



PROJETO, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA

Renata Bandarra Marques Costa

Thiago Felipe Rodrigues Alves Ribeiro

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Mariana de Mattos V. M. Souza, D.Sc.

Dezembro de 2013

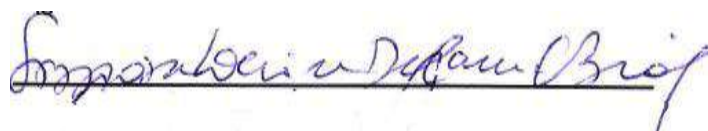
PROJETO, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA

Renata Bandarra Marques Costa

Thiago Felipe Rodrigues Alves Ribeiro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

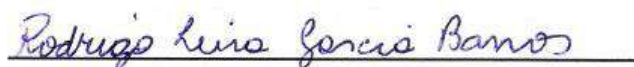
Aprovado por:



Simone Louise Delarue C. Brasil, D.Sc.



Carlos André Vaz Junior, D.Sc.



Rodrigo Lira Garcia Barros, Eng.º

Orientado por:



Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.



Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2013

Ficha catalográfica

Costa, Renata Bandarra Marques.

Ribeiro, Thiago Felipe Rodrigues Alves.

Projeto, Simulação e Otimização de uma Unidade de Produção de Ureia / Renata Bandarra Marques

Costa/ Thiago Felipe Rodrigues Alves Ribeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

x, 94 p.; il.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.

1. Simulação. 2. Modelagem. 3. Ureia. 4. Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza. I. Título.

Citação:

*“A tarefa não é tanto ver aquilo
que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

- *Arthur Schopenhauer*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradecemos aos nossos pais, por toda dedicação e esforço que nos levou a completar esta jornada.

Aos nossos amigos, que tornaram essa empreitada prazerosa mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradecemos também aos nossos orientadores, Carlos Augusto Perlingeiro e Mariana Mattos não apenas por toda ajuda prestada, mas por nos propiciarem a chance de nos superarmos.

Por fim, agradecemos também à professora Dr. Flávia Chaves Alves que, mesmo em seus momentos mais ocupados, nos auxiliou neste projeto de forma sempre solícita.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PROJETO, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PRODUÇÃO DE UREIA

Renata Bandarra Marques Costa
Thiago Felipe Rodrigues Alves Ribeiro

Dezembro, 2013

Orientadores: Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc
Prof.^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

O presente estudo consiste na análise preliminar de uma unidade de produção de ureia através de técnicas de projeto, simulação e otimização de processos. Inicialmente, foram levantadas as principais características deste produto, com ênfase na sua aplicação industrial, propriedades físico-químicas, cinéticas e termodinâmicas. Em seguida, foi realizado um estudo mercadológico sobre este composto a partir de pesquisas e de dados da literatura, a fim de determinar a viabilidade econômica deste empreendimento. Em decorrência dos resultados positivos obtidos, prosseguiu-se com a revisão dos principais processos existentes e suas estratégias para contornar as limitações cinéticas e termodinâmicas encontradas. A partir de critérios técnicos definiu-se o fluxograma embrião, a listagem dos equipamentos e as devidas modelagens matemática (Balanços Materiais e Energéticos). Caracterizou-se o problema como sendo de dimensionamento com otimização, com uma sequência de cálculo cíclica. Foram empregadas as estratégias de cálculo da Engenharia de Processos em conjunto com o método *Hooke & Jeeves* de otimização, visando a maximização do lucro do empreendimento, a partir de uma função objetivo desenvolvida através dos critérios do método *Venture Profit*. Os resultados obtidos da análise indicaram um cenário positivo para implementação da unidade proposta, com retorno de investimento na ordem de 2 milhões de dólares ao ano. A análise de sensibilidade em relação às variáveis desconhecidas resultou em incertezas inferiores a 1%. Todas as simulações foram conduzidas utilizando a linguagem de programação (Excel-VBA), uma vez que esta se mostrou intuitiva e amigável.

Sumário

1.	Introdução.....	11
2.	Revisão Bibliográfica	13
2.1	Propriedades Físico-Químicas.....	14
2.2	Aplicações e Usos.....	16
2.2.1	Uso na Agricultura.....	17
2.2.2	Outros Usos.....	19
2.3	Propriedades Cinéticas e Termodinâmicas.....	20
3.	Análise Econômica	23
3.1	7Cenário Mundial.....	23
3.2	Cenário Brasileiro	25
3.3	Análise da receptividade do mercado brasileiro	29
3.3.1	Análise Econômica Preliminar	29
3.3.2	Cálculo da Margem Bruta	30
3.3.3	Estimativa da Meta de Produção	34
4.	Tecnologias e Processos Existentes	41
4.1	Natureza do Reciclo dos Reagentes.....	42
4.1.1	Processo com uma única passagem pelo reator.....	42
4.1.2	Processo de Reciclo Parcial	44
4.1.3	Processos Convencionais	45
4.1.4	Processos baseados em <i>Stripping</i>	46
	Processo <i>Stamicarbon</i> Original – <i>Stripping</i> via CO ₂	49
	Processo <i>Stamicarbon</i> Urea 2000 plus	52
	Processo <i>Avancore</i>	54
4.2	Processos de acabamento	54
4.2.1	Perolação	54
4.2.2	Granulação	55
4.3	Reações Paralelas.....	56
4.4	Escolha do Processo.....	57
5.	Modelagem Matemática do Processo	58
5.1	Descrição dos equipamentos.....	58
5.1.1	Reator de Ureia.....	58

