais usado no preparo de fertilizantes desde a Segunda Guerra Mundial (HÜNING, 1994).

Na década de 1990 iniciou-se uma série de pesquisas para a aplicação de ureia no setor automotivo (KOEBEL & ELSENER, 1995). O Proconve - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Resolução 403/2008), instituído pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil – estabeleceu, como medida de continuidade do Programa, níveis mais baixos de emissões veiculares. Assim, com vistas ao atendimento da progressiva redução de emissões imposta pelo Proconve, deu-se início a um avanço tecnológico em motores a diesel. E a ureia, desde 2012, figura nesse cenário como Agente Redutor Líquido Automotivo – ARLA 32 (solução 32,5% de ureia) – reduzindo as emissões de NOx em motores a diesel.

A importância da ureia se reflete no vasto campo em que é aplicada. Ainda que em menor destaque, além das aplicações acima mencionadas, pode-se citar: manufatura de plásticos, estabilizante em explosivos de nitrocelulose, composto para alimentação de ruminantes, aditivo para corantes na indústria têxtil e o uso para fins farmacêuticos (KIRK-OTHMER, 2007).

No Brasil, apenas as Fábricas de Fertilizantes Nitrogenados (FAFEN / UFN) em Laranjeiras (SE), Camaçari (BA) e Araucária (PR) fabricam ureia. Estão em processo de implantação/construção duas novas unidades de FAFEN: a de Três Lagoas (MS) e a de Linhares (ES). Sendo que estas duas novas unidades fabris têm por objetivo dobrar a oferta nacional de ureia (LUCENA, 2010). Com isto a importação de ureia seria reduzida de 65% (2013) para 40% em 2015 (UNIDADE DE FERTILIZANTES NITROGENADOS III, 2013). Contudo, até novembro de 2015 estas duas novas unidades produtoras de ureia encontravam-se ainda em construção e não havia previsão de conclusão das obras e/ou início de operação destas unidades.

A Tabela 1 exibe os dados de produção das unidades citadas, assim como as matériasprimas utilizadas.

Tabela 1 – Dados nacionais de produção de amônia, ureia e ARLA 32. Adaptado de (UNIDADE DE FERTILIZANTES NITROGENADOS III. 2013). Continua.

TEITHEIZANTES NITIOGENADOS III, 2013). Continua.					
Unidade	Início de	Matéria-Prima	Amônia (t/dia)	Ureia	ΛΡΙ Λ (t/opo)
Fabril	Operação	Materia-Prima	Amônia (t/dia)	(t/dia)	ARLA (t/ano)
FAFEN BA	1971	Gás Natural	1 300	1 300	200 000
FAFEN SE	1982	Gás Natural	1 250	1 800	-

Tabela 1 – Dados nacionais de produção de amônia, ureia e ARLA 32. Adaptado de (UNIDADE DE
FERTILIZANTES NITROGENADOS III. 2013). Continuação

Unidade Fabril	Início de Operação	Matéria-Prima	Amônia (t/dia)	Ureia (t/dia)	ARLA (t/ano)
FAFEN PR	1982	Resíduo Asfáltico	1 300	1 975	500 000
UFN III MS	-	Gás Natural	2 243	3 600	-
UFN IV ES	-	Gás Natural	1 300	2 300	-

O Brasil ocupa o quarto lugar mundial em importação de ureia. Os três primeiros lugares são ocupados por China, índia e EUA, respectivamente. A crescente demanda por alimentos e o forte papel que o agronegócio representa na balança comercial brasileira contribuem para o aumento na importação de ureia (POLIDORO, 2014). Dados do sistema ALICEWEB (2015), obtidos com o Sistema Harmônico (SH) de 6 dígitos — 310210 (ureia, mesmo em solução aquosa) - e representados na Figura 1, ilustram o comportamento crescente das importações de ureia de 2000 a 2014.

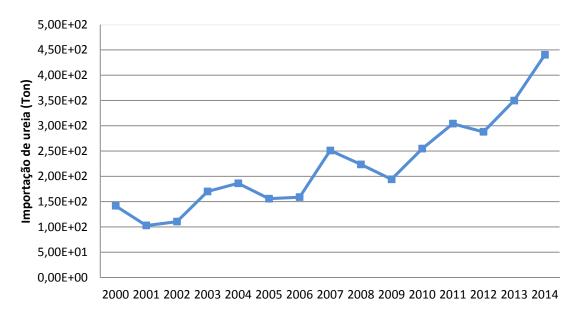


Figura 1 – Gráfico de importação de ureia para o período de 01/2000 a 12/2014.

Apesar de a ureia apresentar grandes vantagens frente a outros compostos nitrogenados utilizados para o preparo de fertilizantes, ela pode apresentar em sua composição subprodutos da reação de síntese que são prejudiciais às aplicações finais.

A ureia é formada na reação entre amônia e gás carbônico. Durante a reação de síntese alguns subprodutos indesejáveis podem ser formados, tais como ácido cianídrico, ácido cianúrico, biureto e triureto. O biureto presente como subproduto na ureia é potencialmente prejudicial para aplicações na agricultura e também no setor automotivo (MELLO, 1987).

Dependendo do teor de biureto, a ureia destinada para fins agrícolas pode ter sua função afetada e desta maneira prejudicar a capacidade produtiva do solo. A legislação brasileira tolera um máximo de 1,5% em massa de biureto para aplicações no solo e 0,3% para aplicação foliar (ALCARDE, 1998).

Já a ureia destinada para a produção de ARLA 32, segundo o INMETRO (2013), pode apresentar teores máximos de biureto de 0,3% em peso. O biureto possui baixa solubilidade em água e pode causar a formação de depósito no injetor além de que, se aquecido, pode formar ácido cianúrico (BOUKAI, 2011).

Assim, o teor de biureto tornou-se um fator de grande relevância na ureia como produto final.

Tendo em vista a crescente e contínua demanda por ureia no Brasil, tanto para fins agrícolas quanto para a produção de Agente Redutor Líquido Automotivo, convém se desenvolver estudos que possibilitem a otimização de parâmetros de processo e que possam refletir em um melhor desempenho e maior grau de pureza para a produção deste composto nitrogenado.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo é a modelagem e resolução do modelo para a Seção de Síntese de uma unidade de Produção de Ureia operante pelo processo Stamicarbon.

1.2 Objetivos específicos

De maneira a assegurar uma satisfatória modelagem e simulação do processo, é realizada a validação do modelo proposto através do uso de dados industriais de processo fornecidos pela FAFEN-PR.

Posteriormente, dados do processo de Síntese de ureia são relacionados à formação de biureto. Para tanto são identificados parâmetros de processo que possam influenciar a formação deste subproduto na Seção de Síntese. Por fim, é realizada uma análise de sensibilidade com as variáveis-chave da Seção de Síntese mais influenciadoras para a formação de biureto neste processo.

Para auxiliar a compreensão de termos técnicos específicos do processo de produção de ureia, encontra-se disponível para consulta um glossário no final deste documento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o propósito de identificar, compreender e contextualizar a aplicação do estudo aqui realizado, será apresentada uma breve revisão do processo produtivo de ureia e da formação de biureto ao longo deste.

2.1 Ureia

A ureia (NH₂CONH₂), também conhecida por diaminometanal, foi sintetizada pela primeira vez por Wöhler em 1828, a partir da reação entre cianeto de prata e cloreto de amônio. Esta foi a primeira síntese de um composto orgânico realizada a partir de um composto inorgânico (WÖHLER, 1828).

Em 1868, o cientista russo Basarov obteve ureia a partir de carbamato de amônio (NH₂COONH₄). A reação deu-se em um tubo pressurizado após horas de aquecimento (BASAROV, 1868).

Nos anos seguintes, a reação de Basarov foi estudada e otimizada e hoje é a base da produção comercial de ureia (MEESSEN, 2014). O carbamato de amônio é obtido por reação direta entre amônia e dióxido de carbono, em temperaturas e pressões elevadas, e posteriormente o carbamato é desidratado a ureia e água.

A ureia grau fertilizante foi produzida comercialmente pela primeira vez por J.G. Farben em 1920, mas o maior desenvolvimento industrial se deu na década de 1950 (DENTE, et al., 1988).

Em 1996, aproximadamente 95% das novas plantas de ureia eram licenciadas pela Snamprogetti (SNAM), Stamicarbon (STAC) ou Toyo Engineering (Toyo). A SNAM utiliza a tecnologia de *Stripping térmico*, enquanto a STAC e a Toyo utilizam a tecnologia de *Stripping por CO*₂ (ABENSUR, 1996).

Até o final da década de 1990 havia 70 novas unidades em projeto pela SNAM, 125 pela STAC e 7 pela Toyo. Atualmente a STAC projeta plantas para até 3.000 toneladas métricas por dia (MTD), a SNAM faz projetos para 2.800 MTD e a Toyo para 2.300 MTD (BHDT, 2014).

Dados obtidos em agosto de 2015 pela licenciadora STAC (2013) indicam que há mais de 250 unidades licenciadas em projeto ou já em operação em todo o mundo.

As três unidades brasileiras em operação são licenciadas pela Toyo e/ou STAC.

2.2 Processo De Produção de Ureia

A reação de Basarov pode ser dividida em duas partes. Na primeira, há a formação do carbamato de amônio a partir da reação entre amônia e dióxido de carbono, reação 1. Esta reação é rápida e exotérmica. Na segunda etapa, o carbamato de amônio é desidratado a ureia e água, reação 2. Esta segunda reação é lenta, endotérmica e só ocorre na fase líquida. Como uma típica reação de equilíbrio, tem seu rendimento limitado pela termodinâmica. Não há catalisador conhecido capaz de acelerar o processo.

$$2NH_{3(l)}+CO_{2(g)}\Leftrightarrow NH_{2}COONH_{4(l)}$$
 $-38 \ kcal \ / \ mol$ reação (1)

$$NH_2COONH_{4(l)} \Leftrightarrow CO(NH_2)_{2(l)} + H_2O_{(l)} + 7.7 \ kcal/mol$$
 reação (2)

Devido às características reacionais das reações 1 e 2, e levando-se em conta o fato de que a reação global é exotérmica, pode ser observado que altas pressões e temperaturas são indicadas para o processo. Na prática, as condições típicas de operação de uma planta de ureia variam de 170 a 220 °C e de 125 a 250 bar (MEESSEN, 2014).

À pressão atmosférica e no seu ponto de fusão, a ureia se decompõe em amônia, biureto, ácido cianúrico, amelida e triureto (KINOSHITA, 1953). Para os fins deste estudo, será considerada unicamente a decomposição à biureto, conforme a reação (3).

$$2(CO(NH_2)_2)(l) \Leftrightarrow NH_2CONHCONH_2(l) + NH_3(l) + 20.3 \ kcal/mol$$
 reação (3)

O biureto é um composto estável formado pela combinação de duas moléculas de ureia e a liberação de uma molécula de amônia. É considerado um produto indesejável na produção de ureia. Foi produzido pela primeira vez por Wiedemann (1848), em sua tese de doutorado, pelo aquecimento de nitrato de ureia a 170 °C.

O biureto apresenta aplicações tais como: (a) é aplicado no solo de 6-8 meses antes do plantio e da aplicação de fertilizantes para matar sementes de ervas-daninhas; (b) constituinte de plásticos derivados de ureia-formaldeído (c) aditivo em óleos lubrificantes (d) agente de expansão em "borracha espumada" e plásticos (e) matéria-prima para a produção de melamina (f) base de drogas como sedativos e hipnóticos (REDEMAN, et al., 1958).

A minimização da formação de biureto é um dos maiores problemas da síntese de ureia, especialmente para a ureia anidra fundida. A reação de formação de biureto é desencadeada

por condições tais como: alta temperatura reacional, elevado tempo de residência e baixa concentração de amônia no meio (OLIN, 1945); (GARBO, 1950).

Porém, frequentemente se faz necessário o aquecimento da ureia no processo de produção, seja para o sequenciamento das etapas produtivas e transporte para a seção de evaporação, seja para o transporte à seção de granulação/perolação.

Há estudos que sugerem mudanças no layout da unidade produtora de ureia, tais como posicionar a seção de evaporação no topo da torre de perolação. Isso reduziria em um passo o aquecimento do produto. Entretanto, para isso seriam necessárias linhas extras de vapor e condensado, além de suportes para os evaporadores e equipamentos anexos (GUYER, 1958).

Guyer (1958) sugere que o produto da reação de síntese de ureia sofra um processo de amonização por um período de aproximadamente 15 minutos, à pressões e temperaturas elevadas (de 80 a 350 atm e 120 a 210 °C). Contudo, isto envolve elevados custos de capital, uma vez que o equipamento para armazenar a ureia fundida deve ser projetado para suportar altas pressões por longos períodos de tempo, quando se leva em conta produções em larga escala.

Alternativamente, também foram propostas algumas mudanças de processo menos abruptas. Cook (1965) propôs que o produto do reator de síntese fosse posto em contato com amônia em pressões ao redor de 13,8 bar formando assim uma solução ureia-amônia. Nestas condições, a ureia tem um abaixamento do ponto de solidificação e pode ser transferida para a seção de concentração sem que haja grande formação de biureto. Antes de iniciar o processo de evaporação, a pressão desta solução é reduzida e mantida em 1,8 bar e a amônia é removida do sistema como *off-gas*. Posteriormente, a solução tem novamente sua pressão reduzida, desta vez até a pressão atmosférica, e então é encaminhada ao processo de esgotamento.

De maneira geral pode-se dizer que a reação (3) é relativamente lenta e a formação de biureto pode ser minimizada diminuindo-se o tempo de residência da solução nos equipamentos que operam nas condições favoráveis à produção do biureto ou ainda se mantendo um excesso de amônia na solução (MEESSEN, 2014).

2.2.1 Processo Stamicarbon CO₂ Stripping

O processo Stamicarbon de Stripping por CO₂ para a produção de ureia está dividido em cinco blocos: Síntese, Evaporação, Desabsorção e Hidrólise, Recirculação e Perolação ou Granulação. A Figura 2 traz diagrama de blocos simplificado com as etapas de produção.

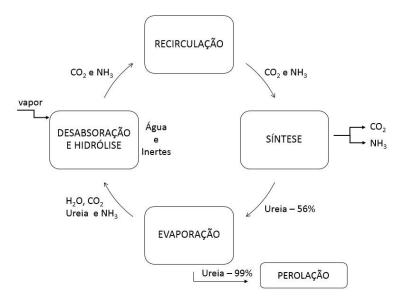


Figura 2 – Diagrama de blocos simplificado para o processo de produção de ureia. Fonte: O autor.

A Síntese é a etapa mais importante do processo. Nela ocorrem as reações de formação de carbamato de amônio e ureia. As demais etapas do processo produtivo são destinadas à purificação do produto final ou então ao reaproveitamento dos reagentes não convertidos.

Um fluxograma simplificado do processo Stamicarbon CO₂ Stripping pode ser visualizado na Figura 3.

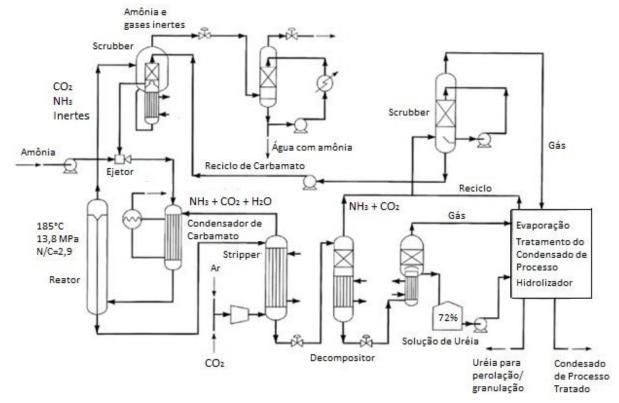


Figura 3 – Fluxograma Simplificado do Processo de Stripping de CO₂ operante pela tecnologia da Stamicarbon. Fonte: Adaptado de (MEESEN & PETERSEN, 1996).

A seção de síntese da planta é composta pelo Pool Condenser, Reator, Scrubber e Esgotador de Alta Pressão (*Stripper*).

Para que se obtenha uma alta conversão por passe o reator opera com altas pressões, ao redor de 140 bar. O efluente do reator é encaminhado aos tubos do Esgotador de Alta Pressão, um trocador de calor casco-tubo tipo filme descendente, onde entra em contracorrente com CO₂. Isso faz com que a pressão parcial de amônia diminua e o carbamato se decomponha.

A solução de ureia do fundo do Esgotador de Alta Pressão flui para uma seção de estágio único de recirculação à baixa pressão, em torno de 4 bar. O gás de topo do equipamento é enviado para o condensador de carbamato (STAMICARBON, 2013).

Neste condensador, parte dos gases de saída do Esgotador é condensada e o calor de condensação é utilizado para geração de vapor de baixa pressão. O carbamato formado, a NH₃ e o CO₂ não condensados são encaminhados ao fundo do reator e então se inicia a conversão de carbamato à ureia. O reator é projetado de maneira a garantir tempo de residência suficiente para que a reação atinja o equilíbrio. O calor necessário para a reação de ureia e para o aquecimento da solução é suprido pela condensação de NH₃ e CO₂.

Os gases não condensáveis e parte do NH₃ e do CO₂ que não reagiram são direcionados para o Scrubber, que consiste em um trocador de calor casco-tubo na seção de fundo e de uma seção vazia no topo. Na seção inferior NH₃ e CO₂ são condensados. Na seção superior, os gases de saída são colocados em contato contracorrente com a solução de carbamato vinda da recirculação. O *off-gas* deste equipamento, contendo pequenas quantidades de NH₃ e CO₂ é *ventado* à atmosfera depois de passar por uma absorvedora.

A solução de carbamato do Scrubber é direcionada então para um ejetor de alta pressão. A pressão de alimentação de NH₃ induz o deslocamento desta solução para o condensador de carbamato.

Somente um estágio de recirculação é necessário devido às condições de razão NH₃/CO₂ na alimentação, pressão, temperatura e volume do reator. Na expansão, a maior parte do carbamato contido na solução de ureia do Esgotador se decompõe. A solução restante passa por uma coluna de retificação, por um trocador de calor e posteriormente por um separador. Os gases formados são direcionados para o condensador de carbamato.

A solução de ureia é então evaporada a 99,8 % para perolação, em dois estágios, ou 95 % para granulação, em apenas um estágio.

O sistema de tratamento de água efluente da Stamicarbon consiste de duas desaborvedoras, 2 hidrolizadores, condensador de refluxo, trocador de calor, desorvedor e um refrigerador de água. Como a água efluente contém menos de 1 ppm de NH₃ e ureia, pode ser utilizada como *água de make-up* ou para alimentação de caldeiras.

Em 1994, a Stamicarbon introduziu um Pool Condenser na seção de síntese. Este equipamento proporcionou uma redução de 34 % no volume do reator e de 45 % na área do trocador de calor do condensador de carbamato. Assim houve significativa redução em custos de equipamentos, estruturas de aço e construção.

2.2.2 Seção de Síntese

Como já mencionado no subitem 2.2.1, a seção de síntese da planta é composta pelo Pool Condenser, Reator, Scrubber e Esgotador de Alta Pressão.

A Figura 4 mostra um esquema simplificado da seção de síntese. Nos itens seguintes será feita uma breve revisão sobre os equipamentos desta seção.

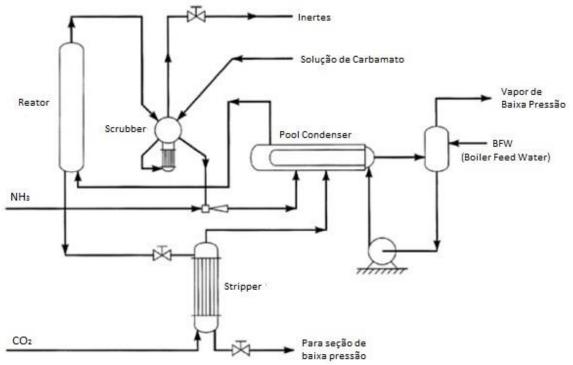


Figura 4 - Seção de Síntese. Fonte: Adaptado de (MEESEN & PETERSEN, 1996)

2.2.3 Pool Condenser

No Pool Condenser amônia e dióxido de carbono são alimentados e condensados para a formação de carbamato líquido. Neste equipamento, grande quantidade de ureia é formada.

O Pool Condenser é um trocador de calor tipo casco-tubo, onde no casco circula a mistura amônia, dióxido de carbono, carbamato de amônio e ureia e nos tubos é formado vapor de baixa pressão. Um desenho esquemático deste equipamento pode ser visualizado na Figura 5.

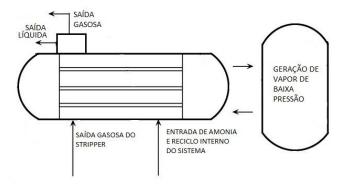


Figura 5 – Desenho esquemático de um Pool Condenser.

A amônia e o CO₂ são alimentados ao Pool Condenser em pressões acima de 100 bar. As reações (1) e (2) se processam no interior do equipamento gerando carbamato de amônio e ureia.

Do Pool Condenser seguem duas correntes para o reator, uma líquida e uma gasosa. A corrente líquida é composta pela solução de ureia, carbamato de amônio e água; e a corrente gasosa contém amônia e dióxido de carbono não convertidos.

2.2.4 Reator

Ao fundo do reator são alimentadas as correntes provenientes do Pool Condenser. O reator possui pratos perfurados para aumentar o contato entre as fases e evitar o retorno da ureia devido à diferença de densidade entre esta e a solução. Conforme as fases líquida e gasosa sobem através dos pratos, NH₃ e CO₂ formam carbamato e liberam a energia necessária para que o carbamato se converta a ureia e água.

Como o objetivo no Reator não é transferir massa entre as fases líquida e vapor, mas sim garantir que o fluido de processo comporte-se como um fluido homogêneo, os pratos funcionam como redistribuidores do fluido bifásico reacional. Ao passar pelo prato, as possíveis bolhas formadas diminuem seu tamanho novamente, homogeneizando a fase. Para tanto, os pratos utilizados não possuem downcomer, são geralmente planos e contêm furos através dos quais passa o fluido de modo intermitentemente e em cocorrente. Estes pratos apresentam construção simples, baixa queda de pressão e baixo custo (CALDAS & LACERDA, 2007). Um desenho esquemático do reator pode ser visualizado na Figura 6

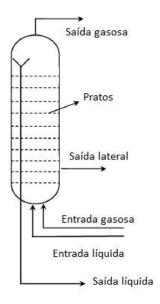


Figura 6 – Desenho esquemático do Reator.

Assim, a reação se processa do fundo para o topo do reator. No topo do reator há uma solução aquosa de ureia, carbamato e biureto, além de fração gasosa de NH₃ e CO₂ que não reagiram. Um funil interno ao equipamento, por transbordamento do líquido, faz a separação entre as fases líquida e gasosa.

A corrente de saída gasosa do reator é encaminhada ao Scrubber, enquanto a corrente de saída líquida é encaminhada para o Esgotador de Alta Pressão.

2.2.5 Scrubber

A fase gasosa do topo do reator é encaminhada ao Scrubber para a condensação dos vapores e consequente formação de carbamato à partir de NH₃ e CO₂. Para tanto é alimentada nos tubos do equipamento e em contracorrente à alimentação da solução de carbamato proveniente da Seção de Recirculação, enquanto que no lado do casco há água condensada de média pressão para a remoção do calor da reação.

A solução de carbamato obtida é enviada ao ejetor e posteriormente encaminhada ao Pool Condenser. Um esquema ilustrativo da configuração deste equipamento pode ser visualizado na Figura 7.

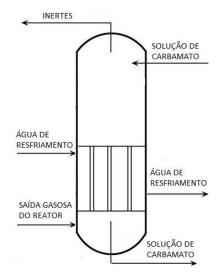


Figura 7 - Desenho esquemático do Scrubber.

2.2.6 Esgotador de Alta Pressão

A solução proveniente do reator é enviada aos tubos do Esgotador, onde em contato contracorrente com a alimentação de CO₂ puro, é realizada a decomposição do carbamato em NH₃ e CO₂. Para tanto é injetado vapor de alta pressão no casco do equipamento.

A corrente de saída de topo do Esgotador é gasosa e composta de NH₃ e CO₂, enquanto que a corrente de fundo é líquida e composta por água, ureia e biureto. Esta corrente líquida é encaminhada para posteriores unidades de concentração e purificação do produto final. A Figura 8 ilustra um desenho esquemático deste equipamento.

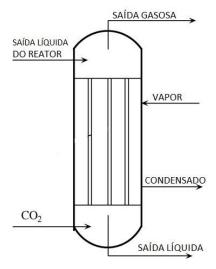


Figura 8 - Desenho esquemático do Esgotador de Alta Pressão.

2.3 Modelagem e Simulação do Processo

Alguns trabalhos foram desenvolvidos no sentido de se fazer a modelagem e/ou simulação do processo de produção de ureia e/ou equipamentos deste processo.

Inoue et al. (1973) desenvolveram um modelo para simulação do reator de síntese de ureia, sendo aplicável somente a reatores tubulares, sem internos, com alimentação pelo fundo e retirada pelo topo. Os autores não levaram em conta a formação de biureto. Este modelo da Mitsui Toatsu foi utilizado como base para estudos das unidades brasileiras na época de transferência de tecnologia e apresentou-se com alta representatividade de resultados para reatores desta licenciadora. Para este modelo foram obtidos erros médios para predição de -3,3 % a 1,3 %.

Dente et al. (1988) trabalharam no desenvolvimento de um programa para simulação da seção de alta pressão de plantas de ureia segundo os processos Snamprogetti e Stamicarbon. Posteriormente continuaram os estudos em Dente et al. (1992). Foi obtida grande representatividade de resultados quando comparados com dados operacionais, porém os autores não consideraram a formação de biureto. Os autores reportam dados de erro médio somente para a conversão e a temperatura de saída líquida do reato. O erro médio para a conversão ficou na faixa de -1,75 % a 1,80 %, enquanto que para a temperatura ficou na faixa de -1,58 % a 0,53 %.

