

SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE SÍNTESE DE UREIA, CONSIDERANDO A FORMAÇÃO DE BIURETO, ATRAVÉS DO FLUXOGRAMA EXEMPLO DO ASPEN PLUS®

Artur Santos Bispo¹; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa² Ana Lucia Barbosa de Souza³

¹ Graduando em engenharia química; Iniciação científica – SENAI CIMATEC; Artur.bispo@outlook.com.br

² Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

³ Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; ana.lbs@fieb.org.br

RESUMO

Para este trabalho foi realizada uma revisão bibliográfica acerca do processo industrial em questão, focando, a priori, na seção de síntese e extraído informações importantes da literatura, tais como os tipos de processos e a descrição destes, propriedades termo-físico-químicas e modelos termodinâmicos e cinéticos referentes ao processo. Ademais, foram executadas as primeiras tentativas de simulação, fazendo uso do fluxograma da seção de síntese presente no *software* Aspen Plus® e dos dados encontrados na literatura. Entretanto, dificuldades foram encontradas tanto no dimensionamento de alguns equipamentos e na tentativa de considerar a formação do biureto, quanto no uso conjunto do fluxograma exemplo do *software* e dados cinéticos/termodinâmicos de simulações da literatura. O objetivo desse trabalho é realizar um procedimento de otimização e intensificação do processo de produção de ureia.

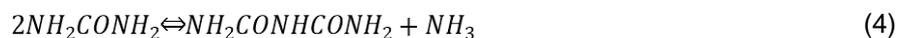
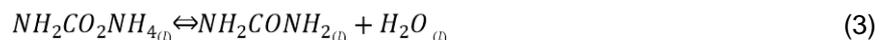
PALAVRAS-CHAVE: Ureia; Stamicarbom; Biureto; Simulação; Intensificação.

1. INTRODUÇÃO

A ureia é um tipo de fertilizante nitrogenado de grande importância para o cenário agrícola, uma vez que este apresenta a maior concentração de nitrogênio (quando comparado à outros fertilizantes sólidos), essencial para o crescimento das raízes, tamanho dos frutos e aumento da produção. De modo geral, a ureia é produzida, em escala industrial, por meio da reação entre a amônia (NH₃) e o dióxido de carbono (CO₂) que ocorre, normalmente, sob altas condições de pressão e temperatura (13 – 30 MPa e 170 – 300 °C), sendo representada pela seguinte equação estequiométrica (Equação 1).^{1,2}



Entretanto, a geração de CO(NH₂)₂ não ocorre de forma direta; ao invés disso, o processo se divide em duas etapas. Em um primeiro momento, ocorre a formação do carbamato de amônio em detrimento da reação direta entre NH₃ e CO₂ (Equação 2) e, em seguida, ocorre a desidratação do carbamato, formando ureia e água (Equação 3). Além disso, há uma terceira reação na qual ocorre a formação do subproduto chamado Biureto (Equação 4) (desconsiderado, na maioria dos casos, devido à sua ínfima produção e à fácil redução desta através do controle de pressão e temperatura).^{1,2}



Referente às reações supracitadas, também foram encontrados, na literatura, os modelos cinéticos correspondentes a cada uma delas, como pode ser visto nas Equações 5, 6 e 7, as quais representam, respectivamente, as equações cinéticas para a formação do carbamato, da ureia e do biureto.²

$$r_1 = 1628 \left(\frac{-62801997}{RT} \right) C_{NH_3}^{0.4} C_{CO_2}^{-0.11} \quad (5)$$