5.1.2	Coluna de <i>Stripper</i>	59
5.1.3	Condensador de Carbamato de Amônio.....	60
5.1.4	<i>Scrubber</i> Error! Bookmark not defined.	
5.2	Balanços de Massa e Energia	61
5.2.1	Modelagem Cinética	64
6.	Estratégia de Cálculo e Otimização.....	66
6.1	Estratégia de Cálculo.....	66
6.2	Otimização	69
6.3	Função Objetivo	70
6.3.1	Critério Lucro Anual do Empreendimento (" <i>Venture Profit</i> ").....	70
6.3.2	Receita.....	70
6.3.3	Estimativa Dos Custos	73
6.3.4	Estimativa Do Investimento	74
7.	Resultados e Discussões.....	77
8.	Conclusões e sugestões	81
9.	Bibliografia	83
A.1	Processo Snamprogetti- <i>Stripping</i> via Amônia e Térmico	86
A.2	Processo ACES.....	88
A.2.1	Processo ACES Original	88
A.2.2	Processo ACES21:.....	90
ANEXO B – <i>FlowSheet</i> do Dimensionamento com Otimização.....		93

Índice de Variáveis.

- a_x - Razão molar de água/carbamato de amônio no equipamento x ;
- C_{pi} - Capacidade calorífica a pressão constante do componente i ;
- C_x - Concentração de carbamato de amônio no equipamento x ;
- dx - Diferença de temperatura média logarítmica no equipamento x ;
- E - Energia de ativação da reação de desidratação do carbamato de amônio;
- $f_{i,j}$ - Vazão molar do componente i na corrente j ;
- H_1 - Entalpia de formação de carbamato de amônio;
- H_2 - Entalpia de desidratação do carbamato de amônio;
- k_0 - Constante pré-exponencial da reação de desidratação do carbamato de amônio;
- K_{eqr} - Constante de equilíbrio da reação de formação do carbamato de amônio no Reator de Ureia;
- k_x - Constante cinética da reação de desidratação do carbamato de amônio no equipamento x ;
- L - Calor latente de vaporização da água;
- P_r - Pressão no Reator de Ureia;
- Q_x - Calor de aquecimento/resfriamento do equipamento x ;
- R - Constante dos gases perfeitos;
- r_{2x} - Taxa cinética de reação da formação de carbamato de amônio no equipamento x ;
- r_{3x} - Taxa cinética de reação da desidratação do carbamato de amônio no equipamento x ;
- S_x - Área do trocador de calor do equipamento x ;
- TEU - Temperatura de entrada de água de resfriamento;
- TEV - Temperatura de entrada de vapor;
- T_j - Temperatura da corrente j ;
- T_r - Temperatura de referência;
- U_x - Coeficiente global de transferência de calor;
- V_1 - Volume do Reator de Ureia;
- V_2 - Volume do *Scrubber*;
- V_3 - Volume do Condensador de Carbamato de Amônio;
- V_4 - Volume do *Stripper*;

X_r - Conversão de carbamato de amônio no Reator de Ureia;

X_{st} - Conversão de carbamato de amônio no *Stripper*;

W_j - Vazão molar global da corrente j .

1. Introdução

A ureia é um composto químico de fórmula $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, cujo ciclo metabólico pode ser descrito pela sua formação no fígado, circulação pela corrente sanguínea e excreção pelo rim. O corpo humano produz de 20 a 30g de ureia por dia [1].

Este composto tem um papel importante em processos biológicos e industriais, sendo o principal fertilizante nitrogenado consumido no mundo todo, uma vez que dentre os compostos amoniacais, este produto se destaca por possuir alto teor de nitrogênio, causar menor acidificação do solo e possuir tecnologia de produção eficiente. A utilização contínua de fertilizantes é necessária no setor agroindustrial, já que o nitrogênio presente no ar encontra-se em uma forma não disponível para as plantas, sendo necessária a utilização de componentes de fontes antropogênicas. Além disso, a ureia é usada na produção de resinas, adesivos, aglomerados, laminados de madeira, tintas, vernizes, cosméticos, espumas e alimentação animal.

A demanda por este produto no cenário nacional ganha destaque não só pela baixa fertilidade dos solos brasileiros, mas também pela dependência de importações para suprir as necessidades do mercado, prejudicando a balança comercial e atrasando o desenvolvimento do setor agropecuário.

Atualmente os únicos produtores de ureia no Brasil são a Vale Fertilizantes e a Petrobras, caracterizando um duopólio que responde pela produção de 1,5 milhões de toneladas por ano. Contudo, estima-se que a demanda brasileira ultrapassa a atual média de crescimento mundial de 3% a.a, índice acelerado pelo aumento da demanda de produção de alimentos para exportação e consumo nacional, oriundas do crescimento populacional. Este cenário, juntamente com o aumento do preço do gás natural, explica a valorização da ureia no mercado, tornando sua importação cada vez mais inviável e a sua produção cada vez mais atrativa.

Contudo, apesar das perspectivas de aumento de produção no Brasil decorrentes da implementação de duas novas fábricas pela Petrobras, um estudo mercadológico aponta que elas serão incapazes de suprir o cenário nacional pelo fertilizante. Observando-se uma janela de oportunidade em tal panorama, optou-se por estudar a viabilidade de uma nova unidade produtora de ureia que supra por inteiro a demanda nacional.

Entretanto, como é de se esperar de uma tecnologia difundida mundialmente há mais de cem anos, existem diversas formas de produção desenvolvidas para garantir a alta eficiência que os processos possuem atualmente. Cada tipo de processo apresenta diferentes estratégias de como lidar as limitações

cinéticas e termodinâmicas impostas pela síntese, resultando em uma multiplicidade de arranjos possíveis, que interferem diretamente no lucro do empreendimento e, portanto, na viabilidade da unidade.

Dessa forma, pode-se resumir o objetivo do presente estudo em determinar a tecnologia e as condições ótimas de operação de uma unidade de produção de ureia que garantam a autossuficiência do mercado nacional e boa atratividade econômica.