Isla et al. (1993) modelaram matematicamente e otimizaram o reator de ureia. O trabalho foi desenvolvido em conjunto com a Fábrica de Fertilizantes PETROSUR, operante parcialmente pela Chemico, Stamicarbon e Amonia Casale. O trabalho tornou-se bastante específico, visto que foi direcionado para otimização de uma unidade produtora, e também não considerou a formação de biureto. Para validação do modelo proposto para o reator, os autores utilizaram a temperatura da solução de reciclo de carbamato, a temperatura em 3 diferentes pontos do reator e a conversão de CO₂ e ureia. O erro médio reportado para cada ponto foi de 1,75 %, -0,50% -0,05 %, -0,36 % e 0,44 %, respectivamente.

Abensur (1996) realizou a modelagem matemática do reator de síntese de ureia da unidade industrial da FAFEN-BA e posterior resolução do modelo em código FORTRAN 77. Foi considerada a formação de biureto, mas foi concluído que a taxa de produção deste era muito baixa e não significativa para o estudo realizado. Os erros médios obtidos e os parâmetros utilizados para validação, tais como fração mássica (FM), carga térmica fornecida aos equipamentos e temperaturas de diferentes correntes de processo, podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 - Erro médio obtido para a saída líquida do reator para o trabalho de Abensur (1996).

Parâmetro de Validação	% erro
FM NH ₃	9,79
FM CO ₂	9,73
FM H ₂ O	3,46
FM ureia	4,98

Fonte: Adaptado de (ABENSUR, 1996).

Agarwall et al. (2002) simularam a seção de alta pressão de uma unidade operante por CO₂ Stripping. Os autores modelaram Reator, Esgotador, Scrubber, Condensador de Carbamato e Ejetor. Foram obtidos bons resultados quando comparados com dados de processo, mas não foi levada em conta a produção de biureto. Os erros médios obtidos e os parâmetros utilizados para validação podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 – Erro médio obtido para o trabalho de Agarwall et al. (2002).

Parâmetro de Validação	% erro
Carga térmica do Scrubber	1,3
Carga térmica do Esgotador	8,5
Condensador de Carbamato	5,5
Vazão mássica de reciclo de carbamato	0,2
FM NH₃ saída líquida do reator	4,7
FM CO₂ saída líquida do reator	10,9
FM H₂O saída líquida do reator	0,1
FM ureia saída líquida do reator	-0,1
Temperatura de saída do reator	-0,2
FM NH₃ saída líquida do Esgotador	0,1
FM ureia saída líquida do Esgotador	-0,2
E : A : : ! ! (A C A D) A (A ! ! . ! . !	2000)

Fonte: Adaptado de (AGARWALL, et al., 2002).

Hamidipour et al. (2005) desenvolveram um modelo para a simulação da seção de síntese de ureia. Foram simulados Reator, Scrubber, Condensador de Carbamato e Esgotador. Os autores consideraram a formação de biureto no reator. Os erros médios obtidos pelos autores e os parâmetros utilizados para validação podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Erro médio obtido para o trabalho de Hamidipour et al. (2005). Continua.

Parâmetro de Validação	% erro
Temperatura de entrada do Reator	-0,12
Temperatura de saída do Reator	0,27
FM ureia na saída líquida do Reator	2,65
N/C na saída do Reator	-6,90

Tabela 4 – Erro médio obtido para o trabalho de Hamidipour et al. (2005). Continuação.

Parâmetro de Validação % erro

Temperatura de entrada da linha gasosa ao Condensador de carbamato 0,43

Temperatura de saída da linha gasosa da Scrubber -1,57

Fonte: Adaptado de (HAMIDIPOUR, et al., 2005).

Zhang et al. (2005) também trabalharam com a simulação de seção de síntese de uma unidade de produção de ureia. O modelo matemático seguiu a mesma linha de Agarwall et al. (2002) e foi obtida grande acurácia de resultados frente a dados industriais. Os autores não consideraram a formação de biureto. Os erros médios obtidos pelos autores e os parâmetros utilizados para validação do reator e do Esgotador podem ser vistos na Tabela 5.

.

Tabela 5 – Erro médio obtido para o trabalho de Zhang (2005).		
Parâmetros de Validação para o Reator	% erro	
FM NH₃ na saída líquida	9,76	
FM CO₂ na saída líquida	8,84	
FM H ₂ O na saída líquida	2,71	
Dorâmetros de Validação para a Escatador	0/	
Parâmetros de Validação para o Esgotador	% erro	
FM NH ₃ na saída líquida	% erro 4,14	

Fonte: Adaptado de (ZHANG, et al., 2005).

Rasheed (2011) simulou o aumento de produção de um reator de ureia licenciado pela Toyo e posterior mudança de tecnologia para o processo Stamicarbon. Os resultados foram comparados a dados de processo e erros médios abaixo de 5 % foram obtidos para a composição da fase líquida do reator. Já a fase gasosa apresentou um desvio acentuado, ao redor de 30 %. Contudo, o modelo atendeu ao propósito de analisar tendências de comportamento frente à mudança de tecnologia. A autora não levou em conta a formação de biureto.

Zendehboudi et al. (2014) desenvolveram um trabalho de modelagem e otimização do reator de ureia da *Shiraz Petrochemical Company*, operante pelo processo Stamicarbon. Os autores obtiveram erros médios de composição para o reator ao redor de 2,35 % quando comparados a dados industriais. Foi levada em conta a formação de biureto, mas o foco principal foi o estudo de variações nas condições de alimentação de CO₂ e NH₃, de maneira a otimizar a conversão de CO₂ a ureia.

A Tabela 6 apresenta um resumo dos trabalhos de modelagem e / ou simulação do processo de produção de ureia e suas contribuições para a área.

Tabela 6 – Resumo dos trabalhos de modelagem e simulação do processo de produção de ureia

		modelagem e simulação do processo de	Considera a	
Ano	Autores	Contribuição	formação de	
			Biureto?	
(1973)	(INOUE, et al.)	Modelagem e Simulação do	Não	
(1373)	(IIVOOL, ot all.)	Reator	1400	
(1988)		Modelagem e Simulação da	Não	
(1300)	(DENTE, et al.)	Seção de Alta Pressão	1400	
(1992)	(DLIVIE, et al.)	Modelagem e Simulação do	Não	
(1992)		Reator	INAU	
(1993)	(ISLA, et al.)	Modelagem do Reator	Não	
(1996)	(ABENSUR)	Modelagem do Reator	Sim	
(2002)	(AGARWALL, et al.)	Modelagem e Simulação da	Não	
(2002)	(MOMITIVALL, Ct al.)	Seção de Alta Pressão		
(2005)	(HAMIDIPOUR, et al.)	Modelagem e Simulação da	Sim	
(2003)	(HAMIDIFOOK, et al.)	Seção de Alta Pressão	SIIII	
(2005)	(ZHANG, et al.)	Modelagem e Simulação da	Não	
(2000)	(21 1/11 10 , ot al.)	Seção de Alta Pressão	INAU	
(2011)	(RASHEED)	Simulação do Reator	Não	
(2014)	(ZENDEHBOUDI, et al.)	Modelagem do Reator	Sim	

Dentre os trabalhos citados na Tabela 6, o estudo mais próximo ao aqui proposto e apresentado, é o estudo desenvolvido por Hamidipour (2005).

A principal diferença entre os estudos reside no fato de que o estudo de Hamidipour (2005) propõe um ajuste de parâmetros termodinâmicos para adequar os resultados obtidos com a simulação aos dados industrias utilizados. Para tanto foram utilizadas equações cinéticas retiradas de trabalhos que propõem modelos cinéticos obtidos de experimentos laboratoriais não realizados nas condições de operação da Seção de Síntese. Ao passo que o estudo aqui apresentado propõe um ajuste cinético para se adequar a simulação aos dados industrias, mantendo-se constantes parâmetros termodinâmicos obtidos através do banco de dados do software de simulação aqui utilizado.

2.4 Modelos Termodinâmicos e Equilíbrio de Fases

Segundo Piotrowski et al. (2003), sistemas químicos complexos tais como os da ureia, são de difícil modelagem termodinâmica principalmente devido às seguintes razões:

- O processo ocorre em altas pressões e temperaturas;
- As propriedades das fases líquida e gasosa podem diferir significativamente de propriedades de soluções ideais;

- Para o cálculo do coeficiente de fugacidade se faz necessário o uso de equações de estado para soluções gasosas e também o uso de regras de mistura;
- Para o cálculo do coeficiente de atividade em sistemas multicomponentes se faz necessário o uso de correlações baseadas na equação de Gibbs-Duhem;
 - Frequentemente não se pode medir analiticamente a composição da fase líquida;
- E muitas vezes há escassez de dados experimentais que cubram toda a gama das condições operacionais industriais.

Assim, várias aproximações de modelos capazes de predizer o comportamento termodinâmico do sistema foram feitas. O primeiro e mais utilizado modelo para representar o sistema nas condições de síntese da ureia foi o modelo apresentado por Frèjacques (1948). Neste modelo a fase líquida é descrita por uma única reação, isto é, não há formação de carbamato de amônio.

$$CO_{2_{(1)}} + 2NH_{3_{(1)}} \Leftrightarrow NH_2CONH_{2_{(1)}} + H_2O_{(1)}$$

$$\tag{4}$$

$$K_{1} = \frac{C_{NH_{2}CONH_{2_{(I)}}} \times C_{H_{2}O_{(I)}}}{(C_{NH_{3_{(I)}}})^{2} \times C_{CO_{2_{(I)}}}}$$
(5)

Onde:

K₁ – Constante de equilíbrio para a reação global de formação de ureia

 $C_{\mathit{NH}_2\mathit{CONH}_2}$ – Concentração molar do carbamato de amônio

 $C_{{\scriptscriptstyle H},{\scriptscriptstyle O}}$ - Concentração molar da água

 $C_{\scriptscriptstyle NH_2}$ - Concentração molar da amônia

 $C_{{\it CO}_2}$ - Concentração molar do dióxido de carbono

O modelo de Frèjacques (1948) é capaz de prever com certa acurácia conversões e outros indicadores de processo. Mas é termodinamicamente limitado uma vez que não é capaz de explicar o porquê de a conversão a ureia aumentar com a temperatura na faixa de 190 a 200 ° C enquanto que a reação representada pela Equação (4) é exotérmica.

Posteriormente Effremova e Leontieva em 1962 e Nilsen em 1969 propuseram mudanças no modelo de Frejàcques. Ivo Mavrovic trabalhou em métodos de correção dos valores de K₁ propostos por Frejàcques (BROUWER, 2009 a).

O modelo mais relevante foi o proposto por Lemkowitz et al. (1973) apresentado em 1972 na Sociedade de Fertilizantes de Londres. O modelo de Lemkowitz assume que a fase líquida

é composta de uma mistura ideal de carbamato de amônio, ureia, água e amônia e CO₂ não reagidos; e que a fase gasosa é composta de uma mistura ideal de amônia, CO₂ e água e que, por final, os valores de K₁ da reação são obtidos pelas correções propostas por Ivo Mavrovic.

$$2NH_{3_{(p)}} \Leftrightarrow 2NH_{3_{(1)}} \tag{6}$$

$$CO_{2_{(g)}} \Leftrightarrow CO_{2_{(l)}}$$
 (7)

$$H_2O_{_{(g)}} \Leftrightarrow H_2O_{_{(l)}}$$
 (8)

$$CO_{2_{(1)}} + 2NH_{3_{(1)}} \Leftrightarrow NH_2COONH_{4_{(1)}}$$
 (9)

$$NH_2COONH_{4_{(I)}} \Leftrightarrow NH_2CONH_{2_{(I)}} + H_2O_{(I)}$$
 (10)

Para fins de cálculo é usual combinar as reações representadas pelas Equações 6, 7 e 10 e obter-se a reação representada na Equação (4), a mesma do modelo de Frèjacques (1948). Porém, há algumas diferenças fundamentais entre os modelos, são elas:

- A chamada "mistura reacional" é composta unicamente de NH₃, CO₂ e H₂O;
- CO₂ ou NH₃ livres são a quantidade de CO₂ ou NH₃ presentes na fase líquida, mas não na forma de carbamato, ureia ou mesmo biureto;
 - A presença de CO₂ e NH₃ gasosos.

O modelo de Lemkowitz et al. (1973) pode ser visualizado na Figura 9. E é capaz de explicar a questão não esclarecida pelo modelo de Frejàcques sobre o fato de a conversão a ureia aumentar com a temperatura na faixa de 190 a 200 ° C mesmo tendo em vista que a reação representada pela Equação (4) é exotérmica. Lemkowitz et al. (1973) afirma que nesta faixa específica de temperatura a reação (1) está acentuadamente deslocada para a direita, no sentido de formação de produtos, assim, a conversão global é determinada unicamente pela reação (2). Como a reação (2) é endotérmica, um pequeno aumento de temperatura provoca um aumento na conversão.

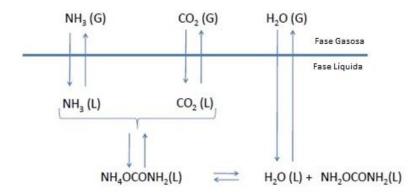


Figura 9 – Esquema da representação termodinâmica proposta por Lemkowitz. Adaptado de (BROUWER, 2009 a)

Quando se considera o carbamato de amônio na modelagem do sistema, tem-se um componente iônico entre outros moleculares. Dado o número de espécies presente num sistema NH₃-CO₂-H₂O no equilíbrio físico e químico em condições que incluem espécies iônicas, pode-se ter uma grande gama de reações possíveis. Isso torna mais complexa a aproximação química e matemática do sistema do que apenas com espécies moleculares. E foi apenas na década de 1970 que a termodinâmica desenvolveu equações capazes de predizer o comportamento de sistema eletrolíticos, com os modelos de Debye-Huckel, Pitzer, O'Connel entre outros (RAMASAMY, 1988).

Baranski & Fulinsiki (1975) criticaram o modelo de Lemkowitz. Os autores afirmaram que seria necessário corrigir os valores das constantes de equilíbrio levando em consideração o efeito da alta pressão. Concluíram que o modelo de Frejàcques foi originalmente desenvolvido em condições isobáricas. E ainda que o cálculo da constante de equilíbrio deveria levar em conta não só variações com a temperatura, mas também com a pressão, uma vez que Lemkovitz sugere que a ureia pode ser formada em condições supercríticas devido às altas pressões do processo.

Quando Frejàcques propôs seu modelo ainda não era possível analisar composições das fases líquida e gasosa separadamente. E assim era apropriado se considerar as duas fases como uma só. Apesar de o modelo de Frejàcques ser simples a ponto de não ser possível prever a formação de carbamato de amônio ou de distinguir entre as fases líquida e gasosa, ainda é utilizado por fazer referência a medidas diretas do processo (BARANSKI & FULINSKI, 1975).

Então em 1976, Lemkowitz e Van den Berg publicaram um trabalho onde os autores mostraram um processo com duas ou mais etapas envolvendo o carbamato de amônio como produto intermediário.

Assim, à partir dos estudos de Frejàcques e Lemkowitz, uma sequência de trabalhos foi desenvolvida à respeito de qual seria a maneira mais adequada para se representar o sistema

termodinamicamente e qual tipo de equacionamento para previsão do equilíbrio de fases e equilíbrio cinético o representaria melhor.

Kawasumi (1951, 1953, 1954) estudou a relação entre a pressão de equilíbrio do sistema e a composição das fases gasosa e líquida nestas condições. O autor desenvolveu um modelo químico e termodinâmico postulando reações para a formação da ureia e várias simplificações para a não idealidade do sistema.

Inoue et al. (1972 a, 1972 b) propuseram uma equação para cálculo da conversão de equilíbrio expressa em relação a NH₃/CO₂, H₂O/CO₂ e temperatura.

Claudel et al. (1986) em seus estudos consideraram a formação de carbamato de amônio. O cálculo do equilíbrio foi feito através da minimização da energia livre de Gibbs.

Bernardis et al. (1989) desenvolveram modelos teóricos incluindo espécies iônicas e descreveram a não idealidade do sistema utilizando um modelo UNIQUAC modificado.

Isla et al. (1993) trabalharam com o método UNIQUAC para prever o comportamento termodinâmico do sistema NH₃-CO₂-H₂O-ureia.

Piotrowski et al. (1998) propuseram um modelo para cálculo do equilíbrio líquido-vapor baseado em dados experimentais empregando para isso um modelo de atividade. Posteriormente, Piotrowski et al. (2003) com dados obtidos de Piotrowski (1982) através de redes neurais modelaram o mesmo equilíbrio de fases.

Babkina & Kuznetsov (2010) estudaram diagramas de fase para os sistemas binários água-biureto, água-ureia e ureia-biureto. Os dados obtidos foram utilizados como base para o estudo do sistema ternário ureia-água-biureto no trabalho de Voskov et al. (2012).

Brouwer (2009 a) discute o diagrama de fases, a termodinâmica, o equilíbrio químico e o equilíbrio de fases do sistema com vistas aos parâmetros de projeto para o processo de produção de ureia, tais como a pressão de operação, a relação H/C e N/C na alimentação.

A reação da ureia é um processo de modelagem complicado por ser condicionado ao equilíbrio químico, entálpico e equilíbrio de fases. Não é suficiente simplesmente considerar o equilíbrio químico e entálpico das reações de formação de carbamato e ureia porque o equilíbrio de fases influencia fortemente na formação de carbamato (SHEN, 2009 a).

Shen (2009 b, 2009 c) conclui que uma análise teórica multidisciplinar se faz necessária para representar satisfatoriamente a síntese de ureia.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos trabalhos sobre Modelos Termodinâmicos e Equilíbrio de Fases do processo de produção de ureia e suas contribuições para a área.

Tabela 7 - Resumo dos principais trabalhos sobre modelos termodinâmicos e equilíbrio de fases.				
Ano	Autores	res Contribuição		
		Proposta do primeiro e mais utilizado modelo de equilíbrio		
1948	FRÈJACQUES	químico e termodinâmico. Não considera a formação de		
		carbamato de amônio.		
1951				
1953	KAWASUMI	Estudo da pressão de equilíbrio e da composição das fases		
1954	_	líquida e gasosa.		
1972 a	INOLIT et el	Proposta de equações para o cálculo da conversão de		
1972 b	INOUE, et al.	equilíbrio em função das razões N/C e H/C e da temperatura.		
4070	LEAUCONITO A LA	Considera a formação de carbamato de amônio e apresenta o		
1973	LEMKOWITS, et al.	conceito de mistura reacional.		
4075	BARANSKI &	Discussão toánico à reconsite de mandele de Lambernite		
1975	FULINSKI	Discussão teórica à respeito do modelo de Lemkowits.		
1076	LEMKOWITZ & VAN	Detalhamento sobre a formação do carbamato de amônio na		
1976	DEN BERG	síntese de ureia.		
1982	PIOTROWSKI	Estudo experimental do equilíbrio líquido-vapor (ELV).		
1986	CLAUDEL, et al.	Cálculo de equilíbrio de fases do sistema através da		
1900	OLAUDEL, et al.	minimização da energia livre de Gibbs.		
1989	BERNARDIS, et al.	Consideraram espécies iônicas nas reações de formação de		
1909	BERNARDIS, et al.	carbamato e ureia, utilizam UNIQUAC modificado.		
1993	ISI A et al	Estudo do comportamento termodinâmico do sistema NH ₃ -		
1995	ISLA, et al.	CO ₂ -H ₂ O-ureia com o modelo UNIQUAC.		
1998	PIOTROWSKI, et al.	Estudo do ELV através de um modelo de atividade.		
2003	PIOTROWSKI, et al.	Modelagem do ELV através de redes neurais.		
0040	BABKINA &	Estudo do diagrama de fases para os sistemas binários água-		
2010	KUZNETSOV	biureto, água-ureia e ureia-biureto.		
2012	VOSKOV, et al.	Estudo do sistema ternário ureia-água-biureto.		

2.5 Equilíbrio Químico e Modelos Cinéticos

Nos trabalhos de Matignon & Frejàcques (1920, 1921, 1922) os autores estudaram a pressão e a temperatura de equilíbrio e a ação de possíveis catalisadores como ThO2, Al2O3, Caulim e Ca₂SO₄. Não foram observados efeitos significativos na velocidade da reação.

Krase & Gaddy (1922) estudaram a formação de ureia e apresentaram discussões teóricas à respeito da cinética da reação.

Faurholt (1925) fez um estudo discutindo velocidade das reações, constantes de ionização, hidrólise dos carbamatos presentes, cinética, equilíbrio e velocidade de decomposição.

O equilíbrio químico foi estudado mais detalhadamente por Frèjacques (1948) na faixa de temperatura de 130 a 210 °C com excesso de água. Com estes dados, Frejàcques propôs um ábaco que calcula a taxa de conversão de CO₂ em ureia.

Shaw & Bordeaux (1955) estudaram a decomposição da ureia em meio aquoso ácido em diferentes concentrações e, admitindo uma decomposição de primeira ordem em relação a ureia, determinaram constantes cinéticas e energias de ativação para a formação do cianeto de amônio na faixa de 90 °C a 100 °C.

Redeman (1958) estudou a influência da temperatura, do tempo de residência e da pressão de amônia na reação de formação do biureto. Os experimentos foram realizados com ureia pura fundida e não são apresentados dados claros de parâmetros cinéticos.

Shen (1959) determinou constantes cinéticas para a formação do biureto nas condições de temperatura e pressão do processo de produção de ureia. Os dados utilizados em sua pesquisa foram os dados obtidos por Redeman (1958).

Blasiak et al. (1963), Baranski (1963, 1964) e Baranski et al. (1965) estudaram extensivamente a cinética de formação e decomposição da ureia, obtendo parâmetros de Arrhenius para a reação global.

Kasenbrood et al. (1963) trabalharam de maneira a determinar a taxa de formação de biureto. Os autores apresentaram dados de parâmetros cinéticos de acordo com variações de concentração de ureia e biureto em solução e variações de pressão de amônia, assim como variações cinéticas quando do uso de soluções básicas ou ácidas no meio reacional. Os autores ainda apresentam dados de constante de equilíbrio para a reação em questão de acordo com variações de temperatura de 120 a 160 °C. Os experimentos foram conduzidos com ureia pura fundida.

Otsuka & Kanai (1965) da Toyo Katsu Industries, estudaram a reação de formação de ureia, a partir de amônia e biureto. Os autores apresentaram dados cinéticos e de equilíbrio a 140 °C e 160 °C numa faixa de pressão de 20 a 93 atm.

Mancilescu (1967) apresentou um mecanismo para a reação de síntese de ureia, bem como os fatores que influenciam a formação de carbamato de amônio e a decomposição em ureia e água.

Kucherryavyi & Gorbushenkov (1969 a, 1969 b) obtiveram uma equação da constante de velocidade da reação de síntese de ureia em função do grau de equilíbrio da desidratação do carbamato de amônio em ureia e razão molar inicial da mistura. O estudo dos autores foi publicado também em Kucheryavyi & Al'shuler (1973).

Kuemmel at al. (1981) estudaram a desidratação do carbamato de amônio e publicaram valores de energia de ativação e fator de frequência.

Zolotajkin et al. (1986) propuseram uma equação cinética para a conversão a carbamato e outra para a conversão a ureia nas razões molares de 2-4 de NH₃-CO₂ e 0-1,2 de H₂O/CO₂.

Claudel & Boulani (1988) estudaram a cinética de formação e decomposição do carbamato de amônio gasoso. Os autores propuseram um modelo cinético gás-sólido onde o crescimento do cristal é o fator determinante da velocidade da reação. Propuseram ainda que a formação do carbamato de amônio tem como intermediário o ácido carbâmico, mas não apresentaram nenhuma evidência direta da existência deste no meio.

Brousse et al. (1991) estudaram a formação do carbamato de amônio sólido à partir de CO₂ e NH₃ gasosos. Devido à heterogeneidade do sistema, concluíram que a transferência de massa é um passo importante a ser considerado e de grande influência na cinética química.

Ramachadran et al. (1998) trabalharam com a dissociação de carbamato de amônio sólido a amônia e dióxido de carbono gasosos. Os autores propuseram 3 mecanismos reacionais, mas não determinaram a constante cinética para nenhum caso. A decomposição do carbamato de amônio neste estudo envolveu a formação de ácido carbâmico.

Wang et al. (2011) estudaram a reação de formação do carbamato de amônio e outras espécies formadas por NH₃ e CO₂ na faixa de temperatura de 15 a 45°C. Os autores propuseram mecanismos de reação e determinaram constantes de equilíbrio.

Brack et al. (2014) estudaram a decomposição da ureia e apresentaram composições do produto em termos de biureto, ácido cianúrico, triureto, amelina e melamina. A reação direta de ureia a biureto e amônia é tomada com etapas intermediárias e são apresentados dados cinéticos para cada etapa.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos principais trabalhos desenvolvidos sobre equilíbrio químico e modelos cinéticos.

Tabela 8 - Resumo dos principais trabalhos sobre equilíbrio químico e modelos cinéticos. Continua. Ano Contribuição **Autores** 1920 **MATIGNON &** Estudos sobre a pressão e temperatura de equilíbrio, além da 1921 **FREJÀCQUES** influência de possíveis catalisadores. 1922 Discussões teóricas à respeito da cinética da reação global de 1922 **KRASE & GADDY** formação de ureia. Discussões sobre constantes de ionização, hidrólise e equilíbrio **FAURHOLT** 1925 químico. Estudo detalhado do Equilíbrio Químico com a proposta de um **FRÈJACQUES** 1948 ábaco que calcula a taxa de conversão de CO2 em ureia.