$$r_2 = 12000 \left(\frac{-62801997}{RT} \right) C_{Carb}^{0.39} \quad (6)$$

$$r_3 = 5,84 \left(\frac{-80020000}{RT} \right) C_{Ureia}^4 \quad (7)$$

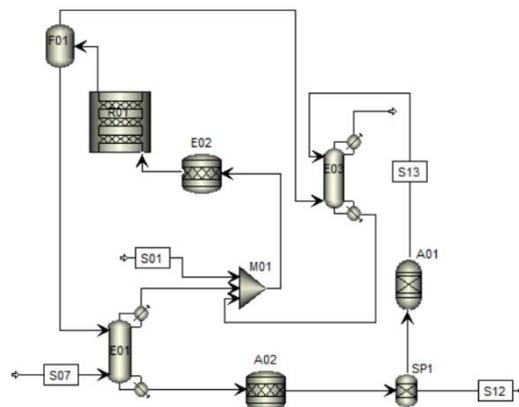
Foi encontrado também, na revisão realizada neste trabalho, o modelo termodinâmico mais apropriado para representar o processo de síntese de ureia, por ser capaz de prever o comportamento de sistemas não ideais com alta eficiência e precisão. O modelo em questão é o SR-POLAR, utilizado por autores como Rasheed (2011) e Chinda (2015).²

Para mais, a pesquisa se aprofundou em aspectos mais técnicos do processo produtivo industrial e na planta em si. Durante as pesquisas, foram identificados três modelos principais de plantas industriais para a geração de ureia, licenciados por diferentes empresas, sendo elas: a Snamprogetti, a Stamicarbon e a Toyo Engineering Corporation. Entretanto, tendo em vista que o modelo de simulação presente no Aspen Plus® - o qual foi utilizado como base das tentativas de simulação - segue a tecnologia referente à Stamicarbon; esta foi usada como foco principal nas revisões e pesquisas.^{1,3}

2. METODOLOGIA

Após toda a etapa de revisão bibliográfica descrita anteriormente, foram realizadas as primeiras tentativas de simulação, visando a obtenção dos balanços de massa e energia do processo de produção de ureia. A princípio, foi buscado e utilizado, no software Aspen Plus®, um fluxograma da seção de síntese, correspondente à tecnologia Stamicarbon (Figura 1), todavia, esta simulação não levava em consideração a formação do biureto.

Figura 1: Seção de Síntese - Ureia



Fonte: AspenPlus

Dessa forma, foram realizadas tentativas de acrescentar a produção deste subproduto ao fluxograma em questão, fazendo uso dos dados encontrados na revisão bibliográfica.

Além disso, as reações de formação e desidratação do carbamato (Equações 2 e 3), no exemplo do Aspen Plus®, estavam submetidas a uma subrotina de usuário (USURA), dificultando o acesso à cinética e à termodinâmica destas. Portanto, foi realizada a substituição dessas reações por novas, do tipo PowerLaw (Lei de Potência), utilizando os parâmetros cinéticos obtidos na revisão, apresentados nas equações 5 e 6.

Foram realizadas, ao todo, três simulações. Após cada uma dessas, era efetuada uma nova revisão nos parâmetros, para que fossem encontradas soluções aos problemas apresentados, a fim de obter uma simulação operante e condizente com a realidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à falta de um determinado parâmetro de componente puro para a ureia e o biureto, a primeira simulação, realizada apenas com a adição das reações 1, 2 e 3 (do tipo PowerLaw), não se mostrou capaz de rodar e apresentar os resultados das correntes de saída do processo. O parâmetro em questão era o PLTDEPOL que, por sua vez, corresponde à pressão de vapor (Líquido x Gás).

$$PLTDEPOL \rightarrow \ln P = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T} + C_{3i} \ln(T) \dots \quad (8)$$

Dentre as soluções encontradas para este gargalo, estava a utilização dos dados de temperatura normal de ebulição, temperatura crítica e pressão crítica (T_b , T_c e P_c , respectivamente), encontrados no banco de dados NIST do Aspen Plus®, para calcular os parâmetros A e B da equação de Antoine (Equação 9), correspondentes aos parâmetros C_{1i} e C_{2i} da Equação 8, tornando possível prever a pressão de vapor.⁴

$$\ln P_{sat} = A + \frac{B}{T} \quad (9)$$

Feito isso, foram obtidos os seguintes resultados para a ureia e o biureto (Tabela 1):