O texto organizou-se de maneira crescente, apresentando primeiramente as principais características do composto químico e suas diversas aplicações. No capítulo seguinte é apresentado um estudo mercadológico com ênfase no cenário nacional, cujo objetivo foi analisar a viabilidade preliminar da nova unidade e estimar a meta de produção que atingisse a autossuficiência do mercado brasileiro. Posteriormente, dedicou-se um capítulo para apresentação das diferentes tecnologias mais difundidas, eluciando suas diferentes estratégias para contornar as limitações citadas anteriormente. A partir da definição da tecnologia a ser adotada, realizou-se a listagem dos equipamentos e as devidas modelagens (Balanços Materiais e Balanços Energéticos). Na sequência, apresentou-se os recursos computacionais e estratégias de cálculo utilizados para resolver o problema de dimensionamento com otimização com uma sequência de cálculo cíclica. No capítulo final, realizou-se uma análise crítica dos resultados, análise de sensibilidade dos parâmetros incertos e sugestão de futuros trabalhos que agregariam valor ao desenvolvimento presente.

2. Revisão Bibliográfica

A amônia é um composto tóxico para o organismo, que deve ser transformado de forma que não requeira grandes volumes de água, para não desidratar as células. Desta forma, a teoria mais aceita é que durante a evolução natural das espécies, o sistema excretor tenha desenvolvido o ciclo da ureia. Embora seja um mecanismo muito eficiente para o organismo, o processo de isolamento da ureia a partir da urina para a produção de fertilizantes demandaria sistemas complexos de purificação de metais pesados e uma reforma no sistema sanitário e cultural existente [2].

Em 1773, Hilaire Marin Rouelle (1718-1779), químico francês, isolou a ureia da urina humana e de ruminantes. A ureia teve um papel essencial no desenvolvimento da química orgânica, já que foi o primeiro composto orgânico a ser sintetizado a partir de compostos inorgânicos, em 1828 pelo Friederich Wohler (1800-1882). Essa síntese foi um marco para a superação da teoria vitalista proposta pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), em 1807, que defendia que compostos orgânicos somente poderiam ser obtidos a partir de organismos vivos, únicos a conter a “força vital” necessária para tal síntese [3].

Em 1828, Wöhler descobriu que a ureia poderia ser produzida da reação da amônia com o ácido ciânico em solução aquosa, conforme a Eq. (1). O objetivo original da experiência era reagir amônia e ácido ciânico na tentativa de obtenção do cianeto de amônio. Contrariando suas expectativas, o cientista percebeu que a ureia, isômero do ácido ciânico, resultava dessa reação, fato que comprovou quando comparou o produto obtido com a urina isolada de animais [1,2,4].



No início do século XX, a ureia era produzida em escala industrial pela hidratação da cianamida de cálcio, como pode ser observado nas Eq. (2) e Eq. (3).



O ponto inicial na produção industrial de ureia é a síntese de Basaroff, na qual a ureia é obtida pela desidratação do carbamato de amônio a alta temperatura e pressão [1]. Esta reação é constituída de duas etapas, conforme as Eq. (4) e (5):

- Formação do carbamato de amônio ($\Delta H = - 117 \text{ kJ/mol}$):



- Desidratação do carbamato de amônio ($\Delta H = + 15,5 \text{ kJ/mol}$):



A primeira reação é exotérmica e muito rápida em ambas as direções, de tal maneira que pode ser considerada em equilíbrio nas condições industriais, ainda mais considerando que o tempo de residência é alto. Pesquisadores assumem existir um equilíbrio líquido-vapor e que amônia e o dióxido de carbono reagem na fase líquida [1,2,5,6].

A segunda reação é endotérmica, não alcança o equilíbrio e é a etapa lenta, favorecida com o aumento da temperatura. Como é produzido mais calor na primeira reação do que na segunda, o processo global é exotérmico. Como consequência desse equilíbrio, as plantas atuais tendem a priorizar a otimização da decomposição do carbamato [1,5,6].

2.1 Propriedades Físico-Químicas

A ureia, também conhecida como carbamida, isourea, carbonildiamida, carbonila diamina, entre outros, é um composto altamente solúvel em diversos solventes, produzido pelo corpo dos vertebrados no metabolismo de proteínas, e posteriormente excretado.

A molécula da ureia é constituída por uma carbonila que liga dois grupos aminos, pertencendo à função amida, também chamada de diamida. A molécula de ureia é mostrada na Figura 1.

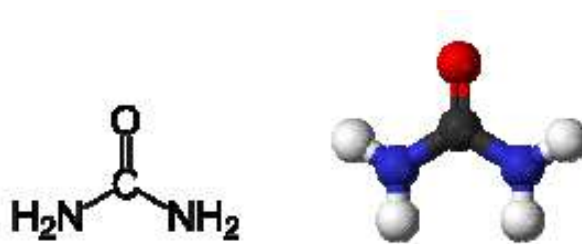


Figura 1. Molécula de ureia.

Analisando-se a molécula, podemos notar a sua simetria de estrutura plana e presença concomitante de oxigênio e nitrogênio, que propiciam grandes possibilidades de pontes de hidrogênio entre as moléculas, o que explica seu caráter altamente hidrossolúvel.

A ureia forma cristais brancos, inodoros, longos e em formato de agulha, mas também podem aparecer na forma de prismas rombóides (Figura 2).



Figura 2. Cristais prismáticos tetragonais de ureia, da ordem de 50 micrometros.