Tabel Ano	a 8 – Resumo dos princi Autores	pais trabalhos sobre equilíbrio químico e modelos cinéticos. Continuação. Contribuição
4055	SHAW &	Determinação de constantes cinéticas e energias de ativação para a
1955	BORDEAUX	decomposição de ureia em cianeto de amônio.
1059	DEDEMAN et al	Estudo da influência da temperatura, do tempo de residência e da
1958	REDEMAN, et al.	pressão de amônia na formação de biureto.
1959	SHEN	Determinação de constantes cinéticas para a formação do biureto
1939	SHEN	nas condições de operação do processo de produção de ureia.
1963	BLASIAK, et al.	
1965	BEAGIAIX, et al.	Estudo sobre a reação global de formação e decomposição de
1963	BARANSKI	ureia, com a obtenção de dados cinéticos.
1964	DAINANON	
1963	KASENBROOD, et	Determinação de parâmetros cinéticos para a formação de biureto.
	al.	
1965	OTSUKA & KANAI	Estudo do equilíbrio da reação de formação de biureto à partir de
		ureia, com obtenção de parâmetros de equilíbrio químico e cinético.
1967	MANCILESCU	Proposta de um mecanismo para a formação de ureia, incluindo a
1000	1(1011555)(A) (1(1	formação de carbamato de amônio.
1969 a	KUCHERRYAVYI	
1969 b	&	Equação para cálculo da constante de velocidade da reação de
4070	GORBUSHENKOV	síntese de ureia em função de parâmetros de processo.
1973	KUCHERYAVYI & AL'SHULER	
	ALSHOLEK	Obtenção de valores de energia de ativação e fator de frequência
1981	KUEMMEL, et al.	para a desidratação do carbamato de amônio a ureia.
	ZOLOTAJKIN, et	Proposta de uma equação cinética para a reação de formação de
1986	al.	carbamato e de ureia.
	aı.	
1000	CLAUDEL &	Estudo sobre a cinética da formação e decomposição do carbamato
1988	BOULANI	de amônio gasoso, com a proposta de um modelo cinético gás- sólido.
1991	PPOLICEE of al	Estudo sobre a formação do carbamato de amônio sólido à partir
1991	BROUSSE, et al.	de CO ₂ e NH ₃ gasosos, destacando que pode haver significativa influência do fenômeno de transferência de massa.
	RAMACHANDRAN,	
1998	et al.	
	et al.	CO ₂ gasosos.
2011	WANG, et al.	Estudo sobre a formação de CA a partir de NH3 e CO2, com propostas de mecanismos de reação e determinação de
2011	WAING, Et al.	constantes de equilíbrio.
		Estudo sobre a decomposição da ureia em biureto e outros
2014	BRACK, et al.	produtos, levando em consideração etapas intermediárias.
		produtos, tevando em consideração etapas intermedianas.

2.6 Propriedades Físicas

A maior parte dos dados de propriedades físico-químicas dos componentes constituintes do sistema encontra-se disponível em condições muito específicas ou de equilíbrio físico e químico. Isso acontece porque temperatura e pressão de operação do processo de Síntese de ureia são bastante severas e trazem mudanças significativas nas propriedades da mistura reacional.

Os componentes constituintes do sistema podem ser classificados em 3 grupos: os leves, os de peso-médio e os pesados. Amônia e dióxido de carbono são componentes leves que quando puros encontram-se líquidos somente em pressões elevadas e/ou temperaturas muito baixas. Água é o componente de peso-médio que no processo de produção de ureia ocorre tanto na fase líquida quanto gasosa. Já o carbamato de amônio, a ureia e o biureto são os componentes pesados e somente em condições de pressão muito baixa ou temperaturas elevadas encontram-se na fase gasosa.

De acordo com a reação 1, amônia e dióxido de carbono reagem formando carbamato de amônio. A pressão de dissociação do carbamato de amônio permanece baixa, mesmo em altas temperaturas. Isto acontece porque a produção de um componente pesado se deu a partir de dois componentes leves e a pressão da mistura será então menor que a pressão dos componentes puros. Desta maneira, o carbamato de amônio encontra-se em fase líquida enquanto NH₃ e CO₂ estão em condição supercrítica. Conforme pode ser observado na Figura 10, em temperaturas superiores a 31°C e pressões superiores a 74 bar, o CO₂ encontra-se na condição de fluido supercrítico. Já a amônia tem seu ponto crítico na pressão de 113 bar e temperatura igual a 132,4°C.

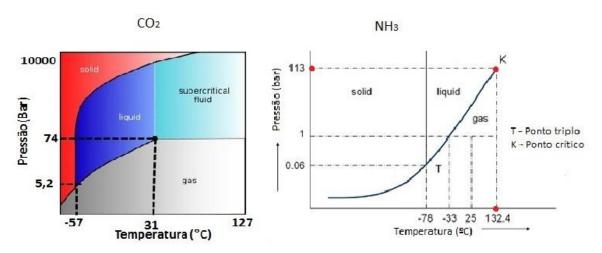


Figura 10 - Diagramas de fases para o dióxido de carbono e para a amônia.

Desta maneira pode-se dizer que ao longo de toda a Seção de Síntese, NH₃ e CO₂ encontram-se em condições supercríticas e, de acordo com a composição da mistura podem um formar azeótropo de máximo. A formação deste azeótropo está representada na Figura 11, no ponto de composição X_{AZ} e temperatura T_{AZ}.

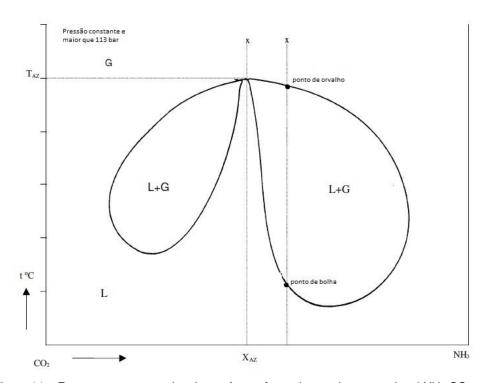


Figura 11 – Esquema representativo do azeótropo formado na mistura reacional NH₃-CO₂.

A presença de água quebra este azeótropo, porém torna o ambiente reacional bastante corrosivo, uma vez que CO₂ e água formam ácido carbônico. Assim, o desenvolvimento de materiais especiais, capazes de suportar as condições do meio reacional, é alvo de estudo das licenciadoras das tecnologias correntes para produção de ureia.

Mesmo frente às dificuldades laboratoriais para se determinar com precisão dados de propriedades físicas dos componentes nas condições operacionais, foram encontrados trabalhos que tratam deste tema de estudo. Pode-se citar o trabalho de Clarck & Hetherington (1927), que estudaram o calor de formação do carbamato de amônio em uma faixa de 7 a 42 atm.

Janecke (1930) estudou a pressão de dissociação do carbamato de amônio, que é a pressão em uma temperatura específica na qual amônia e dióxido de carbono estão em equilíbrio com a fase condensada de carbamato de amônio. Egan et al. (1946) apresentaram um trabalho similar alguns anos depois.

Clarck et al. (1933) estudou a composição de equilíbrio do sistema carbamato de amônioureia-água. Haworth & Mann (1943) reportaram experimentos para determinação de propriedades físico-químicas e estruturas moleculares de ureia, biureto e triureto, com foco na produção de biureto.

Bennet et al. (1953) estudaram o sistema NH₃-CO₂-carbamato de amônio com vistas ao equilíbrio de dissociação térmica. Assim como Janjic (1964), alguns anos depois.

Joncich et al. (1967) estudaram as propriedades termodinâmicas do carbamato de amônio levando em consideração um equilíbrio heterogêneo. Foram avaliados parâmetros de energia livre de Gibbs e variação entálpica na faixa de 30 a 50°C e pressão atmosférica.

Adams & Small (1973), por sua vez, estudaram a estrutura cristalina do carbamato de amônio.

Kabo et al. (1995) determinaram a capacidade calorífica e a energia livre de Gibbs da ureia em função da temperatura.

Dykyj et al. (2000) apresentaram dados para cálculo de pressão de vapor com a utilização da equação de Antoine para a transformação sólido-gás do biureto.

Dados de equilíbrio de fases na conversão de equilíbrio do sistema podem ser obtidos nos trabalhos citados no item sobre termodinâmica e equilíbrio de fases.

Aspen Tech (2008) fez uma compilação dos dados do sistema em questão e através da ferramenta DATA-FIT obteve correlações capazes de predizer o comportamento dos componentes nas condições de operação do processo de produção de ureia. Exceção para isso é o componente biureto, que, ao menos na literatura aberta, apresenta grande escassez de parâmetros químicos e físicos nas condições de operação da síntese de ureia.

A Tabela 9 traz um resumo dos principais trabalhos desenvolvidos à respeito das propriedades físicas dos componentes envolvidos na síntese de ureia.

Tabela 9 - Resumo dos principais trabalhos sobre propriedades físicas dos componentes envolvidos no processo. Continua.

Ano	Autores	Contribuição	
1007	CLARCK &	Estudaram o calor de formação do carbamato de amônio em uma	
1927	HETHERINGTON	faixa de 7 a 42 atm	
1930	JANECKE	Catuda cabra a pracasa da discaciosão da carbameta da amânia	
1946	EGAN, et al.	Estudo sobre a pressão de dissociação do carbamato de amônio.	
1933 CLARCK, et al.		Estudo sobre a composição de equilíbrio do sistema carbamato	
1933	CLARCK, et al.	de amônio-ureia-água	
1943	HAWORTH &	Determinação de propriedades físico-químicas e estruturas	
1943	MANN	moleculares de ureia, biureto e triureto	
1953	BENNET, et al.	Estudaram o sistema NH ₃ -CO ₂ -CA com vistas ao equilíbrio de	
1964	JANJIC	dissociação térmica	

Tabela 9 - Resumo dos principais trabalhos sobre propriedades físicas dos componentes envolvidos no

processo. Continuação.

Ano	Autores	Contribuição
1067	JONCICH, et	Estudaram propriedades do CA levando em
1967	al.	consideração equilíbrio heterogêneo.
1973	ADAMS &	Estudaram a estrutura cristalina do carbamato de
1973	SMALL	amônio.
1995	KABO, et al.	Determinação da capacidade calorífica e da energia
1995	RADO, et al.	livre de Gibbs da ureia em função da temperatura.
		Apresentaram parâmetros para cálculo da pressão de
2000	DVKV L et el	vapor pela equação de Antoine para a transformação
2000	DYKYJ, et al.	sólido-gás do biureto.
	(ASPEN	Compilação de dados físico-químicos para o
2008	TECH.)	carbamato de amônio e para a ureia.

2.7 Aperfeiçoamento do Processo

A ureia tem apresentado problemas complexos para o desenvolvimento da tecnologia de sua produção. A reação entre a amônia e o dióxido de carbono deve ocorrer à elevada temperatura e pressão, a mistura de reação é altamente corrosiva; a reação não se completa numa única etapa e o produto decompõe-se à temperaturas baixas (ABENSUR, 1996).

O desenvolvimento das tecnologias industriais para produção de ureia é reportado por Lohs (1978).

Durante as décadas de 1950 e 1960 os processos de reciclo total e stripping competiram no mercado. O primeiro destacando a confiabilidade em um processo já consolidado e o segundo destacando a vantagem da eliminação dos estágios de descompressão, necessários no processo de reciclo total, reduzindo assim a necessidade de recompressão dos reagentes não convertidos na síntese.

Com a expiração da patente do processo da Stamicarbon de Stripping por CO₂, a diferenciação entre as tecnologias acima citadas ficou mais difícil, pois os processos começaram a incorporar vantagens um do outro (CEKINSKI, 1990).

Os esforços iniciais no aperfeiçoamento do processo concentraram-se na otimização do uso das matérias-primas, posteriormente o foco dos estudos foi direcionado na redução do consumo energético.

De uma forma ou de outra, a maioria dos esforços associados ao desenvolvimento de tecnologia de produção de ureia tem por objetivo melhorar a eficiência na utilização da energia, minimizar as perdas do produto por deterioração e manuseio através de técnicas de

granulação, recobrimento e condicionamento e atender às limitações cada vez mais restritivas em termos de controle de emissão de poluentes líquidos e gasosos (CEKINSKI, 1990).

2.8 Formação de biureto

Três reações laterais são de importância especial para o processo de produção de ureia: a hidrólise da ureia, a formação de biureto e a formação de ácido isociânico. Estas três reações têm em comum a decomposição da ureia.

A hidrólise da ureia é a reação reversa à formação desta. Enquanto no reator a reação de formação de ureia se aproxima do equilíbrio, nas seções de baixa pressão da planta a hidrólise tem preferência devido às baixas concentrações de NH₃ e CO₂. A extensão desta reação é determinada pela temperatura e cinética química. Esta reação é favorecida por altas temperaturas e longos tempos de residência (MEESEN & PETERSEN, 1996).

A formação de ácido isociânico, por sua vez, é favorecida por baixas concentrações de amônia. Esta reação é de extrema relevância principalmente na seção de evaporação da planta. Nesta seção, as baixas pressões utilizadas resultam em transferência de NH₃ e HNCO para a fase gás, diminuindo consequentemente a concentração destes componentes na fase líquida. Este fator, em conjunto com as temperaturas relativamente altas utilizadas na evaporação, favorecem a formação de ácido isociânico. A extensão desta reação também é determinada pela cinética e pelo tempo de residência (ELKANZI, 1991).

$$\label{eq:continuous} \text{Hidrólise da ureia} \qquad CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow NH_2COONH_4 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \qquad \qquad \text{(11)}$$

Formação de ácido
$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_4NCO \rightarrow NH_3 + HNCO \eqno(12)$$
 isociânico

Formação de biureto
$$2CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_2CONHCONH_2 + NH_3$$
 (3)

A reação de formação de biureto se aproxima do equilíbrio no reator de ureia (DURISH, et al., 1980), (INOUE, et al., 1972 a). Um estudo que trata das constantes de equilíbrio desta reação nas condições de operação do reator de ureia da Mitsui foi apresentado por Otsuka & Kanai (1965).

A formação de biureto é fortemente influenciada por altas temperaturas e elevado tempo de residência. Assim, a redução da formação de biureto pode ser minimizada reduzindo-se o tempo de residência ou restringindo-se a temperatura nos equipamentos que apresentam condições favoráveis à formação deste subproduto.

Outro fator relevante a ser considerado é a relação NH₃/CO₂ na alimentação dos equipamentos. Quando observada a reação representada pela equação reação (3), percebese que se mantendo um excesso de amônia no processo o equilíbrio é deslocado no sentido da ureia, o que também contribui para a minimização da formação deste subproduto (MEESSEN, 2014).

Um dos estudos para o aperfeiçoamento da produção de ureia é a diminuição do teor de biureto no produto final. Com esta finalidade, pode-se citar o trabalho de Huning (1994), de grande relevância para o presente estudo. Neste trabalho, o autor analisa a influência da capacidade e da temperatura nos estágios de evaporação da mesma unidade produtora que aqui será estudada.

2.9 Critérios de Projeto do Processo

Os principais critérios de projeto do processo de produção de ureia são pressão, temperatura, razão H₂O/ureia e razão NH₃/CO₂ na alimentação da unidade e na saída dos equipamentos.

A pressão de operação do reator de ureia é considerada como a pressão da seção de síntese. Quanto mais alta a pressão, mais alta é a temperatura no reator, mais rápida é a velocidade da reação e as altas taxas de conversão levam a um volume menor para o reator.

De todo modo, no processo de Stripping, pressões altas influenciam negativamente a eficiência do Esgotador de Alta Pressão. Para tentar minimizar este efeito negativo, vapor a alta pressão se faz necessário. Isto leva a operação a temperaturas mais altas e pode acarretar em processos corrosivos severos.

Ainda assim as plantas de ureia que operam com processo de Stripping operam em pressões altas, em torno de 140 a 170 bar e as plantas convencionais operam de 200 a 240 bar.

As plantas de Stripping podem ainda ser distinguidas entre as que utilizam CO₂ e as que utilizam NH₃ como *agente de esgotamento*. Esgotadores que operam com CO₂ apresentam eficiência em torno de 80% enquanto que nos Esgotadores que operam com NH₃ a eficiência fica em torno de 50-60%. A razão N/C na saída de um Esgotador de CO₂ é baixa quando comparada com um Esgotador de NH₃. Por isso uma seção de recirculação à média pressão é necessária no processo de Stripping por NH₃ enquanto que em um Esgotador por CO₂ a linha líquida pode ser processada diretamente numa seção de recirculação de baixa pressão.

Altas relações de H₂O/CO₂ na síntese influenciam negativamente as taxas de conversão no reator. Assim, o reciclo da solução de carbamato deve apresentar baixíssimos teores de água. A pressão escolhida para a operação da seção de recirculação é determinada pela

disponibilidade de vapor e condensado na função de utilidade térmica na planta (BROUWER, 2009 b).

A melhor razão NH₃/CO₂ na alimentação do reator é normalmente determinada por um diagrama de fases NH₃-CO₂-ureia/água. A razão ótima é determinada com base no estudo da curva isobárica do diagrama, de modo que se tenha um máximo de conversão de CO₂ a ureia.

O processo de esgotamento da STAC opera com uma razão N/C ao redor de 3,0 na pressão de 140-145 bar. A conversão de CO₂ e a conversão de NH₃ são igualitariamente importantes no processo. A conversão de NH₃ precisa ser elevada o suficiente para que na saída na linha líquida do Esgotador apenas o processamento pela seção de baixa pressão se faça necessário para adequar o reciclo às condições de recirculação na síntese.

O processo de Stripping por NH₃ da SNAM opera com pressões por volta de 150-155 bar, razão N/C ao redor de 3,3-3,6 e a eficiência do processo de esgotamento é inferior ao obtido pelo processo STAC. Assim, uma seção de média pressão se faz necessária para processar quantidades relativamente grandes de amônia e carbamato no reciclo.

Em plantas convencionais onde não há Esgotador, as pressões de operação ficam em torno de 190-200 bar e a razão N/C na alimentação em torno de 3,6-4,0 (KAASENBROOD, 1968).

A revisão bibliográfica aqui apresentada descreve os principais trabalhos na área. Podese inferir que apesar de a produção industrial de ureia ter se dado há quase um século, poucos trabalhos sobre o assunto existem na literatura aberta.

Quando se trata de trabalhos com modelagem e/ou simulação da unidade de produção de ureia, os registros têm início em 1973. E, desde então, nestes 42 anos, apenas 10 trabalhos foram encontrados na literatura disponível pelos acessos Science Direct, Web of Science e Scifinder.

Uma das principais dificuldades para simulações da unidade produtora de ureia é a obtenção de dados físico-químicos nas condições de operação do processo, em especial para o biureto.

Quando se traça uma linha cronológica com os trabalhos publicados sobre equilíbrio químico e modelos cinéticos, modelos termodinâmicos e equilíbrio de fases e propriedades físicas dos componentes envolvidos no processo, como pode ser visto na Figura 12, percebese que o maior desenvolvimento do tema se deu no período das décadas de 1950 a 1970.

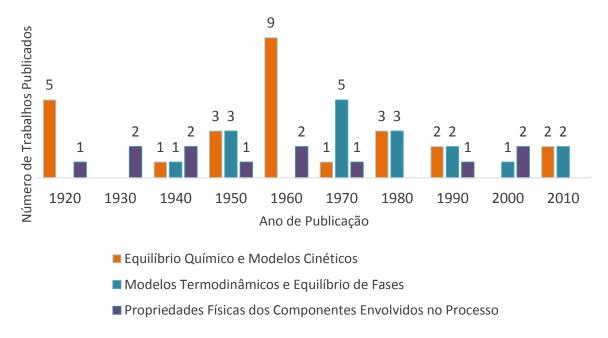


Figura 12 Estudos publicados sobre propriedades e modelos representativos do sistema

A cinética representativa da formação de ureia ainda é alvo de discussões teóricas. Há alguns pesquisadores que trabalham com a hipótese de modelo eletrolítico, enquanto outros trabalham com modelos moleculares. Há também muitas considerações à respeito da fase reacional de cada reagente. Assim, muitas equações cinéticas com diferentes considerações químicas e termodinâmicas já foram propostas.

Os trabalhos de maior relevância para o meio continuam sendo os estudos levantados por Frèjacques (1948) e Lemkowitz (1975). À partir destes, outras pesquisas foram realizadas para levantamento de dados físico-químicos e modelos termodinâmicos para representar o sistema reacional.

A formação de biureto vem sendo discutida no meio acadêmico desde a década de 1950. Os trabalhos desenvolvidos entre 1955 e 1965 continuam sendo referenciais em pesquisas mais recentes sobre o mesmo tema, ainda que estes sejam escassos.

Considerando-se os estudos de modelagem e simulação que tratam da seção de síntese como um todo tem-se apenas quatro trabalhos, são eles: Dente et al. (1988), Agarwall et al. (2002), Hamidipour et al. (2005) e Zhang et al. (2005). Destes, apenas o trabalho de Hamidipour et al. (2005) considera a formação de biureto ao longo da seção de síntese. Neste estudo, como já descrito anteriormente, os autores propõem um ajuste de parâmetros termodinâmicos e fazem variações operacionais apenas no condensador de carbamato para avaliar quais parâmetros podem influenciar a formação de biureto.

Contudo, não foram encontrados trabalhos na literatura aberta que fizessem alusão à modelagem e simulação da Seção de Síntese de uma unidade produtora de ureia da qual

fizesse parte um Pool Condenser e que ainda se levasse em consideração a formação de biureto.

A tecnologia de produção de ureia com a utilização de um Pool Condenser é relativamente nova. A licenciadora Stamicarbon comercializa esta tecnologia para projeto e implantação de novas unidades fabris desde o ano de 1994. Das 237 unidades projetadas por esta licenciadora, 24 delas utilizam a tecnologia de um Pool Condenser. Porém, vale ressaltar que o primeiro Pool Condenser instalado numa fábrica já operante foi realizado em 2006 na FAFEN-PR.

Pode-se dizer que a tecnologia de produção de ureia é um processo já maduro e estabelecido no mercado. Entretanto, os estudos mais específicos para o desenvolvimento do processo não encontram-se como literatura aberta, mas sim restritos às licenciadoras do processo.

3. METODOLOGIA

A simulação da seção de síntese de uma unidade de produção de ureia operante pelo processo de Stripping por CO₂ da Stamicarbon será realizada com o auxílio do software Aspen Plus® e inicialmente serão assumidas as seguintes hipóteses:

- ✓ O modelo será desenvolvido no estado estacionário:
- ✓ Serão consideradas três reações: formação de carbamato, formação de ureia e formação de biureto;
- ✓ Biureto será produzido no Pool Condenser, no Reator e no Esgotador;
- ✓ Serão alimentados como gases inertes: H₂, O₂, N₂;
- ✓ A produção de ureia se dá somente na fase líquida;
- ✓ Não será levada em conta a perda de carga nos equipamentos.

Para predizer o comportamento termodinâmico será utilizado o modelo SR-POLAR conforme em Rasheed (2011).

O reator de ureia será modelado e simulado como uma série de CSTRs adiabáticos, conforme proposto por Rasheed (2011), Hamidipour et al. (2005) e Isla et al. (1993).

Para as cinéticas das reações 1, 2 e 3 serão testados os modelos propostos por Abensur (1996), Rasheed (2011), Shaw & Bordeaux (1955), Redeman (1958) e Shen (1959).

No Esgotador serão consideradas as reações de decomposição do carbamato e de formação de biureto. No Scrubber será admitida unicamente a reação de equilíbrio de formação de carbamato.

Numa segunda etapa espera-se ajustar os modelos propostos para que atendam da maneira mais próxima possível as condições reais de operação destes equipamentos. Nesta etapa também será dada atenção especial à formação de biureto ao longo do processo.

Na última etapa, o modelo final proposto será validado com dados obtidos de uma planta industrial e serão identificados parâmetros de processo da seção de síntese que possam influenciar a minimização da formação de biureto.

3.1 A Simulação

A simulação da seção de síntese foi realizada no software Aspen Plus v8.0 e teve por intuito apresentar-se o mais próximo possível ao esquema de configuração de equipamentos e correntes de processo observado industrialmente.

Um esquema ilustrativo do fluxograma da seção de síntese aqui simulada pode ser visualizado na Figura 13.

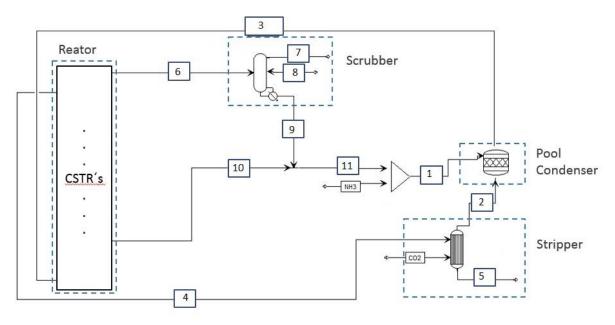


Figura 13 – Esquema do fluxograma da seção de síntese aqui simulada. (Fonte: o autor).

O CO₂ é alimentado no Esgotador em sentido ascendente e contracorrente à alimentação da solução proveniente do topo do reator, corrente 4. No casco do Esgotador é alimentado vapor saturado a alta pressão. O calor fornecido associado ao fluxo contrário de CO₂ decompõe o carbamato vindo do reator em NH₃ e CO₂. Assim na corrente líquida do fundo do Esgotador, corrente 5, tem-se uma solução rica em ureia, água, carbamato não decomposto e biureto. Na corrente gasosa, no topo do equipamento, corrente 2, tem-se NH₃, CO₂ e vapor de H₂O. A corrente 5 segue para a seção seguinte da planta para concentração do produto final. Já a corrente 2 segue para o Pool Condenser.