Tabela 1: Parâmetros para Antoine/PLTDEPOL

	A	B
Ureia	7,755	3474,3
Biureto	8,174	4734,2

Fonte: Própria

Tendo esses dados, foi iniciada a segunda tentativa de simulação. Nesta, foi apresentado erro em apenas um dos equipamentos: o reator. Dessa forma, foi realizada a procura pela solução do erro deste, que consistia na falta de outros dois parâmetros para o Biureto: o DHFORM e o DGFORM, sendo eles, respectivamente, a entalpia de formação e a energia livre de Gibbs. O DHFORM foi encontrado no NIST e o DGFORM no website Cheméo⁶, sendo este calculado pelo método de contribuição de grupos Joback.^{5,6}

Tabela 2: DHFORM e DGFORM - Biureto

	Biureto
DHFORM (kJ/mol)	-437,0
DGFORM (kJ/mol)	-69,59

Fonte: NIST/Cheméo

Posteriormente, foi realizada a terceira simulação que, por sua vez, não apresentou erros nos equipamentos da planta, mas sim na convergência do software Aspen Plus[®]. Para o esclarecimento de tal adversidade, foi realizada a tentativa de aumentar o grau de tolerância do método de convergência utilizado pela ferramenta computacional, alterando-o de 0,0001 para 0,1. Entretanto, mesmo após aumentar em 1000 vezes a tolerância e abdicar de quase toda a precisão do método de convergência, a simulação ainda apresentou o mesmo erro e mostrou-se inapta a rodar e fornecer dados satisfatórios das correntes de saída do processo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se inferir que, além da realização de uma detalhada revisão bibliográfica acerca do processo industrial de produção de ureia, obtendo a descrição da seção de síntese de diferentes tecnologias, propriedades termo-físico-químicas, modelo termodinâmico mais adequado e modelos cinéticos referentes ao processo, foram realizados avanços no processo de simulação, tendo em vista que foi notada a provável impossibilidade de simular a planta de síntese de ureia fazendo uso conjunto do fluxograma do Aspen Plus[®] e de dados cinéticos e parâmetros de outras referências. Ademais, para atingir o objetivo de intensificar a planta de Ureia, almeja-se a confecção de um fluxograma novo, desconsiderando, desta vez, a formação do subproduto biureto, uma vez que este, embora seja prejudicial para a comercialização, pode ser desconsiderado, tendo em vista a redução drástica de sua formação através do controle de variáveis como temperatura e pressão.

5. REFERÊNCIAS

- HAMIDEPOUR, Mohsen; MSOTOUFI, Navid; SOTUDEH-GHAREBAGH, Rahmat. **Modeling the synthesis section of an industrial urea plant**. Chemical Engineering Journal 106, p. 249-260, 2005.
- CHINDA, Renata Carolina. **SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE SÍNTESE DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA - PROCESSO STAMICARBON**. Rio de Janeiro, 2015.
- KOJIMA, Y.; MORIKAWA, H.; MACHFUDZ, M. **Development of the ACES 21 Process**. 2000.
- THOMSON, George. **THE ANTOINE EQUATION FOR VAPOR-PRESSURE DATA**. Ethyl Corporation, Detroit, Michigan, 1945.
- Kozyro, A.A.; Frenkel, M.L.; Krasulin, A.P.; Simirskii, V.V.; Kabo, G.Ya., **Thermodynamic properties of biuret in different states of aggregation**. Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.), 1988, 62, 897-899.
- CHEMÉO. Chemeo: High Quality Chemical Properties, 2016. **Chemical Properties of Imidodicarbonic diamide**. Disponível em: <https://www.chemeo.com/cid/12-729-9/Imidodicarbonic%20diamide>. Acesso em: 30/03/2021