Na faixa de temperaturas de 133-150°C a densidade da ureia pode ser calculada pela Eq. (6) e sua viscosidade dinâmica pela Eq. (7) [1].

$$\rho = 1638,5 - 0,96 \times T \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\ln \eta = \frac{6700}{T} - 15,311 \quad \text{Eq. (7)}$$

Na faixa de temperatura variando entre 240-400K, a capacidade calorífica molar da fase sólida pode ser descrita pela Eq. (8).

$$Cp = 38,43 + 4,98 \times 10^{-2} \times T + 7,05 \times 10^{-4} \times T^2 - 8,61 \times 10^{-7} \times T^3 \quad \text{Eq. (8)}$$

Em solução aquosa tem comportamento de base, pois libera íons amônio e hidroxila. A ureia tem alta solubilidade em água e etanol, é insolúvel em etano e benzeno e solúvel em pirimidina (composto similar ao benzeno e piridina) e em ácido acético.

A ureia forma uma mistura eutética a -11,5°C com composição mássica de 67,5%. Sua solubilidade em diferentes solventes, a diferentes temperaturas, pode ser resumida pela Tabela 1.

Tabela 1. Solubilidade da ureia (%p/p de ureia) (2012) [1].

Solvent	Temperature, °C					
	0	20	40	60	80	100
Water	39.5	51.8	62.3	71.7	80.2	88.1
Ammonia	34.9	48.6	67.2	78.7	84.5	90.4
Methanol	13.0	18.0	26.1	38.6		
Ethanol	2.5	5.1	8.5	13.1		

Outras propriedades físicas podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades física da ureia.

PROPRIEDADE	VALOR	UNIDADE
Nomenclatura IUPAC	dianíminometanal	
Número CAS	57-13-6	
Fórmula molecular	CH ₄ N ₂ O	
pH (100g/L H ₂ O a 20°C)	8,0 – 10,0 ⁽¹⁾	
Massa molar	60,055	g/mol
Ponto de fusão	133,3	°C
Ponto de ebulição	decompõe	-
Massa específica (a 20°C)	1,323	g/cm ³
Solubilidade em água (a 25°C)	120	g/100ml H ₂ O
Índice de refração (n _D)	1,484	-
Calor de solubilização em água	243	J/g
Densidade bulk	0,74	g/cm ³
ΔH ^o formação cristal	-333,1	kJ/mol
ΔH ^o formação gás	-245,8	kJ/mol
ΔH ^o combustão cristal	632,7	kJ/mol
ΔH _{fusão} (T _m =133,3°C)	13,9	kJ/mol
Constante de dissociação; pKa (25°C)	0,1	
Coefficiente de dissociação D _{ureia,H2O} (@ 25°C)	1,38x10 ⁻⁵	cm ² /s
Calor específico	a 0°C	1,439
	a 50°C	1,661
	a 100°C	1,887
	@ 250°C	2,109

Fontes: LIDE, 2007 e KIRK OTHMER.

2.2 Aplicações e Usos

Mais de 90% da produção mundial de ureia se destina a produção de fertilizantes. No Brasil o setor de fertilizantes consome de 60 a 90% da ureia, como pode ser visto na Figura 3 [1,2].

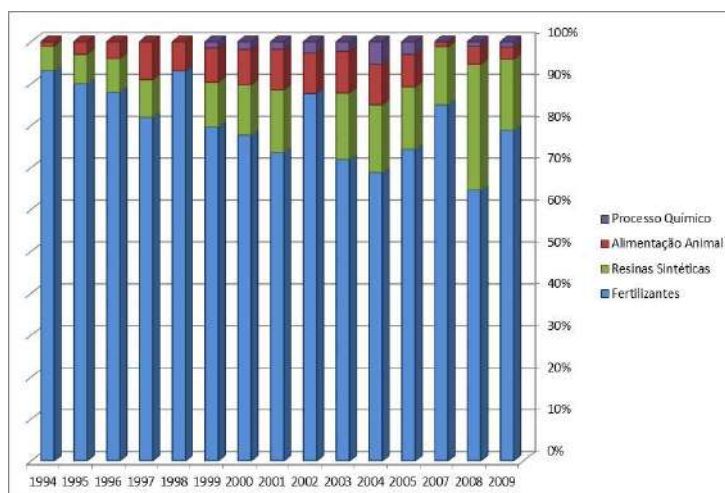


Figura 3. Distribuição do mercado de ureia no Brasil. Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM (2011)

2.2.1 Uso na Agricultura

O nitrogênio é um constituinte da estrutura química de moléculas das células, tais quais aminoácidos, DNA, RNA e clorofilas. A escassez deste elemento limita o crescimento de plantas e interfere no processo de fotossíntese. O gás nitrogênio presente no ar está em sua forma inerte, portanto as plantas não são capazes de absorvê-lo, necessitando que o mesmo esteja na sua forma iônica (nitratos e amônio) para suprir as necessidades nutritivas agrícolas. Logo, diferentes aditivos são utilizados para aumentar a fertilidade do solo, não só em relação ao componente nitrogênio, como também em relação a outros componentes como o fósforo e potássio. A origem de cada fertilizante quanto aos seus reagentes pode ser exemplificada na Figura 4.