No Pool Condenser a corrente 2, vinda do Esgotador, e a corrente vinda do ejetor, corrente 1, são alimentadas para gerar aproximadamente 60% da ureia total produzida na seção de síntese. A corrente proveniente do ejetor é formada pela junção das correntes de NH₃ pura alimentada no sistema e da corrente líquida vinda da saída intermediária do reator, corrente 10, e do fundo do Scrubber, corrente 9. A corrente 9 é rica em carbamato e água. A corrente 10 tem vazão fixa, é rica em carbamato e água, e tem por objetivo renovar o O₂ presente no

reator a título de evitar corrosão. Condensado de baixa pressão é alimentado ao Pool Condenser para resfriamento da reação. A corrente de produto deste equipamento, corrente 3, é encaminhada ao primeiro CSTR da série.

Na série de CSTRs produz-se o restante da ureia total. Na saída do último reator CSTR há um separador especificado para dividir a corrente em duas. A linha líquida, corrente 4, é composta de ureia, carbamato, água, biureto e uma pequena parcela dos gases não reagidos. Esta corrente é alimentada ao Esgotador. A linha gasosa, corrente 6, é composta de NH₃, CO₂ e inertes e é direcionada ao Scrubber.

No Scrubber são alimentadas duas correntes: a corrente gasosa vinda do reator, corrente 6, e a corrente líquida com solução de carbamato vinda da seção de baixa pressão da planta, corrente 8. A corrente de solução de carbamato foi estimada segundo a rotação das bombas em linha. A composição desta é dada por análise de laboratório em termos de NH₃, CO₂, H₂O, ureia e biureto. Para a conversão dos dados de NH₃ e CO₂ em termos de carbamato de amônio foi admitido que 1% do CO₂ na solução estaria livre, conforme proposto por Brouwer (2009 b), o restante foi tomado como sendo carbamato de amônio e então a quantidade de amônia e carbamato foi estimada e as frações mássicas foram recalculadas. No casco do equipamento é alimentado condensado de média pressão para a remoção do calor liberado pela reação de formação do carbamato. Do Scrubber saem duas correntes: a corrente 7 é composta principalmente de inertes e segue para posterior seção de recuperação da planta. A corrente 9 é rica em carbamato e segue para posterior alimentação do Pool Condenser.

3.2 Modelo termodinâmico

O modelo escolhido para a representação termodinâmica do processo foi o modelo SR-POLAR, o mesmo utilizado por Rasheed (2011).

A equação de estado de Schwartzentruber-Renon, equação 13 é a base do modelo SR-POLAR e pode ser usada para predizer o comportamento de sistemas químicos não ideais com a mesma acurácia de modelos de atividade como, por exemplo, o modelo de Wilson. Esta equação de estado é uma extensão da equação de Redlich-Kwong-Soave e é recomendada para sistemas fortemente não ideais em altas temperaturas e pressões. Uma breve citação do conjunto de equações utilizado na descrição do modelo SR-POLAR pode ser visualizada nas equações 13 a 19. Maior detalhamento técnico pode ser encontrado em: (SOAVE, 1972), (SCHWARTZENTRUBER & RENON, 1989), (PENELOUX, et al., 1982), (ASPEN TECH., 2012).

$$P = \frac{RT}{V_m + c - b} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b)}$$
 (13)

$$a = \sum_{i} \sum_{j} x_{i} x_{j} \left(a_{i} a_{j} \right)^{0.5} \left[1 - k_{aij} - l_{ij} \left(x_{i} - x_{j} \right) \right]$$
(14)

$$b = \sum_{i} \sum_{i} x_{i} x_{j} \frac{b_{i} + b_{j}}{2} (1 - k_{bij})$$
(15)

$$c = \sum_{i} x_i c_i \tag{16}$$

$$a_{i} = f(T, T_{ci}, p_{ci}, \omega, q_{0i}, q_{1i}, q_{2i})$$
(17)

$$b_i = f(T_{ci}, p_{ci}) (18)$$

$$c_i = f(T, T_{ci}) \tag{19}$$

Onde:

P = Pressão de operação do sistema

R = Constante ideal dos gases

T = Temperatura de operação do sistema

Vm = Volume molar

 x_i ; x_i = Composição molar

 $k_{i\,;}k_{j\,;}\,l_{i\,;}l_{j}$ = Parâmetros de interação binária dependentes da temperatura

k_{aji} ; k_{bji} , l_{aji} ; l_{bji} = Parâmetros de interação binária independentes da temperatura

T_C= Temperatura crítica

P_C= Pressão crítica

w = Fator acêntrico

q_{0i}, q_{1i}, q_{2i}= Parâmetros polares para a equação de estado de Redlich-Kwong-UNIFAC

Os dados de componentes puros e parâmetros de interação binária dos componentes NH₃, CO₂, H₂O, ureia, carbamato de amônio, N₂, O₂ e H₂ constam no banco de dados do simulador. Os dados de componente puro para o biureto foram obtidos das bases de dados *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e *Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie* - Sociedade para Engenharia Química e Biotecnologia (DECHEMA). A pressão de vapor do biureto puro e os parâmetros de interação binária deste com os outros componentes, devido à escassez de informações na área, foram admitidos como sendo iguais aos da ureia.

3.3 Modelo cinético

Devido à ausência de dados operacionais suficientes para se obter equações cinéticas do sistema reacional em questão, fez-se necessária uma busca por equações cinéticas na literatura.

3.3.1 Formação de Carbamato de Amônio e Ureia

Foram encontrados vários modelos cinéticos para a produção de carbamato de amônio e de ureia, como descrito no subitem 2.5. Porém, a maioria foi obtida em condições operacionais muito específicas, o que tornaria a simulação restritiva a determinadas condições de alimentação de NH₃/CO₂ e/ou H₂O/CO₂.

A Tabela 10 relaciona os trabalhos encontrados que propõem modelos cinéticos para a formação de carbamato de amônio e ureia. Nesta tabela estão relacionados tanto trabalhos de simulação e modelagem quanto trabalhos específicos para estudos cinéticos.

Tabela 10 – Trabalhos com equações cinéticas de formação de carbamato de amônio e ureia. Continua. Título do Trabalho Autor e ano de publicação Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxide (KRASE & GADDY, 1922) Les Bases Théoriques de la Synthèse Industrielle de L'urée (FRÈJACQUES, 1948) Método de Projeto do Reator para Síntese de Ureia (INOUE, et al., 1973) Kinetic equation for urea synthesis Process (ZOLOTAJKIN, et al., 1986) Simulation Program for Urea Plants (DENTE, et al., 1988) A new model of gas-solid kinetics: The case of ammonium (CLAUDEL & BOULANI, 1988) carbamate formation and decomposition Cinetique Chimique non Lineaire: Le Cas de la Reaction de (BROUSSE, et al., 1991) Formation du Carbamate d'ammonium Gas-Liquid Reactor in the Synthesis of Urea (DENTE, et al., 1992) Simulation of an Urea Synthesis reactor - 2. Reactor Model (IRAZOQUI, et al., 1993) Modelagem Matemática do Reator de Síntese de Ureia (ABENSUR, 1996) Kinetics and mechanisms of the reversible dissociation of (RAMACHANDRAN, et al., ammonium carbamate: involvement of carbamic acid 1998) Modeling and Simulation of High-Pressure Urea Synthesis (ZHANG, et al., 2005) Loop (HAMIDIPOUR, et al., 2005) Modeling the Synthesis Section of an Industrial Urea Plant Kinetics of the Reversible Reaction of CO_{2(ag)} with (WANG, et al., 2011) Ammonia in Aqueous Solution Revamping Urea Synthesis Reactor using Aspen Plus (RASHEED, 2011)

Tabela 10 - Trabalhos com equações cinéticas de formação de carbamato de amônio e ureia. Continuação.	
A Dual Approach for Modelling and Optimization of	(ZENDEHBOUDI, et al.,
Industrial Urea Reactor: Smart Technique and Grey Box	,
Madal	2014)
Model	
Kinetic Modeling of Urea Decomposition Based on	
Systematic Thermogravimetric Analyses of Urea and its	(BRACK, et al., 2014)
Most Important By-Products	

Dessa maneira, os modelos cinéticos que poderiam corresponder adequadamente às condições da síntese de ureia e que poderiam ser utilizadas com variações de parâmetros de processo, ficaram restritas às equações que foram obtidos a partir de ajustes matemáticos de dados de reatores industriais em operação.

Os modelos cinéticos originais utilizados para predição da formação de carbamato de amônio e ureia podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11 - Equações testadas na simulação para a formação de carbamato de amônio e ureia.			
Formação de carbamato	Formação de ureia	Fonte	
$r_1 = 7,30 \times 10^{-5} C_{NH_3}^2 C_{CO_2}^1$	$r_1 = 0.1 \times C_{CARB}^1$	(ABENSUR, 1996)	
$c_1 = 1628 \exp\left(\frac{-62801997}{RT}\right) C_{NH_3}^{1,4} C_{CO_2}^{-0,4}$	$r_1 = 12000 \exp\left(\frac{-62801997}{RT}\right) C_{CARB}^{-0.92}$	(RASHEED, 2011)	

Os modelos apresentados por Abensur (1996) e Rasheed (2011) seguem o modelo Lei de Potência e foram obtidos de dados industriais.

Deste modo, foram feitas exaustivas tentativas para se ajustar os modelos citados na Tabela 11 de maneira que se adequassem aos parâmetros de produção. Um fino ajuste de parâmetros cinéticos através de análise de sensibilidade foi realizado variando-se os expoentes das concentrações de NH₃, CO₂ e carbamato de amônio de maneira a adequar a produção e a composição das correntes do reator.

Os modelos apresentados por Rasheed (2011) foram os que melhor descreveram o sistema. Ao final obteve-se as equações 20 e 21.

Formação de carbamato
$$r_1 = 1628 \exp\left(\frac{-62801997}{RT}\right) C_{NH_3}^{0,4} C_{CO_2}^{-0,11}$$
 (20)

Formação de ureia
$$r_2 = 12000 \exp\left(\frac{-62801997}{RT}\right) C_{CARB}^{0,39}$$
 (21)

Onde:

C – Concentração molar [kmol/m³]

r – Taxa cinética [kmol/m³s]

k - Constante cinética

k₀ - Fator pré-exponencial

Ea - Energia de Ativação [J/kmol]

T – Temperatura [K]

P - Pressão

R - Constante universal dos gases

Os valores fracionados presentes nos expoentes do modelo de Lei de Potência são indicativos de uma cinética não elementar (FOGLER, 2009).

As diferenças obtidas para os valores dos expoentes das concentrações podem ser justificadas pelo fato de que o trabalho apresentado por Rasheed (2011) não considerou a reação de formação de biureto. E ainda, apesar de se tratar de uma cinética originalmente ajustada para um reator em condições operacionais muito parecidas, podem haver diferenças entre a disposição e configuração dos pratos perfurados internos ao reator e isto pode afetar os parâmetros cinéticos.

3.3.2 Formação de Biureto

Após ajustar os parâmetros cinéticos para as reações de formação de carbamato e ureia, iniciou-se o mesmo procedimento para o ajuste das reações cinéticas para a formação de biureto.

Para a cinética de formação do biureto foram adaptadas e testadas as equações e dados apresentados por Shaw & Bordeaux (1955), Redeman et al. (1958), Shen (1959), e Abensur (1996).

A Tabela 12 traz a relação dos trabalhos com modelos cinéticos para a reação de formação do biureto e suas contribuições para a área.

Tabela 12 – Trabalhos com equações cinéticas de formação de biureto.

Tabela 12 – Trabalhos com equações cinéticas de f	
Contribuição	Autores
Cinética de 1° ordem em relação à ureia, trazem dados	
de fator de frequência e energia de ativação a 100 °C e	(SHAW & BORDEAUX, 1955)
pressão atmosférica	
Apresenta dados de constantes cinéticas na faixa de 50	(REDEMAN, et al., 1958)
a 140 °C tomados à pressão atmosférica.	(INEDENTIAL, of all, 1000)
Cinética de 2ª ordem em relação à ureia, apresenta	
dados de constante cinética numa faixa de 50 a 170 °C e	(SHEN, 1959)
pressão atmosférica	
Apresenta uma equação obtida à partir de ajustes	
matemáticos para predizer a quantidade de biureto	
formada na seção de evaporação da unidade de ureia. A	(KASENDROOD et al. 1062)
equação apresenta como variáveis a quantidade de água	(KASENBROOD, et al., 1963)
no meio, a temperatura e a pressão de operação do	
equipamento.	
O estudo levou em consideração a formação de ureia à	
partir de biureto. Apresentaram uma cinética de 2ª ordem	
em relação ao biureto, dados de energia de ativação e	(OTCLIVA 9 KANAL 1065)
constante cinética obtidas 140 °C e 160 °C à pressão	(OTSUKA & KANAI, 1965)
atmosférica e dados gráficos para experimentos em	
pressões elevadas.	
Cinética de 2ª ordem em relação ao biureto, apresenta	
parâmetros cinéticos ajustados para dados industriais da	(ABENSUR, 1996)
FAFEN-BA.	

O modelo resultante dos dados apresentados por Shen (1959) foi o que melhor descreveu o sistema.

Shen (1959) publicou em seu estudo dados de constante de taxa em função do tempo para uma cinética de segunda ordem em relação à ureia, tais como seguem na Tabela 13.

l abela	13 - Dados ob	otidos por Sh	en (1959).
T (K)	k (l/mol.h)	T (K)	k (l/mol.h)
323,15	3,98E-06	423,15	3,34E-03
353,15	2,38E-05	433,15	5,66E-03
373,15	6,55E-05	443,15	8,28E-03
413,15	1,68E-03	-	-

De acordo com a equação de Arrhenius, Equação (22), ajustando-se convenientemente as unidades e plotando-se uma curva de ln k *versus* 1/T obtém-se valores de energia de ativação e fator de frequência para a reação. Tal gráfico pode ser visualizado na Figura 14.

$$\ln k = \frac{-E}{R} \frac{1}{T} + \ln A_0 \tag{22}$$

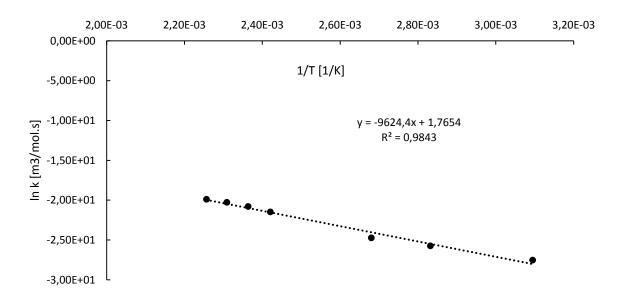


Figura 14 – Gráfico para determinação da energia de ativação e fator de frequência para a reação 3. Dados obtidos de (SHEN, 1959).

Com a equação obtida através do ajuste, tem-se que:

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-Ea}{R}\right) \times \frac{1}{T} \tag{23}$$

$$\ln k_0 = 1,7654 \Rightarrow k_0 = 5,84 \, m^3 \, mol^{-1} \, s^{-1} \tag{24}$$

$$-9624,4 = \left(\frac{-Ea}{R}\right) \Rightarrow Ea = 8,002E + 07 \text{ J.kmol}^{-1}$$
 (25)

Deste modo, foi admitido uma cinética de segunda ordem em relação à ureia num modelo de Lei de Potência. Assim, a equação que foi levada ao simulador foi a Equação (26).

Formação de biureto
$$r_{\rm 3}=5{,}84\,\exp\!\left(\frac{-\,80020000}{RT}\right)\!C_{\it UREIA}^{2} \tag{26}$$

Onde:

 $k_0:5,84$

 E_a : 8,002 x 10⁷ [J/kmol]

R: 8,314 [kJ/kmol.K]

T: [K]

C: [kmol/m³]
r: [kmol/m³s]

Foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos envolvidos na reação de formação de biureto. Observou-se que variando o fator pré-exponencial não eram obtidos resultados coerentes com os dados de operação da unidade industrial.

Assim, decidiu-se por variar o expoente da concentração do componente ureia, mantendose os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial constantes como obtidos através da análise do gráfico representado na Figura 14. Deste modo, foram obtidos resultados de produção de biureto com valores muito próximos aos dados industriais.

A equação final obtida após a análise de sensibilidade levando-se em consideração somente o expoente da concentração da ureia, é a Equação (27).

Formação de biureto
$$r_{\rm 3}=5{,}84\,\exp\!\left(\!\frac{-\,80020000}{RT}\!\right)\!C_{\it UREIA}^4 \tag{27}$$

Assim, esta foi a equação utilizada na simulação para representar a formação de biureto tanto na sequência de reatores CSTRs em série quanto no Esgotador.

A carência de dados cinéticos, característica de uma literatura extremamente limitada, impossibilita a realização de um ajuste cinético mais condizente com modelos fenomenológicos. Assim, foram feitas considerações à respeito da não variação da energia de ativação e do fator de frequência mesmo em condições de pressão diferentes das quais foram tomadas as amostras experimentais.

Com exceção do modelo proposto por Abensur (1996), todos os modelos aqui testados para a formação de biureto foram obtidos de ensaios em laboratório, isto é, não foram obtid9s com dados de operação industrial. Além disto, não foram encontrados na literatura dados cinéticos a pressões diferentes da atmosférica. Assim, o modelo cinético aqui utilizado na simulação do processo em questão, Equação (27), não representa um modelo fenomenológico, mas sim um ajuste matemático realizado com a finalidade de se adequar uma equação que representasse suficientemente bem os dados de operação industrial.

Os modelos cinéticos testados no simulador para a formação de carbamato e ureia foram os apresentados por Abensur (1996) e Rasheed (2011).

A utilização de um modelo fenomenológico traria como principal vantagem a possibilidade de fácil adequação matemática na modelagem de reatores de ureia operantes por diferentes tecnologias. Além disto, haveria necessidade de um menor número de dados experimentais vindo da indústria para a validação do modelo.

Entretanto, o estudo de sensibilidade aqui realizado para ajuste dos parâmetros cinéticos das três reações químicas aqui levadas em consideração representou satisfatoriamente bem o comportamento observado industrialmente. Este estudo de sensibilidade não garante o ponto ótimo dos parâmetros ajustados, mas pode-se dizer que é tomado num ponto próximo a este.

Deste modo, o conjunto final de equações cinéticas utilizadas após os ajustes aqui descritos, encontra-se relacionado na Tabela 14.

Formação de carbamato $r_1 = 1628 \, \exp \left(\frac{-62801997}{RT} \right) C_{NH_3}^{0,4} C_{CO_2}^{-0,11} \qquad (20)$ Formação de ureia $r_2 = 12000 \, \exp \left(\frac{-62801997}{RT} \right) C_{CARB}^{0,39} \qquad (21)$ Formação de biureto $r_3 = 5,84 \, \exp \left(\frac{-80020000}{RT} \right) C_{UREIA}^4 \qquad (27)$

3.4 Tratamento dos dados operacionais

Os dados experimentais a serem utilizados na validação da simulação foram fornecidos pela FAFEN-PR. Estes dados podem apresentar erro em seus valores devido à leitura incorreta ou calibração dos equipamentos ou ainda outras fontes de erro. Assim, visando a exclusão dos dados que possam ter sido tomados em condições intermitentes de processo, foi realizada uma análise estatística.

A FAFEN-PR forneceu uma série com dados diários de operação. Para que fosse possível validar a simulação de maneira adequada, fez-se necessário a utilização da composição avaliada laboratorialmente em três linhas de processo no mesmo dia. Este pré-requisito fez com que, de imediato, dos cinco meses de dados diários, somente 24 pudessem ser candidatos à validação da simulação.

Desta maneira, este conjunto de 24 dados foi submetido a uma análise estatística segundo a variação de capacidade da unidade de ureia.

Os valores de capacidade foram tomados em três horários ao dia em intervalos de 4 horas: às 8, 12 e 16 h. Com estes valores calculou-se a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação de cada ponto.

Segundo Gomes (2000), o coeficiente de variação é utilizado para avaliação da precisão dos dados considerados. Quanto menor o coeficiente de variação (CV), mais precisos tendem a ser os dados. À título de classificação geral, Gomes (2000) sugere a utilização da Tabela 15.

Tabela 15 – Avaliação geral de valores de Coeficiente de Variação. Adaptado de (GOMES, 2000		
CV	Avaliação	Precisão
< 10 %	Baixo	Alta
10 a 20 %	Médio	Média
30 %	Alto	Baixa
> 30%	Muito Alto	Muito Baixa

Porém, como existe uma variabilidade inerente a cada área de pesquisa, Gomes (2000) afirma que os valores apresentados na tabela não são absolutos. Afirma ainda que em locais onde há controle de processo, geralmente admite-se coeficientes de variação com valores inferiores a 5%.

Para a finalidade deste estudo e tendo em vista possíveis problemas de medição, foi considerado que pontos com coeficiente de variação inferior a 1,5% garantiriam estabilidade de produção na unidade.

As equações 28 a 30 representam o cálculo utilizado para a média aritmética simples, desvio padrão amostral e coeficiente de variação.

Média aritmética
$$\bar{x} = \sum_{i=n}^{n} x_i$$
 (28)

Desvio Padrão
$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=n}^{n} (x_i - \overline{x})^2}$$
 (29)

Coeficiente de
$$Cv = \frac{s}{\overline{x}} \tag{30}$$
 Variação

Onde: n - Número de indivíduos na amostra

s – Desvio padrão amostral

 \bar{x} – média aritmética

Os valores obtidos com a análise estatística podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores estatísticos obtidos para os dados de capacidade da unidade.

PONTO	s (desvio padrão)	Cv (coeficiente de variação)
1	0,29	0,11%
2	19,12	0,30%
3	0,10	22,82%
4	0,52	0,11%
5	1,05	0,60%
6	0,07	1,21%
7	0,54	0,08%
8	8,44	0,62%
9	0,88	10,46%
10	0,91	1,21%
11	0,29	1,16%
12	0,71	0,35%
13	2,83	1,08%
14	2,73	3,73%
15	4,10	2,92%
16	0,71	5,01%
17	0,41	1,08%
18	0,50	0,42%
19	0,63	0,74%
20	39,18	0,65%
21	0,14	86,61%
22	0,39	0,15%
23	0,39	0,45%
24	0,00	0,45%

Cada conjunto de dados do dia de operação considerado como passível de ser utilizado para validação da simulação foi chamado de ponto. Assim, tem-se um conjunto de 24 pontos a serem analisados.

Com base nos dados apresentados na Tabela 16 e com o critério de coeficiente de variação inferior a 1,5%, pode-se concluir que os pontos 3, 9, 14, 15, 16 e 21 devem ser descartados para a validação da simulação por fazerem parte de um dia com operação não estável, isto é, em regime não - estacionário.

Posteriormente encontrou-se problemas de leitura nos dados de consumo de vapor de alta pressão no Esgotador nos pontos 10, 11, 12 e 13.

O ponto 22 apresentou forte inconsistência de dados quando realizada a conversão de composições de CO₂ e NH₃ na linha de solução de carbamato de amônio. Este ponto não atendeu à hipótese de 1% de CO₂ livre na corrente, possivelmente por alguma oscilação

ocasional na seção de baixa pressão da planta, sendo que esta seção não foi avaliada neste estudo.

Os pontos 8 e 17 apresentaram inconsistência nos valores de rotação de bomba da solução de carbamato e não se pode obter a vazão desta linha.

O ponto 19 foi tomado num dia no qual houve interrupções no fornecimento de vapor na unidade. Logo, este também é um dia de dados não confiáveis para a validação da simulação.

Estes fatos descaracterizam os pontos acima citados para a validação da simulação. E desta maneira, dos 24 conjuntos de dados, pode-se contar com apenas 10. São eles os pontos: 1, 2, 4, 5, 6, 7, 18, 20, 23 e 24.

De maneira a auxiliar na posterior validação da simulação e análise dos resultados, os pontos acima serão reorganizados de acordo com a capacidade de operação da unidade e renomeados alfabeticamente. Assim, tem-se os dados constantes na Tabela 17.

Tabela 17 – Pontos utilizados na validação da simulação e análise dos resultados obtidos, segundo a capacidade de operação da unidade.

PONTO		Capacidade Média de Operação (%)
23	Α	86,45
24	В	86,70
6	С	87,06
4	D	87,33
7	E	87,33
5	F	87,37
2	G	95,87
20	Н	96,62
1	I	98,13
18	J	98,21

3.5 Equipamentos

Os equipamentos aqui simulados serão descritos de maneira mais detalhada nos subitens seguintes.

3.5.1 Pool Condenser

Não foram encontrados trabalhos na literatura aberta que fizessem alguma alusão ao estudo do comportamento químico propriamente dito ocorrente num Pool Condenser para produção de ureia, isto é, não há meios para comparação da composição de saída da corrente do equipamento.

A princípio, o Pool Condenser foi simulado como um reator CSTR onde o tempo de residência da solução reagente era semelhante ou muito próximo ao tempo de residência do equipamento real. Porém, não se obteve êxito em ajustar os parâmetros cinéticos de maneira a adequá-los à produção e composição coerentes nos equipamentos operantes com reações cinéticas.

Como é sabido da literatura, para a reação em questão, o tempo de residência da solução reagente é um grande influenciador da composição do produto obtido. O tempo de residência do reator é aproximadamente 3 vezes maior que o tempo de residência do Pool Condenser. Assim, decidiu-se por ajustar parâmetros cinéticos exclusivamente no reator e trabalhar com conversão condicionada à composição de projeto do Pool Condenser.

Desta maneira, o Pool Condenser foi satisfatoriamente bem representado por um reator Estequiométrico onde a conversão tem especificação segundo a composição de projeto das correntes de saída.

3.5.2 Reator

O reator de ureia foi simulado como uma sequência de *n* CSTRs em série, onde cada prato perfurado é representado por um reator. O volume obtido para cada CSTR foi de 26 m³ e o tempo de residência total é equivalente ao tempo de residência do reator industrial.

No segundo reator da série foram feitas duas correntes de saída. A primeira com destino ao terceiro reator e a segunda direcionada posteriormente ao bloco ejetor. Para esta saída foram tomados os valores de projeto e foram convertidas as composições em carbamato de amônio.

Na saída do último reator foi adicionado um tanque flash para separar as fases líquida e gasosa. No reator industrial essa separação é feita abaixo do último prato através do posicionamento dos bocais de saída.

A pressão dos reatores foi considerada constante e foi admitida uma evolução linear da temperatura em cada CSTR/prato, conforme pode ser observado na Figura 15.

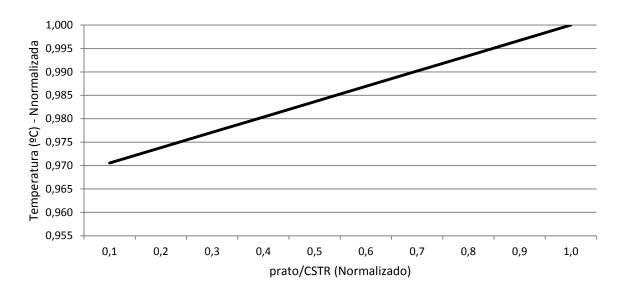


Figura 15 – Incremento de temperatura em cada CSTR da série.

3.5.3 Scrubber

O Scrubber de alta pressão foi simulado usando um bloco RADFRAC de Y estágios. A quantidade de calor removida do equipamento foi calculada com os dados do condensado utilizado na planta industrial. Na simulação, todo o calor é removido no último estágio e não foi admitida queda de pressão no equipamento.

Em cada estágio foi considerada a reação de equilíbrio de formação de carbamato de amônio.

3.5.4 Esgotador de alta pressão

O Esgotador de alta pressão foi também aproximado por um bloco RADFRAC, mas de X estágios. Calor foi fornecido ao equipamento do segundo ao penúltimo estágio para simular a transferência de calor nos tubos.

Do primeiro ao penúltimo estágio foi considerada a reação de equilíbrio de decomposição do carbamato e no último estágio foi admitida a formação de biureto. O tempo de residência da solução no equipamento é semelhante ao tempo de residência do equipamento industrial.

O software Aspen Plus possui diferentes módulos para modelagem e simulação de separações multi-estágio, são eles: DSTWU, Distl, RadFrac, Extract, MultiFrac, SCFrac, PetroFrac e BatchSep.

O módulo RadFrac é o principal bloco de separação do AspenPlus e o indicado pelo próprio software para simulações *short-cut* de Scrubbers e Strippers. Este bloco é também capaz de realizar a modelagem, simulação e dimensionamento de colunas com pratos ou colunas empacotadas. A especificação do modelo, feita no formulário de *Setup*, exige configurações tais como: vazão de alimentação, vazão de refluxo, tempo de residência da solução reagente no equipamento, configurações de refervedores ou condensadores, entre outros, além de permitir a entrada de reações cinéticas ou de equilíbrio em diferentes estágios.

A configuração do modelo proposto pode ser alterada até que se atenda a especificação do produto de saída dentro das condições estipuladas para a operação do sistema.

As Figuras 16 e 17 esquematizam em um diagrama de blocos a modelagem proposta para cada equipamento e a metodologia aplicada para a resolução.

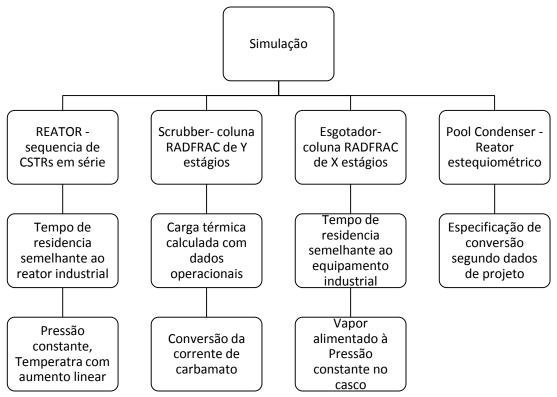


Figura 16 – Diagrama de blocos com o resumo da configuração da modelagem dos equipamentos simulados. Fonte: O autor

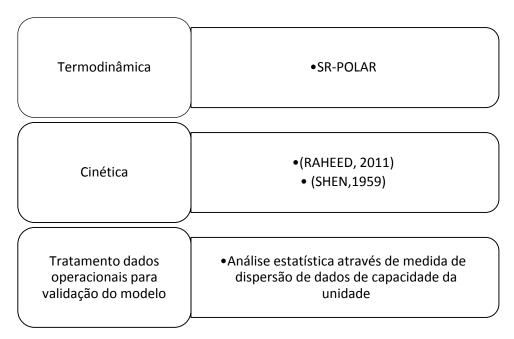


Figura 17 – Esquema simplificado do passo a passo empregado na metodologia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com vistas à validação da simulação realizada, neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados da simulação frente a dados industriais de processo.

Devido questões de sigilo industrial, os resultados obtidos com a simulação serão aqui apresentados em termos de desvio absoluto quando comparados aos dados industriais de processo.

Nos subitens seguintes serão analisados os dados de validação por equipamento. Para avaliação do erro de predição da simulação frente aos valores operacionais medidos foi utilizada a Equação (31).

$$erro(\%) = \frac{\exp-sim}{\exp} \times 100 \tag{31}$$

Onde:

exp: valor obtido de dado de processo

sim: valor dado como resposta da simulação

4.1 Validação da Simulação

Os dados de operação alimentados na simulação podem ser visualizados na Figura 18. Dados como temperatura de operação do Pool Condenser e da sequência de CSTRs e também a pressão de operação de cada equipamento foram mantidos constantes, uma vez que há pouca variabilidade destes quando a planta opera em regime estacionário.

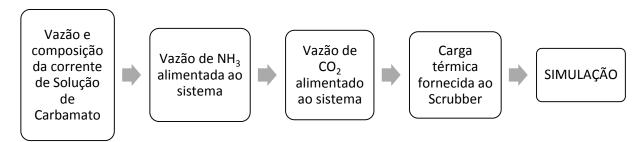


Figura 18 – Figura ilustrativa dos dados operacionais alimentados na simulação.

Os parâmetros de validação da simulação foram tomados conforme a disponibilidade dos dados de operação do processo.

4.1.1 Pool Condenser

O Pool Condenser, como já descrito, foi representado por um reator Estequiométrico com a ocorrência das reações de formação de carbamato, ureia e biureto. A conversão de cada reação foi ajustada por um Design Spec condicionado à composição das correntes de saída. Na prática, o Pool Condenser possui duas linhas de saída, uma líquida e outra gasosa. Na simulação foi considerada apenas uma saída, contemplando as linhas líquida e gasosa.

Para validação das condições ajustadas neste equipamento utilizou-se de dados de vazão de vapor gerado e da ciência de que, na operação real, a linha líquida teria uma composição mássica específica de ureia.

Assim, a quantidade de biureto gerada no equipamento foi mantida como a de projeto. A conversão de carbamato de amônio a ureia foi ajustada de modo que se obtivesse a composição de ureia também semelhante a de projeto e a conversão de CO₂ a carbamato foi ajustada segundo a quantidade de vapor de baixa pressão gerada nos tubos para resfriamento da reação.

Na Tabela 18 pode-se observar o erro obtido em cada ponto avaliado no Pool Condenser.

Tabela 18 – Erro médio obtido na simulação para os pontos avaliados no Pool Condenser.

Ponto	Capacidade (%)	Erro obtido para a Vazão de Vapor de baixa pressão gerado (%)	Erro obtido para a Fração mássica de ureia (%)	
А	86,45	15,28	0,40	
В	86,70	14,16	0,41	
С	87,06	7,67	3,13	
D	87,33	-0,63	1,09	
E	87,33	9,06	0,18	
F	87,37	-3,10	1,00	
G	95,87	5,26	0,02	
Н	96,62	-5,73	-1,33	
I	98,13	8,14	0,14	
J	98,21	-6,56	-1,21	
MÉDI	A ABSOLUTA	7,56	0,89	

Pode-se inferir, que em todos os pontos foram obtidos erros inferiores a 5% para a fração mássica de ureia na corrente de saída. A simulação do Pool Condenser representa adequadamente o comportamento reacional predito pelos valores de projeto, com um desvio médio absoluto de 0,89%.

Quando se avalia a quantidade de vapor de baixa pressão gerada nos tubos do equipamento, obtém-se erros com uma média absoluta de 7,56%.

O simulador, para este equipamento, trabalha com conversão especificada para a saída de projeto. Assim, a quantidade de vapor gerada não é influenciadora das reações aqui presentes.

O desvio mais acentuado nos pontos A e B pode não necessariamente estar vinculado à condição de menores capacidades aqui avaliadas. Uma vez que nos dias de operação nos quais foram tomados estes pontos, a pressão do tubulão de condensado do equipamento foi aumentada em aproximadamente 6%. Com a pressão mais alta e mantendo a condição de saturação do líquido, tem-se um valor mais alto de temperatura. Assim, para o mesmo serviço de resfriamento, se faz necessária uma vazão maior de condensado. Como os dados de utilidades do Pool Condenser foram mantidos constantes em todas as simulações, nestes pontos em específico foi predito um valor em média 14,72% menor do que o real para o consumo de condensado.

Os erros médios observados na formação de vapor de baixa pressão podem ser justificados devido à simplicidade na simulação do equipamento. O Pool Condenser industrial é um equipamento tipo casco e tubo e apresenta alto grau de turbulência devido à formação de bolhas de vapor tanto no casco quanto nos tubos, assim como no posicionamento dos bocais de entrada das correntes. Estes fatores não foram considerados neste estudo devido à escassez de informações técnicas à respeito deste equipamento e podem ter contribuição no cálculo dos desvios apresentados entre simulação e operação.

O gráfico da Figura 19 apresenta a dispersão do erro obtido em cada ponto simulado, segundo a capacidade de operação da unidade. Pode-se dizer que não é observada tendência para a dispersão do erro tanto quando se avalia a vazão de vapor gerado, quanto quando se se avalia a fração mássica de ureia na corrente de saída.

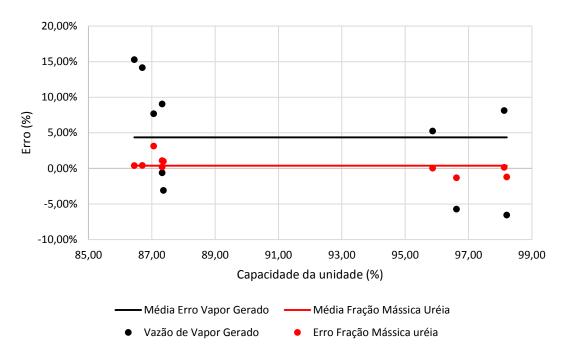


Figura 19 – Dispersão do erro obtido para a vazão de vapor de baixa pressão gerado no Pool Condenser.

De modo geral, pode-se considerar que o equipamento foi satisfatoriamente bem representado na simulação. Uma vez que não se dispõe de dados de literatura ou industriais que permitam um melhor equacionamento do processo.

O Pool Condenser carece de informações na literatura aberta. Este ajuste matemático segundo conversões de projeto, apesar de simplista frente à configuração do equipamento, pode auxiliar trabalhos futuros na obtenção de mais parâmetros para a modelagem.

4.1.2 Reator

Para a validação das condições ajustadas no reator, foram tomados como base os seguintes dados avaliados sempre na linha de saída líquida do reator: análises de composição mássica, a conversão de CO₂ a ureia, razão molar de NH₃/CO₂ e razão molar de H₂O/ureia. Para tanto, as equações 32 a 35 foram utilizadas para os cálculos.

$$\chi_{CO2} = \frac{ur\acute{e}ia}{ur\acute{e}ia + 1,365 \times CO_2}$$
 (32)

$$\frac{NH_3}{CO_2} = \frac{2 \times ur\acute{e}ia + 3,53 \times NH_3}{ur\acute{e}ia + 1,365 \times CO_2}$$
 (33)

$$\frac{H_2O}{ur\acute{e}ia} = \frac{H_2O \times 3{,}33}{ur\acute{e}ia} \tag{34}$$

$$teor_{BIU} = \frac{M_{BIU}}{M_{BIU} + M_{UREJA}}$$
 (35)

A Equação 32 representa a conversão de CO₂ a ureia, a Equação 33 a razão de amônia e dióxido de carbono, a Equação 34 representa a razão água-ureia e a Equação 35 é utilizada para o cálculo do teor de biureto. Estas variáveis são utilizadas industrialmente para avaliação das condições de operação do reator e são complementares em informação de operação à composição das linhas de produto do equipamento. Estes e outros parâmetros de processo foram previamente discutidos no Subitem 2.9.

Na Tabela 19 pode-se observar o erro obtido em cada ponto avaliado no Reator.

Tabela 19 - Erro obtido na simulação para os pontos avaliados no Reator. Erro FM Erro FM Erro FM Erro FM Erro teor de Erro Conversão Erro Razão Erro Razão PONTO Capacidade (%) de CO₂ (%) de NH₃ (%) de Ureia (%) de H₂O (%) Biureto (%) CO₂ Reator NH₃/CO₂ Reator H₂0/Ureia Reator 86,45 -3,68% 2,69% -5,28% 7,67% -10,39% -0,61% 3,97% 12,30% Α В 86,70 2,12% 1,28% 9,99% 3,30% -6,36% 4,27% -3,38% -3,73% С 87,06 -0,30% 2,06% -3,72% 2,95% 4,30% -1,36% 2,03% 6,44% D 87,33 4,52% -3,93% 5,53% -3,04% 1,81% -3,16% -0,34% 4,61% Е 87,33 -2,53% 6,42% -2,74% 5,38% -1,84% -4,62% 4,69% -0,08% F 87,37 3,80% -3,70% 2,83% 2,93% 6,30% -3,42% -0,11% 4,27% G 95,87 -1,46% 3,98% -6,33% 5,59% -4,01% -1,90% 11,21% 4,11% Н 5,39% 96,62 3,89% 2,93% -5,28% 0,39% -2,50% -3,78% 1,09% Η 98,13 -8,69% 8,11% -0,92% -5,80% -8,05% 2,85% 8,14% -4,84% -6,79% Т 98,21 2,63% 6,09% -2,50% -9,46% 6,57% -2,03% 3,11% MÉDIA ABSOLUTA 3,29% 4,27% 4,08% 0,56% 5,00% 5,00% 1,68% 3,80%

Observando-se os dados Tabela 19 pode-se dizer que os erros médios absolutos tanto das composições mássicas quanto dos valores de conversão de CO₂ e razão NH₃/CO₂ e H₂O/Ureia ficaram iguais ou inferiores a 5%.

O valor com maior desvio do observado da operação é o valor referente à composição mássica de biureto no ponto A.

Os erros dos pontos A e G relativos à razão H₂O/Ureia decorrem de acúmulo de desvios nos cálculos.

Os desvios observados em relação às composições de CO₂ e de NH₃ podem ser decorrentes tanto de erro experimental quanto da hipótese assumida de que somente 1% do CO₂ estaria livre na solução. Isto é, os outros 99% de CO₂ foram convertidos a carbamato e a composição de NH₃ foi recalculada segundo a estequiometria. Esta hipótese foi também assumida por Rasheed (2011) e é decorrente do trabalho de Brouwer (2009 b). Esta hipótese foi levantada no sentido de se poder estimar a real quantidade de carbamato de amônio presente no sistema, uma vez que todos os parâmetros de processo relativos à produção de ureia são dados com base em CO₂ e NH₃. Dados de composição de carbamato são úteis principalmente nos equipamentos Scrubber e Esgotador, onde a função destes é justamente converter a carbamato ou CO₂ e NH₃.

Os valores de composição de água, ureia e biureto não apresentaram desvios significativos em relação aos dados de operação. De todo modo, os possíveis erros destes são decorrentes de que na simulação manteve-se constante a temperatura de cada CSTR enquanto que, operacionalmente, a temperatura de saída do reator pode variar minimamente alterando valores de formação de ureia e biureto.

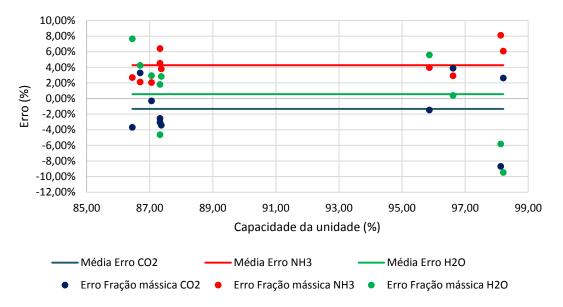


Figura 20 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de NH₃, CO₂ e H₂O.

As Figuras 20, 21 e 22 ilustram a dispersão do erro para os pontos avaliados no reator. As frações mássicas dos componentes e o teor de biureto, apesar de apresentarem erros inferiores a 10%, mostraram-se com erros mais próximos da média aritmética simples quando na faixa de operação de 86,45% a 87,37%.

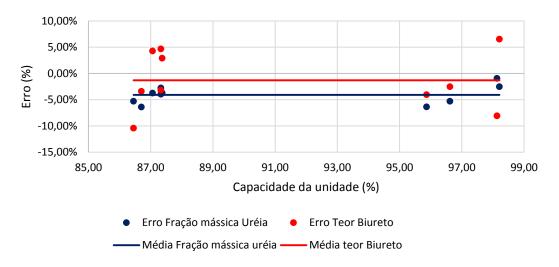


Figura 21 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de ureia e o teor de biureto.

A dispersão do erro obtido para conversão de CO₂, razão NH₃/CO₂ na saída do reator e H₂O/Ureia também na saída do reator, são decorrentes do acúmulo de erro de outros cálculos, como já citado.

De todo modo, pode-se dizer que os gráficos das Figuras 20, 21 e 22 não evidenciam tendências dispersivas para o erro obtido.

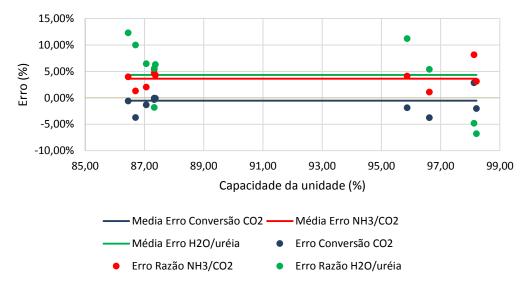


Figura 22 - Dispersão do erro obtido para conversão de CO₂, razão NH₃/CO₂ na saída do reator e H₂O/Ureia também na saída do reator.

Na Figura 23 pode-se observar a distribuição do perfil do tempo de residência. Tal perfil é semelhante ao apresentado por Rasheed (2011), conforme pode ser visto na Figura 24. O aumento gradual do tempo de residência prato a prato, ou CSTR a CSTR, deve-se ao fato de que o volume de vapor diminui do CSTR 1 ao CSTR N.

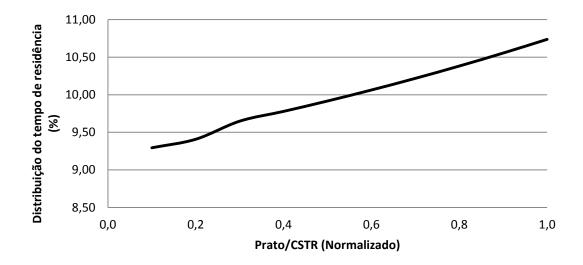


Figura 23 – Distribuição do tempo de residência.

Por motivos de sigilo, Rasheed (2011) não indicou quantos CSTRs foram necessários para representar o Reator de ureia simulado. Assim, por base de comparação unicamente qualitativa, pode-se dizer que o comportamento da distribuição do tempo de residência obtido como resultado da simulação aqui realizada e da simulação realizada por (RASHEED, 2011) é semelhante.

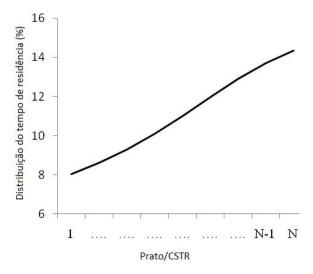


Figura 24 - Distribuição do tempo de residência apresentado por Rasheed (2011).

Os desvios do comportamento da distribuição do tempo de residência, quando comparado ao trabalho de Rasheed (2011), pode ser justificado pela presença da saída lateral para a

renovação de O_2 . No reator simulado no trabalho de Rasheed (2011) não há a presença desta saída lateral.

A conversão obtida no reator é condicionada ao Design Spec utilizado no Pool Condenser. O Design Spec (Design Specification) é uma ferramenta do software Aspen Plus® utilizada para definir variáveis que seriam calculadas. Assim, a conversão obtida no reator é diretamente afetada pela fração de ureia e biureto estipuladas para conversão no Pool Condenser.

A seção de síntese em questão opera numa estreita faixa de razão de N/C na alimentação. Para avaliar o efeito de variações nesta razão será avaliado somente na faixa passível de operação, visto que para variações diferentes seria necessária uma série de ajustes que descaracterizariam a simulação.

O resultado obtido pode ser visto na Figura 25 e pode ser comparado com os dados de Meesen & Petersen (1996), na Figura 26.

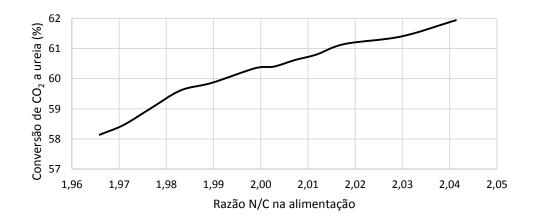


Figura 25 – Conversão de CO2 a ureia com a variação da razão N/C.

Os resultados de Meesen & Petersen (1996) são dados para um reator operante em uma tecnologia não especificada e não há qualquer menção à presença de um Pool Condenser no sistema. Assim subentende-se que a NH₃ é alimentada diretamente no reator, o que difere do sistema aqui simulado, onde a NH₃ é alimentada diretamente no Pool Condenser.

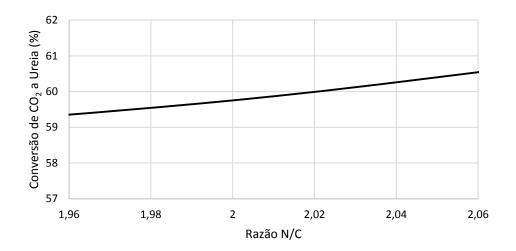


Figura 26 - Conversão de CO₂ a ureia com a variação da razão N/C, segundo Meesen & Petersen (1996).

Porém, é possível perceber que o comportamento apresentado pelo sistema aqui simulado é compatível ao observado por Meesen & Petersen (1996), uma vez que aumentando-se a razão de alimentação N/C, obtém-se maior conversão de CO₂ a ureia.

Quando se avalia a evolução reacional ao longo da série de CSTRs, obtém-se o gráfico da Figura 27. Como esperado, conforme a reação se processa ao longo do comprimento do reator, há consumo amônia, dióxido de carbono e carbamato, os reagentes. Observa-se também a produção de ureia, água e biureto. A queda mais brusca de consumo de reagentes logo no início do reator, deve-se ao fato da existência da retirada lateral especificada conforme dados de projeto.

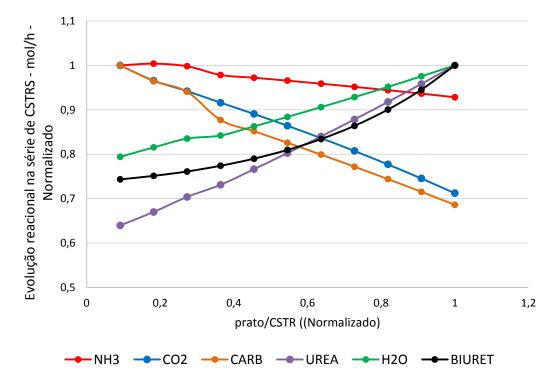


Figura 27 – Evolução reacional ao longo da série de CSTRs.

Desta maneira, tendo dados de composição de saída com erros inferiores a 5%, dados de distribuição de tempo de residência e dados de conversão com variações de N/C de acordo com o esperado, pode-se considerar que o reator foi satisfatoriamente bem representado.

4.1.3 Scrubber

Este equipamento possui apenas dois parâmetros de avaliação diária na operação: consumo de condensado e temperatura da linha líquida. Uma vez que a carga térmica do equipamento é dado alimentado na simulação, resta somente a temperatura da linha líquida para a validação do modelo proposto para o equipamento.

Na Tabela 20 pode-se observar o erro obtido para a temperatura da linha líquida em cada ponto avaliado no Scrubber.

Tabela 20 - Erro médio obtido para a temperatura da linha líquida na simulação para os pontos avaliados no Scrubber.

Ponto	Capacidade (%)	Erro obtido para a Temperatura da linha de saída líquida
Α	86,45	3,52%
В	86,70	8,87%
С	87,06	1,48%
D	87,33	4,50%
E	87,33	1,76%
F	87,37	3,16%
G	95,87	1,95%
Н	96,62	14,03%
I	98,13	1,60%
J	98,21	7,99%
MÉDIA ABSOLUTA		4,88%
		_

De modo geral, os erros apresentaram-se menores que 10%, com média absoluta inferior a 5%, com exceção para o ponto H. No dia de tomada deste ponto a diferença média de temperatura entre a entrada e a saída do condensado utilizado no resfriamento estava 24% mais alta que a média diária habitual. Provavelmente algum desvio de processo na área de utilidades da planta deve ter ocorrido neste dia.

A Figura 28 ilustra a dispersão do erro obtido para a temperatura da linha líquida em cada ponto avaliado no Scrubber. Pode-se dizer que é não observada nenhuma tendência dispersiva do erro.