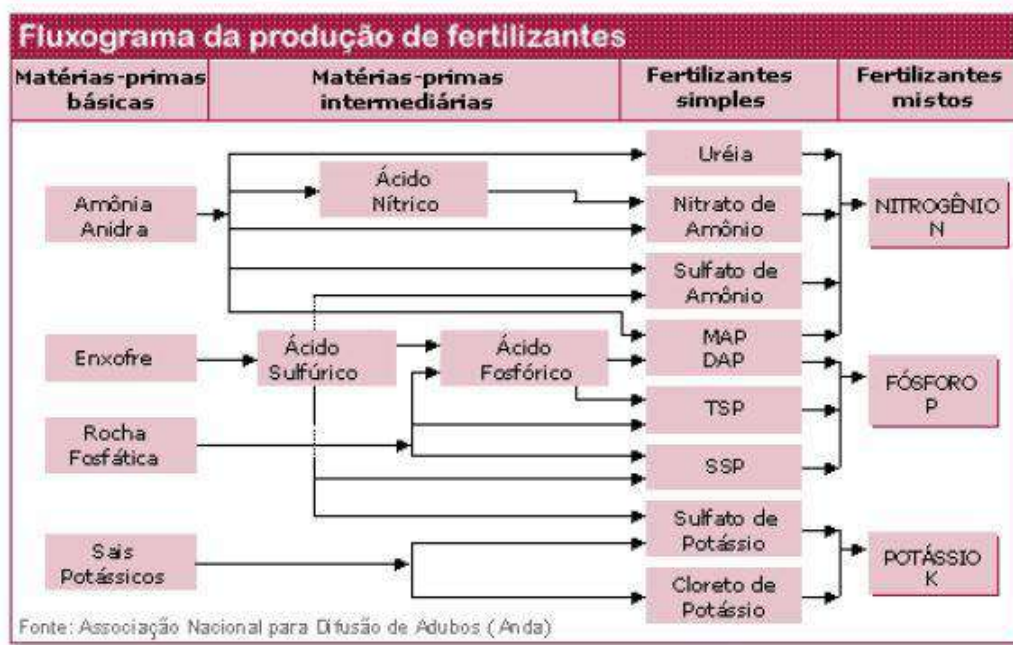
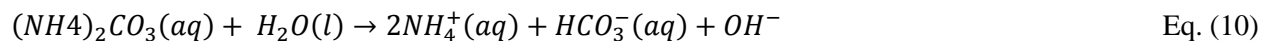
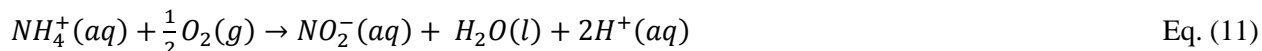


Figura 4. Fluxograma da produção de fertilizantes [7].

No caso específico da ureia, ao ser aplicada no solo e em contato com umidade, sofre hidrólise, gerando íons amônio, bicarbonato e hidroxila. Estes componentes causam, em um primeiro momento, um sensível aumento do pH do solo, principalmente ao redor dos grânulos do fertilizante, podendo o pH chegar a valores de 10, explicados pelas Eq. (9) e Eq. (10).



Entretanto, por ação de bactérias *Nitrossomonas*, em presença de oxigênio, o íon amônio é transformado em nitrito, formando íons H^+ e diminuindo o pH do solo, podendo o mesmo retornar aos valores anteriores à adubação. Tal reação segue de acordo com a Eq. (11).



O emprego de ureia é de vital importância na agricultura, devido ao fato de possuir um alto teor de nitrogênio (cerca de 46%) [1], menor acidificação do solo em relação a outros fertilizantes nitrogenados, tecnologia de produção eficiente que barateia custos de transporte e armazenamento, facilidade e segurança de aplicação (não é explosivo), grande facilidade no controle da poluição gerada na sua produção e flexibilidade para ser utilizado em solos úmidos, diferentemente dos nitratos. Entretanto, podem ocorrer muitas perdas de nitrogênio por volatilização em solos alcalinos, caso se encontre na sua forma aniônica [3].

Quando combinada com outros macronutrientes essenciais em células vegetais, como fósforo e potássio, o fertilizante complexo NPK é obtido. A proporção na qual os nutrientes são misturados depende apenas do fim a que se destina e ao tipo de solo que o requisita.

Os maiores produtores de nutrientes NPK são a China, Estados Unidos, Índia, Rússia e Canadá, respectivamente. O Brasil não é autossuficiente na produção destes insumos, apesar dos solos apresentarem baixa fertilidade e necessitarem de fertilização constante, o que valoriza a importação dos mesmos [2].

A ureia pode ser comercializada como fertilizante na forma granulada ou perolada. A forma perolada era a mais comercializada até 2000, quando houve o surgimento de novas unidades de produção que passaram a adotar a forma granulada, conforme Figura 5.

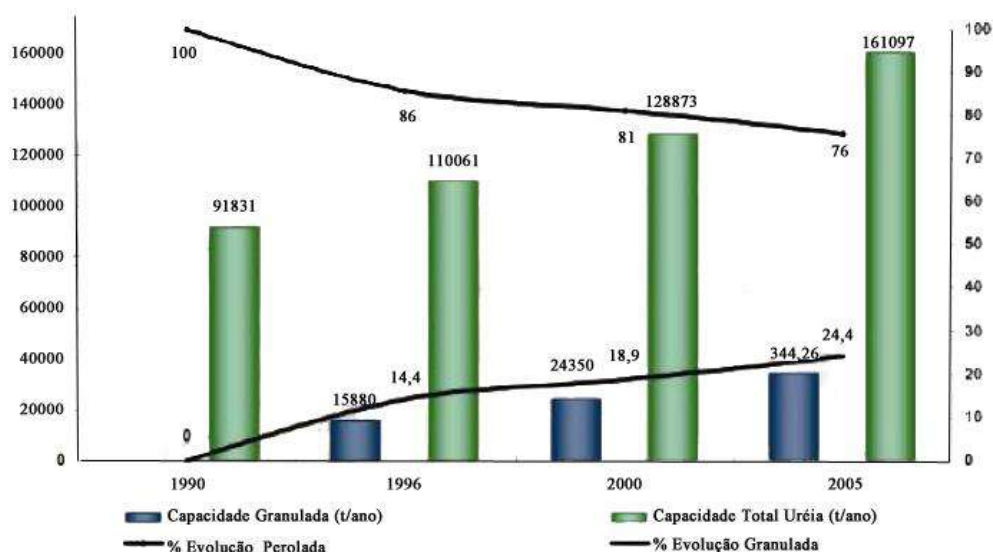


Figura 5. Evolução da comercialização de ureia perolada e granulada [13]

A diferença entre ambas as formas está apenas no diâmetro médio dos grãos de ureia (1,6 milímetros no caso da perolada, e de 2 a 4 milímetros no caso da granulada). O processo de granulação aumenta o diâmetro dos grãos através da adição de diversas camadas da solução de ureia. Tal procedimento aumenta a resistência e uniformidade dos grãos, diminui a taxa de liberação de nitrogênio e reduz a segregação deste fertilizante quando misturado a outros, conseqüentemente, aumentando a qualidade do produto final e aumentando seu valor de mercado. No Brasil, o processo de granulação teve início na fábrica da Petrobras (FAFEN-SE), em 2007.