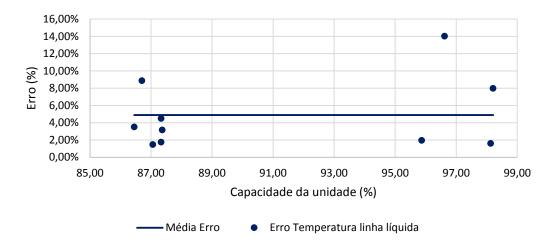


Figura 28 - Dispersão do erro obtido para a temperatura da linha líquida do Scrubber.

A representação gráfica do perfil de temperatura ao longo do equipamento pode ser vista na Figura 29.

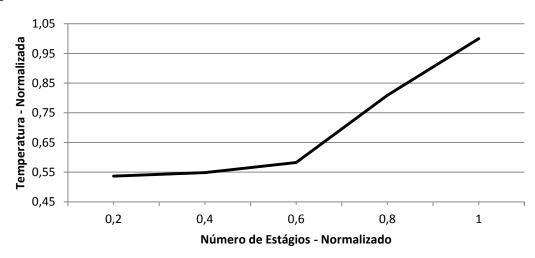


Figura 29 – Perfil de temperatura ao longo da Scrubber.

Como esperado, há um aumento de temperatura com o número de estágios, uma vez que no Scrubber há a reação exotérmica de formação de carbamato de amônio. Assim, conforme a reação se processa, do estágio 1 ao estágio N, há um aumento gradual de temperatura.

O Scrubber, a rigor, é composto por duas seções. A primeira seção, no topo, consiste de um espaço vazio por onde fluem os gases vindos da saída do reator. A segunda seção, no fundo, consiste de um trocador de calor por onde flui o líquido degaseificado.

No gráfico da Figura 29 é perceptível esta mudança de seção, quando se observa a variação da temperatura ao longo dos estágios do equipamento. O ponto de inflexão na curva representa esta mudança de seção na Scrubber.

O consumo de CO₂ e NH₃ para formação de carbamato de amônio no Scrubber pode ser visto na Figura 30. Aqui também é possível constatar que a formação de carbamato é mais acentuada nos últimos estágios no equipamento. Isso acontece porque na seção de fundo do equipamento há grande quantidade de líquido presente, quando comparada à seção de topo, e a formação de carbamato se dá na fase líquida.

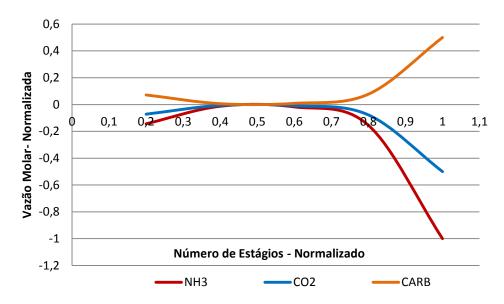


Figura 30 – Formação de Carbamato de amônio no Scrubber.

A composição da fase vapor ao longo do Scrubber está representada na Figura 31. Apesar de o simulador indicar a presença de pequenas quantidades de ureia e carbamato nesta fase, por ser de difícil mensuração real, para a análise aqui realizada consideraram-se apenas as composições de NH₃, CO₂ e água.

O ponto de pico da fração molar de CO₂ evidencia a troca de seção do equipamento, como ocorrido no gráfico da Figura 31. A finalidade do Scrubber é converter amônia e dióxido de carbono não reagidos a carbamato de amônio. Nos estágios de troca de seção tem-se um pico na fração molar de CO₂, enquanto que ao se aproximar dos estágios inicial e final percebe-se uma queda vazão na molar deste. No estágio final, é alimentada a solução de carbamato de amônio e é onde os gases inertes têm sua saída do sistema. No estágio inicial tem-se a máxima conversão de CO₂ e NH₃ a carbamato de amônio. Logo, é no ponto de troca de seção, o ponto mais distante dos estágios inicial e final, que o CO₂ tem seu pico na concentração molar.

Já a amônia tem seu pico de concentração molar na fase vapor no estágio de topo do equipamento. Isto porque o excesso de amônia alimentado ao processo acaba não se

convertendo totalmente a carbamato, vaporiza dentro do equipamento e se encaminha pela saída gasosa, isto é, ao último estágio.

A água na fase vapor tem sua composição molar praticamente inalterada ao logo do Scrubber.

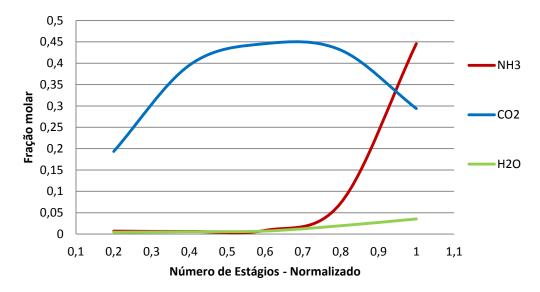


Figura 31 – Composição da fase vapor ao longo do Scrubber.

Para o comportamento da fase líquida foram avaliadas as variações das composições do CO₂, NH₃ e carbamato. Percebe-se que ao longo do Scrubber há acentuada variação na composição da amônia em fase líquida. Isto porque a proporção de formação de carbamato é de 2 mols de NH₃ para 1 mol de CO₂. Tal comportamento pode ser visualizado na Figura 32.

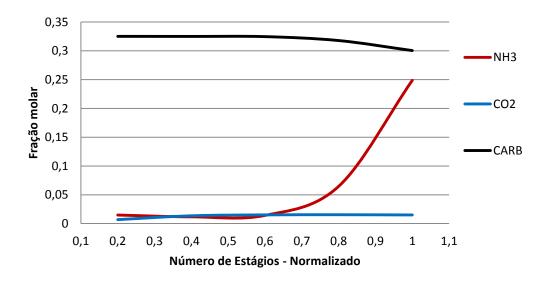


Figura 32 – Composição da fase líquida ao longo do Scrubber.

4.1.4 Esgotador de alta pressão

Para validação das condições ajustadas no Esgotador foram utilizados os seguintes dados referentes à linha de saída líquida do equipamento: análise das composições mássicas, eficiência, razão molar NH₃/CO₂, razão molar H₂O/ureia, temperatura da corrente de saída líquida, vazão de vapor utilizada para o serviço e produção de ureia.

Para o cálculo da eficiência do Esgotador foi utilizada a Equação (36).

$$\eta = \frac{ureia}{ureia + 1,765 \times NH_3} \tag{36}$$

Na Tabela 21 pode-se observar o erro obtido em cada ponto avaliado no Esgotador para os valores de Temperatura da linha de saída líquida, vazão de vapor e produção diária de ureia.

Tabela 21 – Erro obtido na simulação para as variáveis temperatura, vazão de vapor e produção de ureia.

Erro Vazão

Erro Produção

PONTO	Capacidade (%)	Erro Temperatura da saída líquida (° C)	Erro Vazão de vapor (kg/h)	Erro Produção de ureia (ton/dia)
Α	86,45	4,96%	7,98%	2,96%
В	86,70	4,44%	5,11%	1,36%
С	87,06	4,72%	-3,05%	-12,74%
D	87,33	5,60%	-3,31%	-0,08%
E	87,33	6,34%	-3,43%	2,56%
F	87,37	6,13%	-2,84%	8,06%
G	95,87	7,63%	2,32%	-14,12%
Н	96,62	6,59%	1,21%	1,10%
1	98,13	7,80%	0,23%	-3,03%
J	98,21	7,25%	13,22%	0,50%
MÉDIA	ABSOLUTA	6,15%	4,27%	4,65%

A Tabela 22 traz o erro obtido na simulação para as frações mássicas, eficiência do Esgotador, razão N/C e razão H/ureia avaliadas na linha de saída líquida no Esgotador.

Tabela 22 – Erro obtido na simulação para os pontos avaliados no Esgotador.

						o para os poritos a			
PONTO	Capacidade (%)	Erro FM de CO ₂ (%)	Erro FM de NH ₃ (%)	Erro FM de Ureia (%)	Erro FM de H ₂ O (%)	Erro teor de Biureto (%)	Erro Eficiência Esgotador (%)	Erro Razão NH ₃ /CO ₂ Esgotador (%)	Erro Razão H₂O/Ureia Esgotador (%)
		, ,	, ,	` ,	, ,	, ,	<u> </u>		
Α	86,45	1,38%	-8,62%	-3,40%	7,57%	-10,02%	1,08%	-1,77%	10,61%
В	86,70	2,03%	-5,59%	-3,12%	5,79%	2,12%	1,73%	-1,34%	8,64%
С	87,06	6,75%	0,59%	-4,02%	4,29%	8,10%	1,17%	-1,05%	7,99%
D	87,33	7,31%	-0,25%	-2,65%	2,29%	-2,88%	0,59%	-1,30%	4,81%
Е	87,33	8,11%	-6,23%	-2,24%	2,29%	4,35%	0,13%	-2,72%	4,43%
F	87,37	8,03%	-5,06%	-3,61%	5,05%	-6,27%	1,00%	-2,31%	8,36%
G	95,87	-8,18%	-5,88%	3,32%	-4,99%	4,75%	3,78%	0,19%	-8,60%
Н	96,62	-2,28%	-8,30%	-1,58%	4,99%	-0,35%	2,22%	-1,04%	6,47%
I	98,13	7,81%	-0,44%	-2,01%	0,42%	1,20%	0,21%	-1,57%	2,38%
J	98,21	8,51%	-3,29%	-2,29%	1,47%	6,62%	0,22%	-2,14%	3,68%
MÉDIA	MÉDIA ABSOLUTA 6,04% 4,43% 2,82% 3,92% 4,66% 1,21% 1,54% 6,60%								

Os valores médios de temperatura obtidos na saída líquida do Esgotador apresentaramse em torno de 6% inferiores aos valores obtidos com os dados industriais. Porém, como pode ser observado na Tabela 22, os valores de eficiência do Esgotador apresentaram-se com desvios muito baixos, na média absoluta de 1,21 %.

Os resultados para a vazão de vapor apresentaram um desvio de aproximadamente 4,27%. A indústria que reportou os dados reportou que há problemas de medição da quantidade de vapor alimentada ao casco do Esgotador. Assim, o erro apresentado pode ser considerado aceitável.

Para o cálculo da quantidade de ureia produzida, foi admitido que esta seria produzida somente na seção de síntese da planta e foram tomados como medida de comparação valores de produção diária, isto é, num período de 24 h.

A análise de dispersão dos dados que indicariam um regime estacionário no processo foi realizada no período das 8 h às 16 h. Assim, pode ter ocorrido algum *trip* durante horários não considerados aqui na análise estatística. Isto justificaria o fato de os valores preditos pela simulação serem superiores aos reais nos pontos C, G e I.

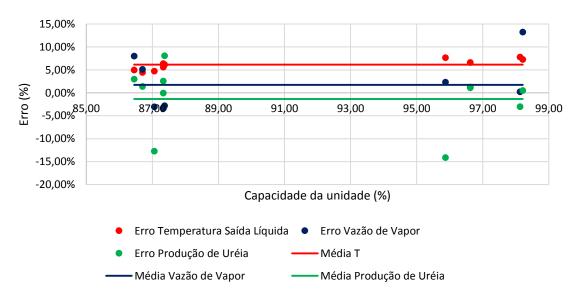


Figura 33 - Dispersão do erro obtido para temperatura da linha líquida de saída do Esgotador, vazão de vapor consumida e produção diária de ureia.

O gráfico da Figura 33 apresenta a dispersão do erro obtido para temperatura da linha líquida de saída do Esgotador, vazão de vapor consumida e produção diária de ureia. Podese dizer que não há tendência observada para o erro em nenhum dos casos.

A composição média da saída líquida do equipamento apresentou desvios médios abaixo de 6%, conforme pode ser observado na Tabela 18. Pode-se notar um desvio mais acentuado na composição de biureto do ponto A e na razão H₂O/Ureia também neste ponto.

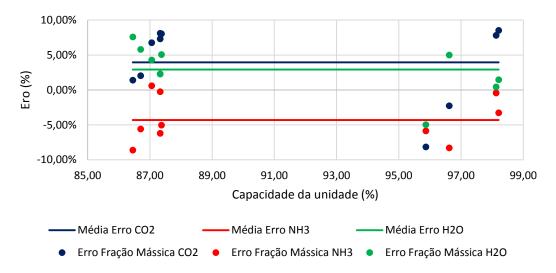


Figura 34 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de NH₃, CO₂ e H₂O.

Os gráficos das figuras 34, 35 e 36 apresentam a dispersão dos erros para cada variável e em cada ponto tomado. Pode-se dizer que não é observada tendência de dispersão de erro em nenhum dos pontos avaliados.

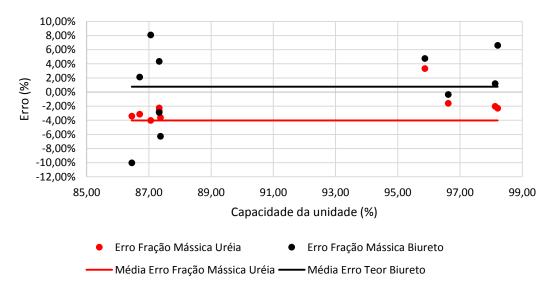


Figura 35 - Dispersão do erro obtido para a fração mássica de ureia e biureto.

O desvio da razão H₂O/Ureia pode ser decorrente da propagação de erros, como já citado no item 4.1.3.

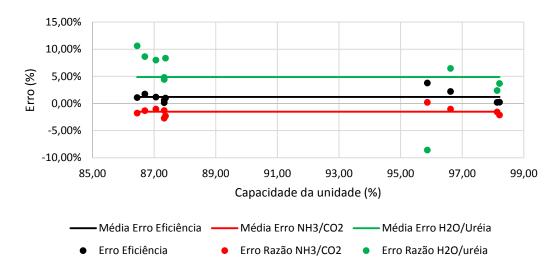


Figura 36 - Dispersão do erro obtido para a eficiência do Esgotador, razão NH₃/CO₂ na saída e H₂O/Ureia também na saída do Esgotador.

A Figura 37 apresenta o perfil de temperatura ao longo do equipamento. A queda de temperatura nos estágios inferiores do equipamento deve-se ao fato de que no topo há a entrada de uma grande quantidade de material proveniente da saída líquida do reator. Este material ainda está na temperatura de saída do último reator da série, ou seja, a mais alta temperatura do sistema reacional. Já no fundo do Esgotador é alimentada a corrente de CO₂ gasoso numa temperatura inferior e diretamente num leito líquido. Estes dois fatores caracterizam a queda de temperatura apresentada do primeiro para o último estágio.

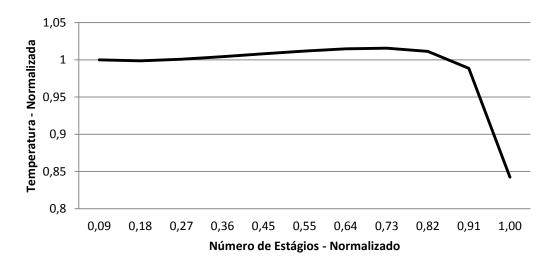


Figura 37 - Perfil de temperatura ao longo do Esgotador.

O perfil da composição da fase vapor, composta de CO₂, NH₃ e H₂O, pode ser observado na Figura 38. A composição do CO₂ apresenta um pico no último estágio. Como já citado

anteriormente, isso deve-se ao fato de que a linha de CO₂ é alimentada no fundo do equipamento.

O perfil de composição da amônia, por sua vez, apresenta seu menor ponto também no último estágio. A função do Esgotador é decompor o carbamato de amônio em amônia e CO₂. A amônia resultante desta decomposição está no estado gasoso e é naturalmente encaminhada para o topo do equipamento. Isto justifica as maiores concentrações de amônia logo no primeiro estágio.

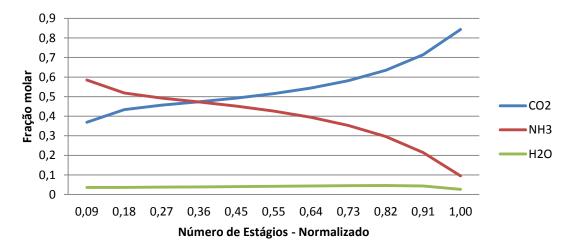


Figura 38 - Composição da fase vapor ao longo do Esgotador.

A Figura 39 ilustra o perfil de composição da fase líquida ao longo do Esgotador. Percebese que nos últimos estágios o teor de carbamato e amônia diminuem. Isto porque conforme calor é fornecido à solução, o carbamato é decomposto em amônia e CO₂ que, pelas condições de operação do equipamento, logo passam para a fase gás. Assim, os teores de carbamato e amônia diminuem do primeiro para o último estágio do equipamento.

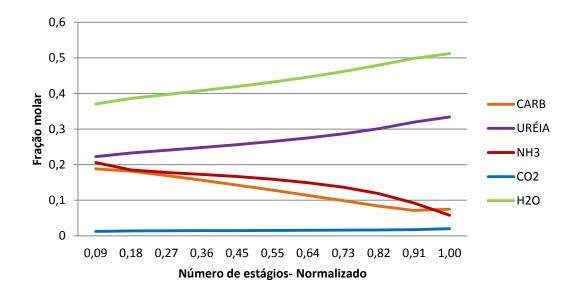


Figura 39 - Composição da fase líquida ao longo do Esgotador.

A fração molar de água ao longo do equipamento aumenta conforme o teor de ureia aumenta também. A ureia nas condições de operação do Esgotador é somente líquida e sua afinidade com a água é tão grande que em diagramas ternários representativos de equilíbrio de fases do sistema, chega-se a representar um único componente: ureia/água (BROUWER, 2009 b). Isto justifica também a baixíssima variação da composição da água ao longo do Esgotador na fase vapor, ilustrada na Figura 38.

A decomposição do carbamato em CO₂ e NH₃ no Esgotador pode ser visto na Figura 40. Como o equipamento foi simulado com troca térmica do estágio 2 ao estágio N-1, há um constante fornecimento de carga térmica para que a reação de decomposição do carbamato ocorra. Assim pode-se observar que há acentuadas variações da vazão molar justamente nestes estágios.

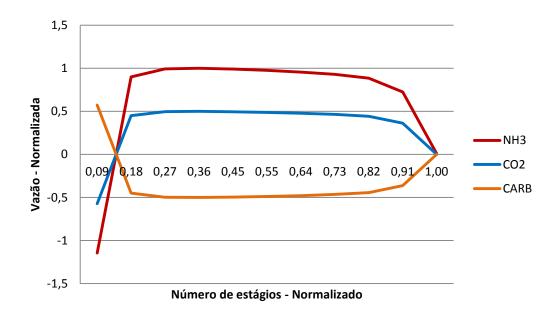


Figura 40 - Decomposição de Carbamato de amônio no Esgotador.

De modo geral, pode-se considerar que o Esgotador foi satisfatoriamente bem representado na simulação.

A Simulação aqui realizada, quando validada com dados industriais de processo, mostrouse com grande acurácia de resultados. De modo geral, pode-se dizer que em todos os equipamentos foi obtido erro inferior a 10% para todos os quesitos avaliados, sendo que as frações mássicas por componente apresentaram-se com erros médios absolutos inferiores a 6%.

Para uma análise mais detalhada, seria interessante dados de desvio padrão dos equipamentos de medição das variáveis aqui utilizadas para validação. Medidores fabris são em sua maioria medidores de campo e podem estar sujeitos a condições ambientais variadas. Isto pode acarretar em corrosão, vibração, instabilidade do sensor e podem levar à descalibração do instrumento. Por isso a validação com resultados de análise de laboratório para a fração mássica dos componentes traz grande confiabilidade à simulação aqui apresentada.

Analisando-se equipamento a equipamento pode-se dizer que o Reator foi adequadamente representado pela sequência de CSTRs proposta. As oito variáveis avaliadas na validação do equipamento, fração mássica de CO₂, NH₃, ureia, H₂O, teor de biureto, conversão de CO₂, razão N/C e razão H/ureia, apresentaram erro médio absoluto máximo de 5%. O perfil da distribuição do tempo de residência e variações de alimentação na razão N/C, dentro da faixa operacional, apresentaram comportamento equivalente ao ilustrado por outros autores.

O Scrubber contou com apenas uma variável para validação do equipamento, sendo esta a temperatura de saída da linha líquida. Esta variável apresentou erro médio absoluto inferior a 5%. Os perfis de temperatura e variações de concentrações de NH₃, CO₂ e carbamato de amônio mostraram-se coerentes com o esperado e foram capazes inclusive de evidenciar o ponto de troca de seção no equipamento. Assim pode-se dizer que o Scrubber foi adequadamente representado pela coluna RADFRAC proposta.

O Esgotador contou com 11 variáveis para validação, são elas: fração mássica de CO₂, NH₃, ureia, H₂O, teor de biureto, eficiência do Esgotador, razão N/C, razão H/ureia, temperatura da linha de saída líquida, vazão de vapor utilizada para aquecimento e produção diária de ureia. Destas, o maior erro obtido foi para a razão H/ureia: 6,60%. E como já comentado, este erro é resultado do acúmulo de outros erros, uma vez que esta variável é obtida pela razão de duas variáveis. Assim pode-se dizer que o Esgotador foi adequadamente representado pela coluna RADFRAC proposta.

Apesar de simulado como um reator Estequiométrico onde a conversão a carbamato e ureia é condicionada a um Design Spec segundo condições de projeto, o Pool Condenser atendeu à finalidade proposta. As duas variáveis utilizadas na validação do equipamento, vazão de vapor de baixa pressão gerado e fração mássica de ureia, apresentaram erro médio absoluto de 7,56% e 0,89% respectivamente. Entretanto, este equipamento acabou limitando a simulação da seção de síntese. Alterações de processo que variem fortemente o equilíbrio de fases no sistema são absorvidas por este bloco de cálculo. Para eliminar esta limitação da simulação seriam necessários alguns pontos de amostragem na linha de saída líquida do equipamento para que se adequasse as equações cinéticas ao processo todo e não somente ao Reator e ao Esgotador.

O Pool Condenser é um equipamento relativamente novo na tecnologia de produção de ureia e não foi encontrado nenhum trabalho que tratasse do comportamento químico que ocorre dentro deste. As diferenças de construção entre Pool Condenser e Reator refletem um efeito de transferência de massa que merece atenção especial ou compensação em termos de ajustes matemáticos na cinética que adequem o sistema ao que de fato ocorre numa planta operante com este equipamento.

Assim, sem dados teóricos ou industriais para a fração mássica de cada componente, pode-se dizer que a consideração de valores de projeto foi uma alternativa adequada e atendeu ao esperado. Entretanto, dados de processo como medição de vazão total da corrente e análises laboratoriais de composição mássica, para a saída deste equipamento, enriqueceriam a simulação e a tornariam ainda mais fiel frente a alterações de processo.

A Tabela 23 traz o conjunto de valores de desvios médio absoluto obtidos na validação da Simulação e a respectiva comparação com os trabalhos citados.

Tabela 23 – Resultados da validação da modelagem proposta para os equipamentos. Variável utilizada na Desvio médio absoluto Desvio médio encontrado Equipamento validação obtido neste trabalho na literatura Vazão de Vapor de Pool 7,56 % Baixa Pressão Gerado Condenser FM de ureia 0,89% (ZHANG, et al., FM de CO₂ 3,29% 8,84% 2005) (ZHANG, et al., FM de NH₃ 4,27% 9,76% 2005) (HAMIDIPOUR, et FM de ureia 4,08% 2,65% al., 2005) (ZHANG, et al., Reator FM de H₂O 0,56% 2,71% 2005) Teor de Biureto 5,00% -Conversão de CO₂ 5,00% 0,44% (ISLA, et al., 1993) (HAMIDIPOUR, et Razão N/C 1,68% 6,90% al., 2005) Razão H/ureia 3,80% Temperatura da linha Scrubber 4,88% de saída líquida (ZHANG, et al., FM de CO₂ 6,04% 5,10% 2005) (ZHANG, et al., FM de NH₃ 4,43% 4,14% 2005) (AGARWALL, et FM de ureia 2,82% -0,2% al., 2002) (ZHANG, et al., FM de H₂O 4,96% 3,92% 2005) Esgotador Teor de Biureto 4,66% Eficiência do 1,21% Esgotador Razão N/C 1,54% Razão H/ureia 6,60% Vazão de Vapor 4,27% -Temperatura da linha 6,15% de saída líquida Produção de ureia 4,65%

Pode-se dizer que, de maneira geral, a simulação apresentou-se com erros inferiores a 10% e é capaz de responder bem a variações de processo.

A tabela 24 traz ainda uma comparação entre os desvios obtidos neste trabalho e os desvios apresentados pelos diferentes trabalhos citados de modelagem e simulação do processo.

Pode-se inferir que, como esperado, os desvios obtidos para o Pool Condenser não apresentam base de comparação na literatura, assim como os desvios apresentado para o teor de biureto tanto no Reator quanto no Pool Condenser.

A saída líquida do Reator possui o maior número de medidas comparativas. Pode-se dizer que os desvios apresentados para as frações mássicas de CO₂, NH₃ e H₂O foram inferiores aos desvios obtidos em Zhang et al. (2005), assim como o desvio da relação N/C quando comparado ao trabalho de Hamidipour et al. (2005). Já o desvio da fração mássica de ureia apresenta-se mais elevado quando comparado ao trabalho de Hamidipour et al. (2005), assim como a conversão de CO₂ a ureia quando comparado ao trabalho de Isla et al. (1993).

O Scrubber não teve medida comparativa similar em outros trabalhos, sendo que foram encontrados na literatura somente desvios relacionados à carga térmica e temperatura da linha de saída gasosa.

Já o Esgotador de Alta Pressão apresentou desvios não muito distantes dos trabalhos apresentados por Zhang et al. (2005) e Agarwall et al. (2002) para as frações mássicas de CO₂, NH₃, ureia e H₂O.