O fertilizante a base de ureia é considerado não perigoso, pois não necessita de nenhum cuidado específico no seu transporte, apenas do uso de equipamentos de proteção individual (EPI) no seu manuseio. Por outro lado, seu armazenamento exige certo cuidado, pois, embora não seja inflamável, é corrosivo e danifica aço-carbono.

É recomendado que o armazenamento seja feito em sacos de polipropileno, em condições ambientes de temperatura e pressão, mantendo em local livre de umidade e bem arejado. Deve-se evitar contato com a água, nitrato de amônio e cianamida cálcica [2].

2.2.2 Outros Usos

A ureia é utilizada na alimentação de bovinos, caprinos e ovinos por ser de fácil fornecimento aos animais e baratear o custo por unidade de proteína, em função do alto teor de nitrogênio existente.

Na indústria química a maior aplicação da ureia se dá como matéria prima na produção de plásticos, como, por exemplo, a resina ureia-formaldeído. Entretanto, o formaldeído é um composto de alta toxicidade e perigoso, comprometendo o uso futuro do mesmo.

A ureia também é conhecida por aumentar a absorção da pele, sendo largamente utilizada em cremes dermatológicos para potencializar a ação de substâncias hidratantes.

O óxido nitroso, um grande potencializador do efeito estufa, é um intermediário de processos de nitrificação e desnitrificação do solo, que ocorrem de forma frequente quando ureia ou quaisquer fertilizantes nitrogenados são utilizados, polemizando sua utilização indiscriminada.

A ureia tem ganhado bastante destaque nos últimos anos com sua utilização de cunho ambiental como agente redutor nos processos de Redução Catalítica Seletiva (SCR) e de Redução Catalítica Não Seletiva (SNCR) de NOx, em fontes móveis e fixas.

2.3 Propriedades Cinéticas e Termodinâmicas

Na produção da ureia, o comportamento das fases dos componentes durante a síntese é importante. Em todos os processos comerciais, as condições de pressão e temperatura estão acima das condições críticas para os reagentes, o que faz com que tanto o NH₃ quanto o CO₂ estejam num estado supercrítico. A interação entre NH₃ e CO₂ resulta em um comportamento altamente azeotrópico descrito por Kaasenbrood e Chermi [1].

Um esquema do equilíbrio físico e químico desse processo geral é mostrado na Figura 6. É importante ressaltar que existe um consenso que as reações ocorrem na fase líquida [1,5,6,8,9].

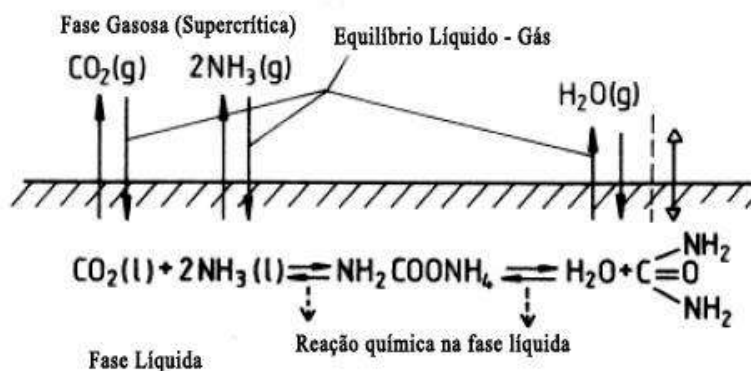


Figura 6. Equilíbrio de fases do processo de produção da ureia.

Percebe-se que o equilíbrio químico é altamente dependente do equilíbrio termodinâmico, que envolve a formação de azeótropos, estado supercrítico, diferenças de solubilidade e, por isso, ainda não é bem determinado.

As tentativas de modelar o equilíbrio químico são divididas em modelos derivados de regressão de dados, modelos rigorosos baseados na termodinâmica e modelos mistos, que combinam os dois primeiros. As primeiras tentativas para descrever o equilíbrio das reações (descritas pelas Eq. (4) e Eq. (5)) foram feitas por Frejacquès [1,6] e visavam propor uma modelagem para determinar as condições ótimas do processo. Até então dados qualitativos eram utilizados para a operação, conforme mostrado nas Figuras 7 a 9.

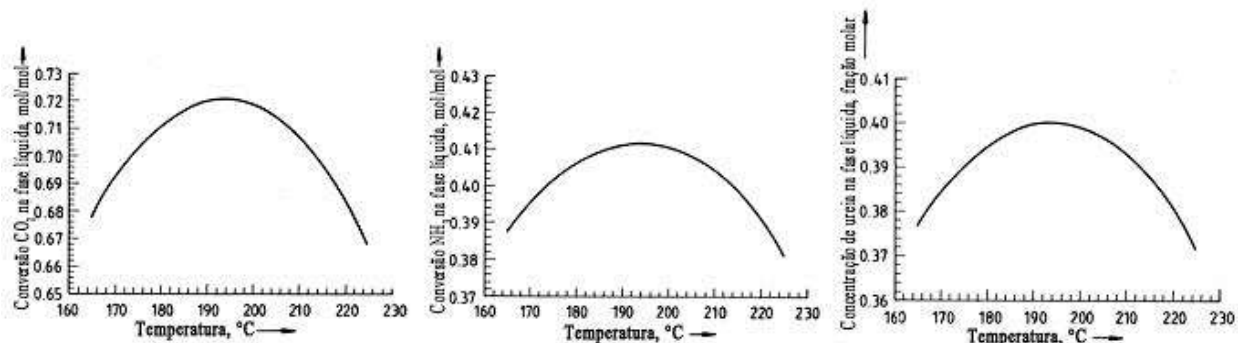


Figura 7. Conversão de CO₂ e NH₃ e formação de ureia em função da temperatura [1].

A concentração de ureia em função da temperatura passa por um ponto de máximo. Qualitativamente isso pode ser explicado pelas entalpias de reação: o aumento da temperatura favorece a reação de decomposição do carbamato, mas desfavorece a reação da amônia com o dióxido de carbono. Arbitariamente, tanto a conversão do dióxido de carbono quanto da amônia podem ser escolhidas para acompanhamento do processo. Historicamente, tem-se escolhido o gás carbônico como componente chave, em função do momento econômico atual [1].

Nota-se também que as regiões entre 180°C e 200°C apresentam maiores conversões tanto para o dióxido de carbono quanto para a amônia.

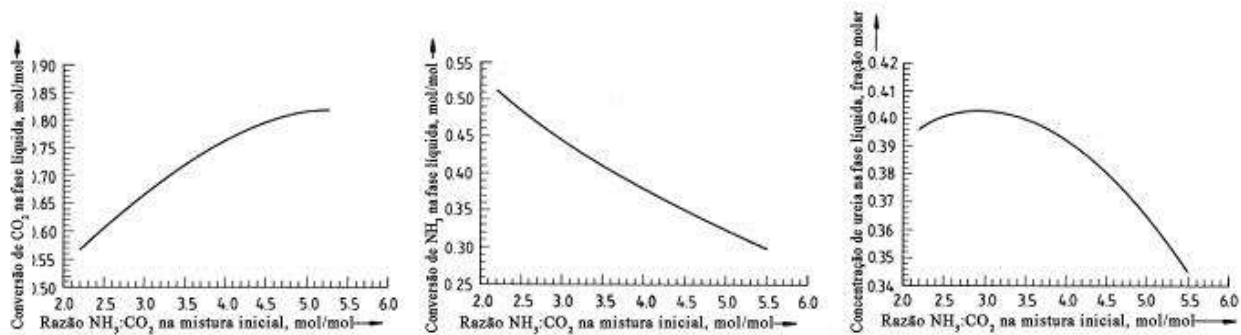


Figura 8. Conversão de CO₂, NH₃ e formação de ureia em função da razão molar de NH₃ / CO₂ inicial [1]

A formação da ureia em função da razão molar de NH₃ / CO₂ alcança um ponto de máximo acima das proporções estequiométricas, ou seja, NH₃ deve estar em excesso. O aumento da razão NH₃ / CO₂ favorece a conversão do CO₂ em detrimento do NH₃.

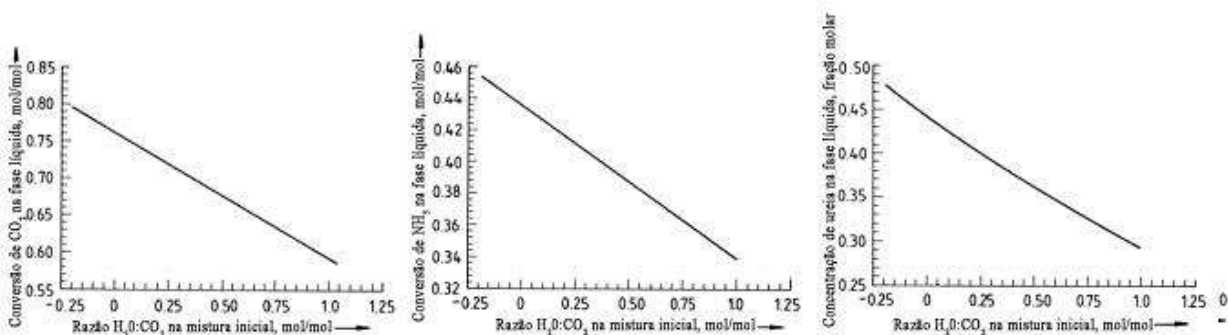


Figura 9. Conversão de CO₂ e NH₃ e formação de ureia em função da razão molar de H₂O/CO₂ [1].

É possível observar que o aumento da concentração de água diminui a conversão global do processo, devendo a mesma ser retirada continuamente.

Resumindo, deve-se manter a razão NH₃/CO₂ acima da razão estequiométrica, e diminuir a razão H₂O/CO₂ aos menores valores possíveis.

3. Análise Econômica

Nesta seção são discutidos tópicos relacionados ao mercado de ureia com ênfase no cenário brasileiro. O objetivo é projetar o consumo aparente em 2025, a partir da extrapolação de dados reais para a obtenção de uma meta de produção a fim de alcançar a autossuficiência no mercado.

3.1 Cenário Mundial

O crescimento da demanda registrada para ureia no período de 1990 a 2010 foi de pouco mais de 3% ao ano. A demanda mundial total de ureia em 2010 cruzou a fronteira de 150×10^6 t / a [1]. Grande parte do crescimento ocorreu na Ásia, com a China e Índia na liderança, como pode ser visto na Figura 10. Um pouco mais de 7% da demanda mundial de ureia é para aplicações industriais, em que a Europa tem um papel de liderança, à frente da América do Norte e dos países industrializados da Ásia [2].