A base comparativa entre este os desvios obtidos neste trabalho e os desvios encontrados na literatura é um fator relevante quando se compara as diferentes metodologias empregadas para a resolução da modelagem de um caso-base.

Desta maneira, pode ser dizer que a modelagem e metodologia aqui empregadas para a resolução do modelo proposto atenderam satisfatoriamente bem quando comparadas a resultados semelhantes obtidos na literatura.

4.2 Redução Do Biureto

A seção de síntese aqui tratada apresenta formação de biureto em três dos quatro equipamentos simulados: Pool Condenser, Reator e Esgotador.

A mensuração do teor de biureto é avaliada em base mássica de ureia, isto é, de acordo com a Equação (37).

$$teor\ de\ biureto = \frac{massabiureto}{massabiureto\ +\ massaureia} \frac{[kg]}{[kg]} \tag{37}$$

Como já citado no item 2.8, a formação de Biureto é fortemente influenciada por altas temperaturas, elevado tempo de residência e baixa concentração de amônia no meio.

De modo geral, para a redução da formação de biureto, pode-se dizer que a operação deve ser ajustada de maneira a atender estes critérios. Ou seja, deve-se operar com as menores temperaturas possíveis, com baixo tempo de residência e elevadas concentrações de amônia.

Desta maneira, com o objetivo de se obter condições favoráveis à produção de ureia com menor teor de biureto, serão analisadas de maneira mais criteriosa algumas variáveis chave do processo. Entende-se por variável-chave a variável que é passível de alteração e que quando alterada pode modificar as condições de operação do processo.

Assim, no subitem seguinte serão analisadas possíveis variáveis-chave da seção de síntese.

4.2.1 Variáveis-Chave da Seção de Síntese

Em princípio, pode-se considerar a variável temperatura da seção de síntese, mas a temperatura dos equipamentos é determinada pela pressão de operação que, por sua vez, é diretamente ligada às condições de equilíbrio do sistema. Assim, não é possível variar temperatura e pressão nos equipamentos. Deste modo, os esforços cabíveis deveriam ser tomados de maneira a reduzir o tempo de residência em cada equipamento e se obter uma relação NH₃/CO₂ na alimentação adequada para desfavorecer a formação do subproduto.

Alterações na razão N/C de alimentação são sentidas diretamente no Pool Condenser. Na tecnologia aqui simulada, a amônia é alimentada via ejetor no Pool Condenser e o CO₂ via Esgotador. Mudanças nesta variável, para a simulação, seriam absorvidas diretamente pelo bloco de cálculo que representa o Pool Condenser, uma vez que, devido à escassez de dados, foi necessário utilizar um reator Estequiométrico simples para a sua representação.

Levando-se em conta o reator, somente poderia ser alterado o nível de operação. Uma vez que o reator de ureia foi simulado como uma sequência de CSTRs em série, para a simulação, operar com nível mais baixo seria equivalente a reduzir o tempo de residência em cada reator da série.

Mudanças relevantes seriam percebidas no reator se fosse possível alterar dados do Pool Condenser, uma vez que deste equipamento se origina a alimentação do reator.

No Pool Condenser seria interessante uma avaliação detalhada do comportamento do sistema ao se variar as condições do condensado alimentado para refrigeração da reação.

Mudanças na pressão do vapor gerado no resfriamento do Pool Condenser provocam alterações no diferencial de temperatura entre o condensado e a solução reagente. Isto, por sua vez, altera a condensação de amônia e dióxido de carbono neste equipamento, a quantidade de carbamato de amônio formada e consequentemente as condições de entrada do reator.

Se no Pool Condenser menor quantidade de carbamato é formada, é no reator que a NH₃ e CO₂ restantes passam para a fase líquida, formam carbamato e fornecem energia para a reação de formação de ureia. Isto certamente alteraria a formação de biureto, uma vez que a fase líquida seria reduzida a um mínimo de tempo de residência nos equipamentos.

Assim, a pressão do condensado alimentado no resfriamento do Pool Condenser, a razão N/C de alimentação na seção de síntese e o nível de operação do reator são variáveis-chave que podem influenciar de maneira positiva a redução da formação do biureto.

No Esgotador a pressão do vapor alimentado para o aquecimento da solução também pode influenciar a formação deste subproduto. A carga térmica do equipamento é variável dependente da quantidade de carbamato que deve ser decomposta em NH₃ e CO₂. Assim, reduzindo-se a carga térmica a um mínimo ótimo, é possível obter significativa variação da composição da solução de saída do equipamento. Pode-se ainda analisar o comportamento da composição de saída para diferentes níveis de operação, o que influenciaria no tempo de residência do equipamento.

Desta maneira pode-se listar as seguintes variáveis-chave da seção de síntese para o projeto em questão:

- a) Razão de alimentação N/C na seção de Síntese
- b) Pressão do vapor gerado no Pool Condenser
- c) Nível de operação do Reator
- d) Pressão do vapor do Esgotador
- e) Nível de operação do Esgotador

Para uma análise mais detalhada sobre quais variáveis seriam mais influenciadoras para a redução da formação de biureto, no próximo subitem serão apresentadas as condições características do problema industrial e a comparação com os dados obtidos com a simulação.

4.2.2 Apresentação do Problema

Ao se comparar dados de projeto e dados de processo dos equipamentos da Seção de Síntese, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 41, percebe-se que há maior produção de biureto na operação do que o planejado no projeto dos equipamentos.

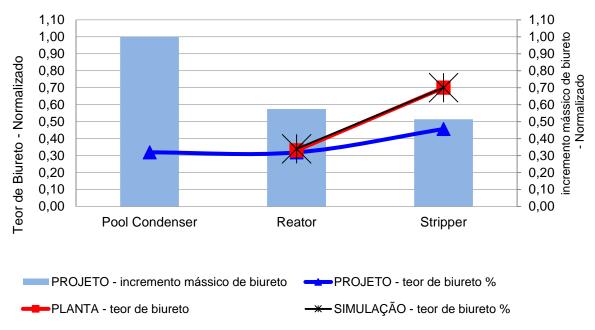


Figura 41 – Comparação do perfil de formação do biureto com dados de projeto, planta industrial e simulação.

Segundo dados de projeto pode-se dizer que, dentre os equipamentos aqui tratados, apesar de o Pool Condenser apresentar o menor teor de biureto, é o equipamento que deveria apresentar maior incremento mássico deste subproduto na seção de síntese. O Esgotador (Stripper), por sua vez, deveria apresentar o menor incremento mássico de biureto.

Analisando-se os dados da planta, percebe-se que o maior desvio com relação a valores de projeto do teor de biureto é apresentado no Esgotador. O reator, por sua vez, apresenta o teor de biureto na saída líquida com valor médio próximo ao valor de projeto.

Comparando-se dados para o teor de biureto de projeto, planta industrial e resultados da simulação, percebe-se grande acurácia de valores entre planta e simulação. Tais dados podem ser visualizados no gráfico da Figura 42. Para este gráfico foram considerados somente dados industriais com valores de capacidade semelhantes aos valores para os quais a simulação foi realizada, ou seja, no intervalo de 86% a 98%.

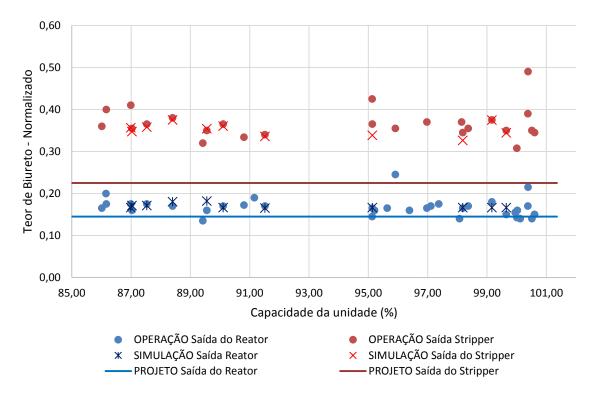


Figura 42 – Composição da formação de Biureto nas linhas líquidas de saída do reator e do Esgotador.

Observando-se o gráfico da Figura 42, pode-se dizer que, comparando-se os resultados das análises de laboratório das linhas de saída líquida do Reator e do Esgotador (Stripper), percebe-se um acentuado desvio do teor de biureto de projeto para o Esgotador.

O valor médio obtido do teor de biureto das análises do Esgotador encontra-se em torno de 56% maior que o valor de projeto. Já para o reator este desvio médio é de aproximadamente 13%.

Apesar de não se ter disponível dados de análise do teor de biureto na linha de saída do Pool Condenser, pode-se dizer que a principal contribuição para a acentuada formação de biureto na seção de Síntese não se deve ao Pool Condenser, uma vez que a saída do Reator apresenta baixo desvio desta variável quando comparada com valores de projeto, mas sim ao Esgotador.

Assim, quando se leva em consideração que a principal contribuição para a acentuada formação de biureto na seção de Síntese deve-se ao Esgotador, se convém direcionar o estudo em questão ao comportamento deste equipamento.

Desta maneira, nos itens a seguir, serão analisadas possíveis alterações nas variáveischave de processo do Esgotador e comportamentos de resposta na seção de síntese.

4.2.3 Variáveis-Chave do Esgotador

Para as variáveis *Pressão do Vapor alimentado ao Esgotador* e *Nível de Operação do Esgotador* faz-se imprescindível a ciência de que quaisquer alterações devem atender a critérios que restringem a saída líquida do equipamento da seguinte maneira:

- ✓O efluente líquido deve conter de 6% a 8% em massa de amônia, quando considerado o carbamato na forma de NH₃ e CO₂.
- ✓ A eficiência do Esgotador, calculada conforme a Equação (29), deve ser em torno de 80%.
- ✓O saturador de vapor opera com pressão entre 17 e 22 bar, de acordo com as condições de capacidade da planta.

Estes pré-requisitos se fazem necessários porque definem as condições de alimentação da seção seguinte da unidade de produção de ureia. Assim, estes critérios devem ser obedecidos para que não haja sobrecarga na operação da seção de baixa pressão da Planta.

Deste modo, as variáveis-chave relacionadas para este equipamento serão avaliadas quanto à sua variação juntamente com o comportamento de resposta da seção de Síntese.

4.2.3.1 Pressão do Vapor

Levando-se em conta os critérios estabelecidos como pré-requisitos para alimentação da seção de baixa pressão da planta, realizou-se uma análise de sensibilidade para diferentes pressões do vapor utilizado para aquecimento do Esgotador.

A Figura 43 ilustra o comportamento do incremento mássico e do teor de biureto na linha de saída líquida do equipamento.

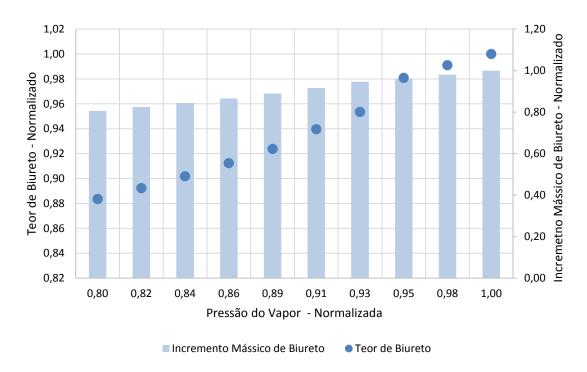


Figura 43 - Variação do Teor de Biureto com a Pressão do Vapor de Alta Pressão.

Pode-se perceber uma relação crescente entre a pressão do vapor utilizado no Esgotador, o teor de biureto e seu incremento mássico. Isto é, quanto mais alta é a pressão do vapor utilizado, mais biureto é formado e maior é o teor deste na linha de saída líquida.

Como o vapor aqui utilizado está na condição de vapor saturado, quanto mais alta a pressão, mais alta é a temperatura deste. Com uma temperatura mais elevada, tem-se uma condição mais propícia à formação de biureto, uma vez que esta reação é endotérmica.

Como nesta etapa de análise foram mantidas constantes todas as variáveis do processo, com exceção da Pressão do Vapor do Esgotador, tem-se que a carga térmica para o serviço também mantém-se inalterada.

Segundo a Termodinâmica, aumentando-se a pressão do vapor e mantendo-se as mesmas condições de saturação, há uma diminuição no calor latente trocado. Assim, quanto mais elevada a pressão, maior será a quantidade de vapor necessária para o mesmo serviço. Tal comportamento pode ser visualizado na Figura 44.

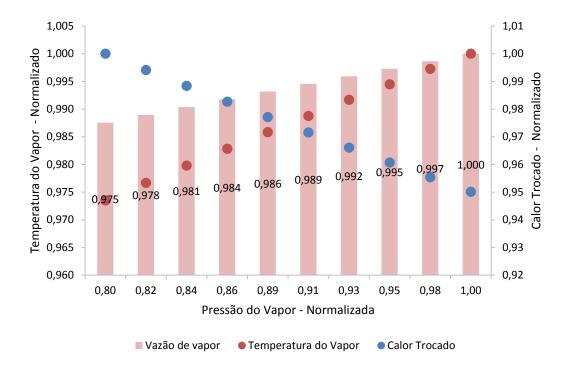


Figura 44 - Calor trocado e temperatura do vapor Saturado, segundo a pressão do vapor

O uso do vapor saturado numa situação como esta garante estabilidade da temperatura durante a condensação à pressão constante. Assim, a pressão de condensação do vapor saturado é capaz de indiretamente controlar a temperatura de operação do equipamento.

Porém, de maneira a avaliar o comportamento do sistema, decidiu-se por variar a saturação do vapor utilizado para o serviço, mantendo-se a pressão constante. Isto é, variar a quantidade de vapor e condensado presente no sistema. O gráfico da Figura 45 ilustra o comportamento da formação de biureto nestas condições.

Para correta leitura deste gráfico, vale a seguinte nota explicativa: 100% corresponde ao ponto onde há somente vapor presente no sistema, sendo este nas condições de saturação; 60 % corresponde ao ponto onde há 60% de vapor nas condições de saturação e 40% de condensado também nas condições de saturação. Assim, quanto maior a porcentagem de vapor, menor a fração representativa da quantidade de condensado junto ao vapor.

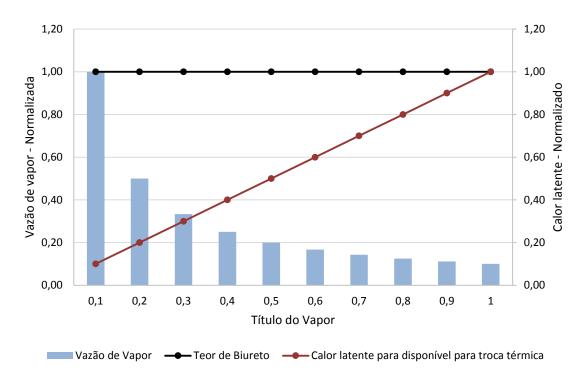


Figura 45 – Variação de título do vapor e produção de biureto.

O gráfico da Figura 45 ilustra a quantidade de vapor utilizada no serviço e a troca térmica conforme a variação da saturação deste. Quanto maior a saturação, maior o calor latente disponível para troca térmica, ou seja, maior quantidade de vapor estará disponível para passar da fase vapor para a líquida. Este fato acarreta numa diminuição da vazão de vapor necessária para o serviço conforme aproxima-se o vapor da condição de saturação.

Neste ponto do estudo foi considerada constante a carga térmica, por isso é possível observar a variação de vazão de vapor para atender o serviço. Sendo a carga térmica constante, a quantidade de biureto formada não sofre alterações. Isso porque sendo a Pressão e Temperatura do vapor constantes e variando-se somente o título do vapor, as condições de formação de biureto não se alteram.

4.2.3.2 Nível de Operação

Para avaliar o comportamento do sistema quando alterado o nível de operação do equipamento foi feita uma relação entre o tempo de residência e o nível de operação do Esgotador. Assim, segundo dados dimensionais de projeto do equipamento, foi calculado o tempo de residência para nível de 100%.

O valor mínimo de nível para operação do equipamento é de 60%. Para níveis inferiores a este valor há passagem direta do CO₂ alimentado pelo fundo e a operação de Esgotamento tem sua eficiência reduzida a valores não operacionais.

Assim, com a correlação obtida, calculou-se o tempo de residência para uma faixa de operação de 60 a 100% de nível.

O gráfico representado na Figura 46 ilustra o comportamento do teor de biureto com o aumento do nível de operação do Esgotador.

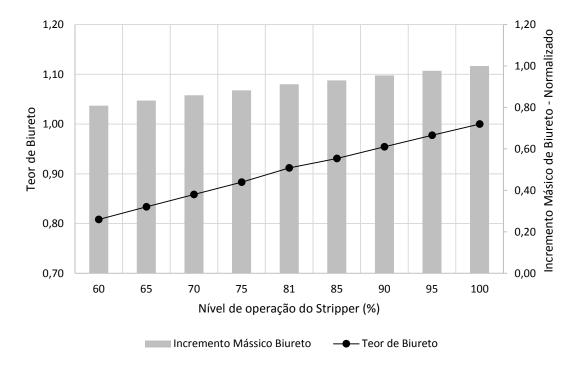


Figura 46 – Teor de Biureto conforme variação do nível de operação do Esgotador.

Como já citado no item 2.8, quanto maior o tempo de residência, maior é a formação de biureto e consequentemente maior é o teor deste no produto final. Fato este observado no gráfico da Figura 46. Quanto maior o nível de operação, maior é o tempo de residência da solução reagente dentro do equipamento e mais biureto é formado.

4.2.3.3 Carga Térmica Fornecida

Nos subitens anteriores foram analisadas as variáveis-chave do Esgotador sempre mantendo a carga térmica constante, uma vez que o serviço a ser realizado era o mesmo em todas as análises. Porém decidiu-se por avaliar o comportamento do sistema quando é fornecida uma carga térmica diferente do valor necessário para o serviço.

Assim variou-se a carga térmica fornecida em 50% para mais e para menos. Os resultados podem ser observados nos gráficos das Figuras 47 e 48.

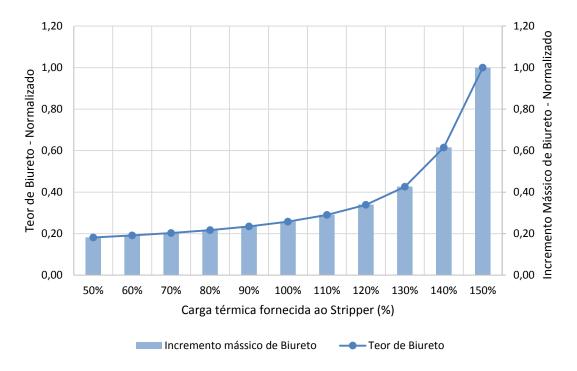


Figura 47 - Variação do Teor de Biureto com a Pressão do Vapor de Alta Pressão.

No gráfico da Figura 47 pode-se observar que para cargas térmicas superiores à necessária para o serviço, o teor de biureto aumenta gradativamente, enquanto que para cargas térmicas inferiores à necessária o comportamento é inverso, isto é, o teor de biureto diminui.

Quando se analisa o perfil da decomposição do carbamato de amônio a NH₃ e CO₂, na Figura 48, percebe-se que quanto maior a carga térmica menor é a quantidade de carbamato, NH₃ e CO₂ presentes na saída líquida e maior é a eficiência do Esgotador.

A decomposição do carbamato de amônio é endotérmica, isto é, precisa de calor para ocorrer. Assim, quanto mais calor é fornecido, mais carbamato se decompõe a NH₃ e CO₂ e consequentemente há menos carbamato presente na linha de saída líquida do Esgotador.

Ao se fornecer maior carga térmica que a necessária, a temperatura do sistema aumenta e isso altera o equilíbrio de fases dentro do Esgotador. Isto justifica o decaimento de amônia e dióxido de carbono na saída líquida, uma vez que estes vaporizaram, deixam o equipamento pela linha de saída gasosa e possivelmente vão alterar as condições de equilíbrio do Pool Condenser também.

O aumento de eficiência do Esgotador, com o aumento da carga térmica, é dado pelo decaimento da presença de amônia.

Já para cargas térmicas inferiores à necessária, o carbamato se decompõe a amônia e dióxido de carbono, com uma extensão molar menor.

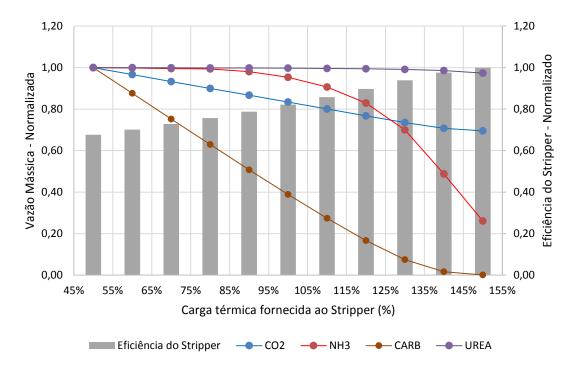


Figura 48 – Comportamento do Esgotador com variação da carga térmica fornecida ao equipamento.

A Tabela 24 traz um resumo das variações realizadas nas Variáveis-chave do Esgotador e o efeito observado unicamente para a redução do biureto, isto é, sem considerar os efeitos operacionais sobre a seção de síntese.

Tabela 24 – Resumo das variações realizadas nas variáveis-chave do Esgotador.

Variável-chave	Efeito na formação de
	biureto
Pressão do Vapor	Quanto menor a pressão,
	menor é o teor de biureto
Nível de Operação	Quanto menor o nível de
	operação, menor é o teor de
	biureto
Carga Térmica	Quanto menor a carga térmica
	fornecida, menor é o teor de
	biureto

Sintetizando o tema que abrangeu este capítulo, pode-se dizer que as variáveis-chave identificadas para se avaliar parâmetros de processo para a redução da formação do biureto foram: a Razão de alimentação N/C na seção de Síntese, a Pressão do vapor gerado no Pool Condenser, o Nível de operação do Reator, a Pressão do vapor do Esgotador e o Nível de operação do Esgotador.

Analisando-se o problema específico da unidade que serviu como base para validação da Simulação, foi identificado que o principal desvio na formação de biureto tem ocorrência no Esgotador. Assim, as variáveis-chave do Esgotador foram analisadas mais detalhadamente.

À carga constante foi constatado que quanto menor a pressão do vapor e menor o nível de operação, menor quantidade de biureto é produzida. E à carga térmica variada, constatouse que quanto menor a carga fornecida ao equipamento, menor é o teor de biureto no produto de Seção de Síntese.

De todo modo pode-se dizer que a identificação e análise das variáveis influenciadoras da formação de biureto foi atendida satisfatoriamente. Entretanto este é um tópico que pode ser estudado de maneira mais detalhada para que se identifique pontos ótimos de operação para o sistema. Entretanto, para tal, devem ser tomados dados de operação do Pool Condenser.

5. CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica aqui apresentada indicou que há poucos estudos que apresentam dados físicos, químicos, cinéticos e termodinâmicos dos componentes e reações envolvidas na produção de ureia e que tenham sido tomados nas condições de operação do processo. Apesar de madura e bem estabelecida no mercado, a tecnologia de produção de ureia é um tema ainda pouco explorado na literatura aberta. São escassos os trabalhos de simulação de uma unidade produtora que considerem a formação de biureto ao longo do processo.

A modelagem e simulação da Seção de Síntese de uma unidade produtora de Ureia operante pelo processo Stamicarbon foi realizada com desvios médios inferiores a 6 % para as composições mássicas analisadas e inferiores a 8 % para as demais variáveis consideradas na validação. Pode-se dizer que este estudo mostrou-se com desvios próximos aos desvios encontrados na literatura. Ao todo foram utilizados 22 parâmetros de processo para a validação.

A identificação e análise de parâmetros de processo que influenciam a formação de biureto na Seção de Síntese apontou para cinco variáveis-chave. Após uma análise mais crítica verificou-se que o Esgotador de alta pressão é o equipamento com maior contribuição para a formação deste subproduto. Assim, variações nas variáveis-chave do Esgotador foram exploradas e constatou-se menor formação de biureto nos seguintes casos: redução da pressão do vapor utilizado para aquecer o equipamento, operação em níveis não elevados e diminuição da carga térmica fornecida ao equipamento.

Para uma análise numérica mais detalhada visando a determinação de um ponto ótimo de operação para a redução da formação de biureto na Seção como um todo, se fazem necessários dados industriais que possibilitem a determinação precisa do comportamento de operação de um Pool Condenser, tendo em vista que não foi encontrado nenhum trabalho que descrevesse um equipamento semelhante.

Trabalhos futuros devem levar em consideração análises de laboratório para a determinação da composição das linhas de saída do Pool Condenser, além da mensuração da vazão de determinadas correntes de processo. A definição de um protocolo de coleta de dados em todos os pontos de amostragem faz-se de suma importância para uma análise mais crítica do comportamento do sistema em cada ponto avaliado. A obtenção de dados como os acima citados auxiliaria na determinação do comportamento cinético específico do caso sob avaliação.

Este estudo apresenta-se como um ponto de partida para pesquisas mais detalhadas de Simuladores para o processo de produção de ureia e também para a formação de biureto ao longo deste.

6. BIBLIOGRAFIA

ABENSUR, S., 1996. *Modelagem Matemática do Reator de Síntese de Uréia*. São Paulo: Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da USP.

ACEA, 2003. Selective Catalytic Reducion, s.l.: s.n.

ADAMS, J. M. & SMALL, R. W. H., 1973. The Crystal Structure of Ammonium Carbamate. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, Volume 29 (11), pp. 2317-2319.

AGARWALL, R., LI, Y., SANTOLLANI, O. & SATYRO, M., 2002. *Modeling of Urea Production Processes*, Vancouver, Canadá: 52nd Canadian Chem. Eng. Conference.

ALCARDE, J., 1998. Os adubos e a eficiência das adubações, São Paulo - SP: ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos.

ALICE WEB, 2015. *ALICEWEB2.* [Online] Available at: www.aliceweb2.mdic.gov.br [Acesso em 21 08 2015].

ASPEN TECH., 2008. Aspen Plus Urea Synthesis Loop Model. s.l.:s.n.

ASPEN TECH., 2012. Manual do Usuário. V 8.0.

BABKINA, T. S. & KUZNETSOV, A. V., 2010. Phase Equilibria in Binary Subsystems of ureabiuret-water System. *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 33-40.

BARANSKI, A., 1963. Kinetics of Synthesis and Decomposition of Urea II - Kinetics of Decomposition of Urea. *Chem. Stosowana, Serv A,* Volume 7, pp. 567-584.

BARANSKI, A., 1964. Kinetics of Synthesis and Decomposition of Urea III - Kinetics of Urea Synthesis in the Presence of Water Excess. *Chem. Stowana, Serv. A,* Volume 8, pp. 281-294.

BARANSKI, A., BLASIAK, E. & MATUSZEWSKI, Z., 1965. Les réactions de Synthése, de décompososition et de condensation de l'úrée. *Chimie & Industrie,* Volume 93, pp. 408-412.

BARANSKI, A. & FULINSKI, A., 1975. Comments on the Thermodynamics of the Urea Synthesis. *J. appl. Chem. Biotechnol.*, pp. 113-114.

BASAROV, A. I., 1868. Direkte Darstellung des Harnstoffs aus Kohlensäure und Ammoniak. *J. Pract. Chem.*, Volume 2 (1), p. 283.

BENNET, R. N., RITCHIE, P. D., ROXBURGH, D. & THOMSON, J., 1953. The System Ammonia Carbon dioxide Ammonium carbamate. Part I - The Equilibrium of Thermal Dissociation of Ammonium Carbamate. *Transactions of the Faraday Society,* Volume 49, pp. 925-929.

BERNARDIS, M., CARVOLI, G. & SANTINI, M., 1989. Urea-NH3-CO2-H2O VLE Calculations Using Extended UNIQUAC Equation. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 53, pp. 207-218. BHDT, 2014. *Reference List for Urea Plants*. s.l.:s.n.

BLASIAK, E., BARANSKI, A. & MATUSZEWSKI, Z., 1963. Kinetics of Synthesis and Decomposition of Urea I - Kinetics of Synthesis of Urea. *Chem. Stosowama*, Volume 73, pp. 3737-3791.

BOUKAI, E., 2011. *Mudanças Tecnológicas para o setor de transporte - Novo perfil das frotas.* s.l.:Petrobras Distribuidora S.A..

BRACK, W. et al., 2014. Kinetic Modeling of Urea Decomposition Based on Systematic Thermogravimetric Analyses of Urea and its Most Important By-Products. *Chem. Eng. Science*, Volume 106, pp. 1-8.

BROUSSE, E., BROUSSE, P. & BUTTIN, L., 1991. Cinetique Chimique non Lineaire: Le Cas de la Reaction de Formation du Carbamate d'ammonium. *Récent Progrès en Génie de Procédés*, pp. 93-98.

BROUWER, M., 2009 a. Thermodynamics of the Urea Process. *Urea Know How,* junho.

BROUWER, M., 2009 b. Phase Diagrams of the Urea Process. Urea Know How, Dezembro.

CALDAS, J. N. & LACERDA, A., 2007. Internos de Torres. Rio de Janeiro: Interciência.

CEKINSKI, E., 1990. Tecnologia de Produção de Fertilizantes. *IPT*, pp. 58-59.

CENPES, 2015. Processo de Produção de Ureia, Rio de Janeiro: s.n.

CLARCK, K. G., GADDY, V. L. & RIST, C. E., 1933. Equilibria in the Ammonium Carbamate-Urea - Water System. *Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations*, pp. 1092-1096.

CLARCK, K. G. & HETHERINGTON, H. C., 1927. The Heat of Formation of Ammonium Carbamate from Ammonia and Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 1909-1915.

CLAUDEL, B. & BOULANI, L., 1988. A new model of gas-solid kinetics: The case of ammonium carbamate formation and decomposition. *Thermochimica acta*, Volume 126, pp. 129-148.

CLAUDEL, B., BROUSSE, E. & SHEHADEH, G., 1986. Novel Thermodynamic and kinetic investigation of ammonium carbamate decomposition into urea and water. *Thermodynamic Acta*, pp. 357-371.

COOK, L., 1965. New York, Patente No 3.211.788.

DAVEY, R., FILA, W. & GARSIDE, J., 1986. The Influence of Biuret on the Growth Kinetics of Urea Crystals from Aqueous Solutions. *Journal Of Crystal Growth*, pp. 607-613.

DENTE, M. et al., 1988. Simulation Program for Urea Plants. *Comput. Chem. Eng.*, Volume 12, pp. 389-400.

DENTE, M., ROVAGLIO, M., BOZZANO, G. & SOGARO, A., 1992. Gas-Liquid Reactor in the Synthesis of Urea. *Chem. Eng. Science*, Volume 47, pp. 2475-2480.

DIAS, V. & FERNANDES, E., 2006. Fertilizantes: Umas Visão Global Estratégica, Rio de Janeiro: BNDES.

DURISH, W., LEMKOWITZ, S. & VAN DEN BERG, P. J., 1980. *Chimia,* Volume 34 (7), pp. 314-322.

DYKYJ, J. et al., 2000. Landolt-Bornstein. Em: *Vapor Pressure of Chemicals - Subvolume B.* Berlim: Springer, p. 30.

EGAN, E. P., POTTS, J. E. & POTTS, G. D., 1946. Dissociation Pressure of Ammonium Carbamate. *Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 454-456.

ELKANZI, E. M., 1991. Res. Ind., Volume 36 (4), pp. 254-259.

FAURHOLT, C., 1925. Studies of Aqueous Solutions of Carbamates and Carbonates. *Journal de Chimie Physique*, Volume 22, pp. 1-44.

FOGLER, H. S., 2009. Elelemtos de Engenharia das Reações Químicas. s.l.:LTC.

FRANCO, J., 2009. Análise do Mercado de Fertilizantes, Rio de Janeiro: PETROBRAS.

FRÈJACQUES, M., 1948. Les Bases Théoriques de la Synthèse Industrielle de L'urée. *Chimie* & *Industrie*, pp. 22-34.

FROMENT, G. F., BISHOFF, K. B. & DEWILDE, J., 2011. Chemical Reactor Analysis and Design. 3 ed. s.l.:s.n.

GARBO, P., 1950. U.S. Patent, Patente Nº 2.524.049.

GOMES, F. P., 2000. Curso de Estatística Experimental. Piracicaba: Nobel.

GUYER, A., 1958. Switzerland, Patente Nº US 2.854.482.

HAMIDIPOUR, M., MOSTOUF, N. & SOTUDEH-GHAREBAGH, R., 2005. Modeling the Synthesis Section of an Industrial Urea Plant. *Chem. Eng. Journal*, Volume 106, pp. 249-260.

HAWORTH, R. C. & MANN, F. G., 1943. Some Properties of Urea, Biuret and Triuret. *Journal of the Chemical Society*, pp. 603-606.

HÜNING, J. F., 1994. Efeito de Variações de Temperaturas e Níveis no Teor de Biureto: Um Fator Determinante Da Qualidade Da Uréia. Curitiba: Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

INMETRO, 2012. Ensaio de Proficiência Para Ensaios da Especificação do ARLA 32 - 1ª rodada. Rio de Janeiro: s.n.

INMETRO, 2013. s.l.:Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.

INOUE, S., KANAI, K. & OTSUKA, E., 1972 a. Equilibrium of Urea Synthesis I. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, pp. 1339-1345.

INOUE, S., KANAI, K. & OTSUKA, E., 1972 b. Equilibrium of Urea Synthesis II. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, pp. 1616-1619.

INOUE, S., OTSUKA, E. & KANAI, K., 1973. Método de Projeto do Reator para Síntese de Uréia. *Kagaku Kogaku*, Volume 37 (2), pp. 193-199.

IRAZOQUI, H., ISLA, M. & GENOUD, C., 1993. Simulation of an Urea Synthesis reactor - 2.Reactor Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 32, pp. 2671-2680.

ISLA, M. A. .., IRAZOQUI, H. & GENOUD, C., 1993. Simulation of an Urea Synthesis Reactor - 1.Thermodynamic framework. *Ind. Eng. Chem.*, Volume 32, pp. 2662-2670.

ISLA, M. A., IRAZOQUI, H. A. & GENOUD, C. M., 1993. Simulation of an Urea Synthesis Reactor 2 .Reactor Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 2671-2680.

JAMES, G. R. & OOMEN, C. J., 1987. The Biuret Myth. *J. Environ. Sci. Health,* pp. 93-104. JANECKE, E., 1930. *Eletrochem.,* Volume 36, p. 645.

JANJIC, D., 1964. Etude de l'equilibre de dissociation du carbamate d'ammonium a l'aide d'un appareil nouveau. *Helv Chim Acta*, Volume 47 (7), pp. 1879-1883.

JONCICH, M. J., SOLKA, B. H. & BOWER, J. E., 1967. The Thermodynamic Properties of Ammonium Carbamate: An Experiment in heterogeneous equilibrium. *J. Chem. Educ.*, Volume 44 (10), p. 598.

KAASENBROOD, P., 1968. The Urea Stripping Process. The tecnical Manufacture of Urea, with CO2 used as reactant and as a Stripping Gas. *4th European Symposium Chem eaction Engineers*, pp. 1-8.

KABO, G. J., KOZYRO, A. A., DIKY, V. V. & SIMIRSKY, V. V., 1995. Additivity of Thermodynamic Properties of Organic Compunds in Crystalline State 2. Heat Capacities and Enthalpies of Phase Transition of Alkyl Derivatives of Urea in Crystalline State. *J. Chem. Eng.*, Volume 40, pp. 371-393.

KASENBROOD, P. J. C., VAN DEN BERG, P. J. & REVALIER, L. J., 1963. Biuret Formation in the Manufacture of Urea. *Agricultural and Food Chemistry*, Volume 11, pp. 39-43.

KAWASUMI, S., 1951. Equilibrium of the CO2-NH3-Urea-H2O System under High Temperature and Pressure I. Equilibrium Pressure of Reaction in Urea Synthesis from Ammona and Carbon Dioxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, pp. 148-151.

KAWASUMI, S., 1953. Equilibrium of the CO2-NH3-Urea-H2O System under High Temperature and Pressure II. Liquid-Vapor Equilibrium in the Loading Mole Ratio of 2NH3 to CO2. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Volume 26, pp. 218-227.

KAWASUMI, S., 1954. Equilibrium of the CO2-NH3-Urea-H2O System under High Temperature and Pressure IV. Liquid-Vapor Equilibrium in the Presence of Excess Ammonia or Carbon Dioxide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* Issue 27, pp. 254-259.

KERNBERGER, H., 2004. Fabrication of the First Pool Condenser in SAFUREX. *Schoeller Bleckmann Nooter*.

KINOSHITA, H., 1953. Synthesis of Melamine from Urea, I. *The Reviwe of Physical Chemistry of Japan*, Volume 23, pp. 1-9.

KIRK-OTHMER, 2007. Concise Encyclopedia of Chemical Technology. 5th edition ed. s.l.:Wiley.

KOEBEL, M. & ELSENER, M., 1995. Determination of urea and its thermal decomposition products by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatografy A*, Volume 689, pp. 164-169.

KRASE, N. W. & GADDY, V. L., 1922. Synthesis of Urea from Ammonia and Carbon Dioxidde. *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* pp. 611-615.

KUCHERRYAVYI, V. I. & GORBUSHEKOV, V., 1969 b. Dependence of the Rate of Urea Synthesis from Ammonia and Carbon Dioxide on an Excess of Water and Ammonia. *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad), Volume 42, pp. 2603-2605.

KUCHERRYAVYI, V. I. & GORBUSHENKOV, V. A., 1969 a. Kinetics of the Rate of Urea Synthesis by the Method of A. I. Bazarov. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, Volume 188, pp. 868-870.

KUCHERYAVYI, V. I. & AL'SHULER, L. N., 1973. Rate constants for urea synthesis from ammonia and carbon dioxide. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, pp. 1672-1676.

KUEMMEL, R., KUEGLER, L., BENDEL, H. & JASCHE, K., 1981. Studies on the Kinetics of the Urea Synthesis Reaction. *Chemische Technik*, pp. 463-465.

LEMKOWITS, S., COOKER, M. & BERG, P., 1973. An empirical thermodynamic model for the amonia-carbon dioxide system at urea synthesis conditions. *J. Appl. Chem. Biotechno*, p. 63.

LEMKOWITZ, S. M., 1975. Phase and Corrosion Studies of the Ammonia - Carbon Dioxide - Water System at the Conditions of the Hot Gas Recirculation Process for the Synthesis of Urea. *Technische Hogeschool Delft*.

LEMKOWITZ, S. M. & VAN DEN BERG, P. J., 1976. Concerning the Thermodynamic Description of the Urea Synthesis Solution. *Delft. Prog. Rep. Serv. A,* Volume 1 (5), pp. 159-160.

LOHS, K., 1978. Friedrich Woehler's Urea Synthesis. *Wiss. Fortschr*, Volume 28 (12), pp. 458-462.

LUCENA, P., 2010. Petrobras - Posicionamento Atual e Perspectivas de Produção de Fertilizantes Nitrogenados. Brasília: s.n.

MANCILESCU, A., 1967. Urea Synhesis Reaction Mechanism. *Rev. Chim.*, Volume 18, pp. 650-660.

MATIGNON, C. & FREJÀCQUES, M., 1920. The Transformation of Ammonia into Urea. *Compt. Rend.*, Volume 171, pp. 1003-1005.

MATIGNON, C. & FREJÀCQUES, M., 1921. Bull. Soc. Chim. France, Volume 29, p. 221.

MATIGNON, C. & FREJÀCQUES, M., 1922. The Transformation of Ammonia into Urea. *Compt. Rend.*, Volume 174, pp. 455-457.

MAVROVIC, I., 1961. Find Equilibrium Urea Yeld. *Hydrocarbon Process. Petrol. Refin.*, Volume 50 (4), p. 161.

MEESEN, J. & PETERSEN, H., 1996. *Ullmanann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l.:Wennheim.

MEESSEN, J., 2014. Urea Synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*, Volume 86, pp. 2180-2189.

MELLO, F. d. A. F., 1987. Uréia Fertilizante. 1ª ed. Campinas: Fundação Cargill.

NEEFT, J., MAKKEE, M. & MOULIJN, J., 1955. Diesel Particulate Emission Control. *Fuel Processing Technology*, Volume 47.

OLIN, J., 1945. U.S. Patent, Patente Nº 2.370.065.

OLIVEIRA, J., GAMBETTA, R. & PINTO, J., 2006. INPI/BRASIL, Patente Nº 00071903.

OTSUKA, E. & INOUE, S., 1974. Optimum Operating Conditions for a Urea Autoclave. The Partial Recycle Process. *International Chemical Eng.*, Volume 14 (1), p. 185.

OTSUKA, E. & KANAI, K., 1965. Reaction between Biuret and Ammonia. *Kogyo Kagaku Zasshi*, pp. 98-101.

PENELOUX, A., RAUZY, E. & FREZE, R., 1982. A Consistent Correction For Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Eq.*, Volume 8, pp. 7-23.

PETROBRAS S.A., 2009. *Fertilizantes Nitrogenados*, s.l.: Audiência Pública - Comissão de Agricultura e Reforma Agrária do Senado Federal.

PETROBRAS S.A., 2012. Produtos Químicos - Uréia. [Online] Available

http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/quimicos/ureia/!ut/p/c5/04_SB8K8x

LLM9MSSzPy8xBz9CP0os3gjf09TAxcjT18DcwsjA09D52DTMLcAA39nE6B8pFm8pb-hv5-3u6GBe7Cns4GRqYdLUJCjk6GFmTkFug2cjEnS7e_v6QrUbeDq6mFsDjSMkG4_j_zcVP1I_Shz3KrM9SNzUtMTkyv1C3JDQyP - [Acesso em 2014].

PIOTROWSKI, J., 1982. Thermodynamic Model of the Urea Synthesis Process. *Zesz. Nauk. Pol. Sl. Chemia*, pp. 1-89.

PIOTROWSKI, J., 1985. Thermodynamics Model of the Urea Synthesis Process. II. Thermodynamic Characteristics of the Chemical Equilibrium. *Chem. Stos.,* Volume 1-2, pp. 41-52.

PIOTROWSKI, J., KOZAK, R. & KUJAWSKA, M., 1998. Thermodynamic Model of Chemical and Phase equilibrium in the Urea Synthesis Process. *Chemical Enginnering Science*, pp. 183-186.

PIOTROWSKI, K., PIOTROWSKI, J. & SCHLESINGER, J., 2003. Modelling of complex liquid vapour equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network. *Chemical Engineering and Preocessing*, pp. 285-289.

POLIDORO, J. C., 2014. Fertilizantes Fosfatados e Potássicos - Mercados e Usos Agrícolas. Rio de Janeiro: Universidade Federeal do Rio de Janeiro.

PRADHAN, A. T. & RAO, M. G., 1970. Application of Digital Simulation to a Typical Industrial Urea Reactor. *Chemical Age of India*, Volume 21 (2), pp. 148-157.

RAMACHANDRAN, B. R., HALPERN, A. M. & GLENDENING, E. D., 1998. Kinetics and mechanisms of the reversible dissociation of ammonium carbamate: involvement of carbamic acid. *The Journal of Physical Chemistry A*, Volume 102 (22), pp. 3934-3941.

RAMASAMY, K., 1988. A Study of the Vapour-Liquid Equilibria Of the System Ammonia-Carbon Dioxide-Water in Relation to the Synthesis of Urea. Tamil Nadu - India: s.n.

RANEV, S., GOLEMANOV, L. & BOZHOV, I., 1982. Simulation Modeling of Chemical Plants. *Tekhniceska Misal*. Volume 19 (5), pp. 7-13.

RASHEED, S. A., 2011. Revamping Urea Synthesis Reactor using Aspen Plus. *UreaKnowHow*, Setembro.

REDEMAN, C., RIESENFELD, F. & LA VIOLA, F., 1958. Formation of Biuret from Urea. *Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 50, pp. 633-636.

RUF, A. & HODEL, M., 1986. Simulation of a Urea Plant. Enhancement of the Yeld with with new Technology. *Swiss Chem,* Volume 18-20, pp. 18-20.

SCHWARTZENTRUBER, J. & RENON, H., 1989. Extension of UNIFAC to High Pressures and Temperatures by the Use of a Cubic Equation-of-State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 28, pp. 1049-1955.

SHAW, W. H. R. & BORDEAUX, J. J., 1955. The Decomposition of Urea in Aqueous Media. *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 4729-4733.

SHEN, H., 2009 a. The Urea Synthesis Reactor, its Dynamic Model and its Industrial Applications - Intoduction Part. *Urea Know How,* maio.

SHEN, H., 2009 b. The Urea Synthesis Reactor, its Dynamic Model and its Industrial Applications. Part 1: Heat and Flow Aspects. *Urea Know How*, agosto.

SHEN, H., 2009 c. The Urea Synthesis Reactor, its Dynamic Model and its Industrial Applications. Part 2: Phase Diagram Aspects. *Urea Know How,* setembro.

SHEN, R. C., 1959. Rate of biuret formation from urea. *Agricultural and Food Chemistry*, Volume 7 (11), pp. 762-763.

SILVA, R. & SAKATA, E., 2008. First Urea Granulation Plant in Brazil, Sao Paulo: Toyo Engineering Corporation.

SOAVE, G., 1972. Equilibrium Constants for Modified Redlich-Kwong Equation-of-State". *Chem. Eng. Sci.*, Volume 27, pp. 1196-1203.

STAMICARBON, B., 2013. Reference List, Sittard, The Netherlands: s.n.

TESLA, N., 2012. Minhas Invenções - A Autobiografia de Nikola Tesla. s.l.:UNESP.

TURCHI, L., NEGRI, F. & NEGRI, J. A., 2013. *Impactos Tecnológicos das Parcerias da Petrobrás com Universidades, Centros de Pesquisa e Firmas Brasileiras*, Brasília: s.n.

UNIDADE DE FERTILIZANTES NITROGENADOS III. 2013. [Filme] s.l.: PETROBRAS S.A..

VOSKOV, A. L., BABKINA, T. S., KUZNETSOV, A. V. & USPENSKAYA, I. A., 2012. Phase Equilibria in the Urea-Biuret-Water System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, pp. 3225-3232.

WANG, X. et al., 2011. Kinetics of the Reversible Reaction of CO2(aq) with Ammonia in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, pp. 6405-6412.

WASEK, K. & SOCHA, J., 1979. Steam Stripper Calculation by Simplified Newton-Raphson Technique. *Chemical Engineering Science*, pp. 623-626.

WIEDEMANN, G., 1848. Ann. Chem., Volume 68, p. 323.

WÖHLER, F., 1828. Ann. Phys. Chem., Volume 2 (12), pp. 253-256.

YAMAMOTO, C., 1990. *Modelagem Matemática e Simulação de Reforma Secundária em Processo de Produção de Amônia*. Sao Paulo: Dissertação de Mestrado da Escola Politénica da USP.

ZENDEHBOUDI, S. et al., 2014. A Dual Approach for Modelling and Optimization of Industrial Urea Reactor: Smart Technique and Grey Box Model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pp. 469-485.

ZHANG, X., ZHANG, S., YAO, P. & YUAN, Y., 2005. Modeling and Simulation of High-Pressure Urea Synthesis Loop. *Computers & Chemical Engineering*, pp. 983-992.

ZOLOTAJKIN, M., SZARAWARA, J. & PIOTROWSKI, J., 1986. Kinetic equation for urea synthesis Process. *Chem. Stosow.*, Volume 30 (1), pp. 85-99.

7. GLOSSÁRIO

Água de make-up

Água de reposição alimentada ao processo com a finalidade de repor a água perdida por evaporação, blowdown (drenagem) e respingo.

Design Spec

Design Specification – Especificação de projeto fornecida pelo usuário ao software AspenPlus®.

Off-gas

Gás produzido como subproduto de um processo industrial. Pode conter inertes ao sistema.

Pool-Condenser

Sem tradução para o português. Equipamento semelhante a um trocador de calor casco-tubo na posição horizontal. Nos tubos há água condicionada circulante para resfriamento da reação de formação de ureia, no lado do casco. Este equipamento possui duas entradas e duas saídas no lado do casco. Em uma das entradas há NH₃ e solução recirculante de carbamato de amônio, enquanto na outra há CO2 vindo da saída gasosa do Stripper. Estas entradas são projetadas de maneira a otimizar a dispersão do gás em contato com a solução de carbamato e amônia e promover um aumento na conversão reacional de formação de ureia. Α saída liquida do equipamento se dá transbordamento enquanto que a saída gasosa se dá por diferença de densidade. A pressão da água para resfriamento da reação é grande influenciadora da conversão de CO₂.

Scrubber

Sem tradução para o português. Equipamento destinado a minimizar a emissão de efluentes gasosos na seção de síntese de ureia. Gases incondensáveis são alimentados ao processo juntamente com a corrente de entrada de CO₂ e como componentes do ar alimentado com o objetivo de passivação de equipamentos da planta. Antes que estes gases tenham saída do sistema são lavados no Scrubber com solução de carbamato proveniente da seção de baixa circulação da planta para

recuperação da amônia residual. O Scrubber é composto de duas seções. A seção de topo é vazia e possui a entrada de solução de carbamato de baixa pressão e a saída gasosa de não condensáveis. A seção de fundo e semelhante a um trocador de calor casco-tubo, onde nos tubos há a solução desgaseifacada de carbamato de amônio e no casco há água condensada de média pressão. O resfriamento dos tubos se dá com o objetivo de condensar NH₃ e CO₂, além de convertê-los em carbamato de amônio. A seção de fundo

Stripper

Trocador Esgotador de Alta Pressão – tradução mais aceita para o português. A função do Stripper é remover carbamato de amônio não reagido da solução de ureia vinda da saída liquida do reator, mantendo a pressão do sistema. Este equipamento tem configuração semelhante a um trocador de calor tipo cascotubo na posição vertical. No lado do casco, vapor de alta pressão é alimentado para suprir o calor necessário à decomposição do carbamato de amônio em amônia e dióxido de carbono, que retornam ao reciclo interno via Pool Condenser. Na tecnologia licenciada pela Stamicarbon, CO2 é utilizado como agente de esgotamento causando uma queda na pressão parcial da amônia e por conseguinte decompondo o carbamato. A utilização de um agente de esgotamento promove maior decomposição do carbamato. Tecnologias que operam sem agente se esgotamento neste equipamento são conhecidas como reciclo total e necessitam de uma seção a média pressão para processamento do produto final.

Stripping por CO₂

Processo utilizado pela licenciadora Stamicarbon para a decomposição do carbamato de amônio na torre de Esgotamento de Alta Pressão. Este processo de decomposição utiliza como agente de esgotamento o dióxido de carbono alimentado ao equipamento

Stripping Térmico

Processo utilizado pela licenciadora Snamprogetti para a decomposição do carbamato de amônio na torre de Esgotamento de Alta Pressão. Este processo de decomposição

utiliza como agente de esgotamento o calor fornecido ao equipamento

Trip

Quando, por condições adversas, um equipamento de processo tem suas condições de operação alteradas bruscamente, o equipamento automaticamente tem seu controle de segurança ativado. Isso causa um repentino corte de matéria-prima, utilidade de processo ou ainda de outras variáveis do equipamento. Esse desligamento automático com queda de produção é conhecido como *trip*.

Vent (ventado)

Orifício de saída de gases de processo inertes ao sistema (ter saída pelo vent).