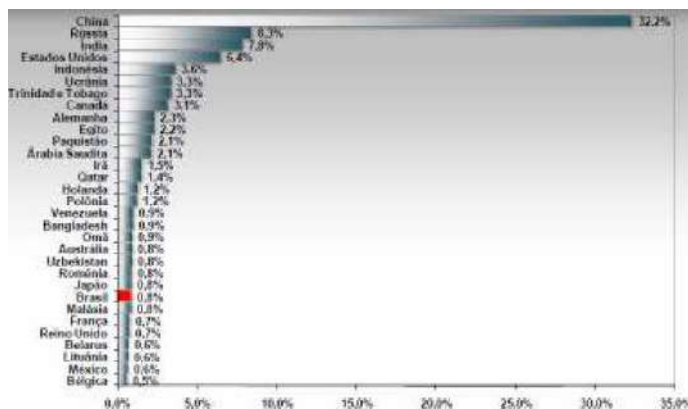


Figura 10. Distribuição mundial da demanda por ureia. [2]

A capacidade mundial instalada neste período mostrou um crescimento semelhante, mantendo-se à frente entre 10% e 20% da demanda registrada, de acordo com a Figura 11.

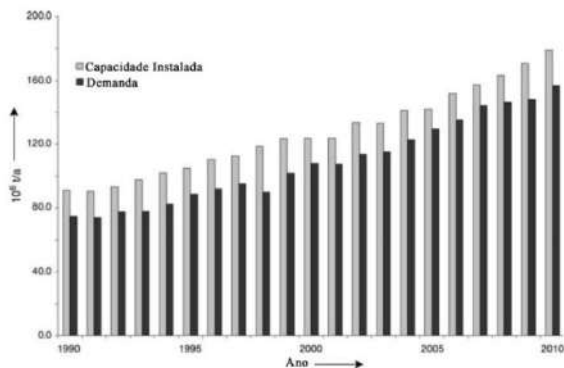


Figura 11. Capacidade instalada e demanda de ureia [1].

Tanto a demanda quanto os valores de capacidades instaladas apresentados na Figura 11 podem ser tendenciosos, uma vez que dados confiáveis para a China estão indisponíveis, já que a mesma é uma grande produtora e consumidora. A Figura 12 mostra a relação dos maiores países consumidores de fertilizantes.

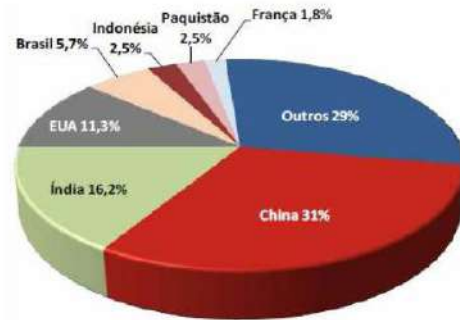


Figura 12. Relação de países consumidores de fertilizantes [2].

Existem algumas especulações indicando um crescimento mais rápido a partir de 2010, em comparação com o valor histórico de 3%. Talvez este fato esteja relacionado ao crescimento da demanda por alimentos em uma taxa maior do que o crescimento da própria população mundial, conforme a estimativa da Tabela 3.

Tabela 3. Demanda por alimento e crescimento da população [2].

	1990	2000	2025	1960 a 1990 <ul style="list-style-type: none"> • Redução da fome em 20% • Crescimento na produção de alimentos em 1000% • Crescimento no consumo <i>per capita</i> em 25%
População mundial (bilhões)	5,20	6,20	8,30	
Demanda por alimento (bilhões de ton)	1,97	2,45	3,97	

Fonte: Bourlaug, N., Agroanalysis, Vol 27, nº03, Março 2007

(maior crescimento na Ásia)

No período de 1990 a 2005, o preço da ureia flutuou na faixa de US\$ 100-200/t [1]. Flutuações neste período resultaram principalmente do equilíbrio entre oferta e demanda, enquanto a flutuação do preço do gás natural também desempenhou um papel importante, visto que é a principal fonte de matéria prima para a produção da amônia, conforme referenciado na introdução.

A partir de 2006, o preço da ureia começou a subir acentuadamente, alcançando níveis sem precedentes em 2008, onde culminou em US\$ 900/t. Este pico de preços de 2008 foi parcialmente causado pelo aumento do preço do gás natural, no entanto, parecia ser principalmente de natureza psicológica, incitado por um medo antecipado da escassez da oferta [1]. A grande crise econômica mundial que se seguiu em 2009 resultou em uma queda acentuada nos preços também. No início de 2010, o preço desse produto pareceu estabilizar em torno de US\$ 250-300 por tonelada. Desta forma, previsões de evolução futura dos preços da ureia são altamente especulativas.

Para lidar com a forte concorrência no mercado mundial, os produtores têm a tendência de construir usinas com elevadas capacidades de linha única (5000 t/d ou mais), em que a confiabilidade operacional é de extrema importância. Muitas vezes as plantas operam com funcionamento ininterrupto por períodos de mais do que dois ou três anos.

Além disso, os produtores estão cada vez mais mudando instalações de produção (novas plantas e realocações) para locais onde o gás natural é abundante e barato. Europa e Estados Unidos parecem ter perdido sua vantagem competitiva nos mercados de exportação por causa de suas matérias-primas caras.

3.2 Cenário Brasileiro

O Brasil é um país majoritariamente importador de ureia, segundo dados do Sistema Alice Web para os últimos anos, que podem ser analisados na Tabela 4 e nas Figuras 13 e 14.

Tabela 4. Exportação e importação de ureia.

Ano	Exportação		Importação	
	US\$ FOB	Exportação (ton)	US\$ FOB	Importação (ton)
2008	10.069.051	15.796	1.227.413.655	2.234.520
2009	5.662.662	15.359	538.007.626	2.042.444
2010	6.379.757	16.152	712.075.869	2.547.130
2011	5.073.413	8.457	1.139.288.074	2.678.902

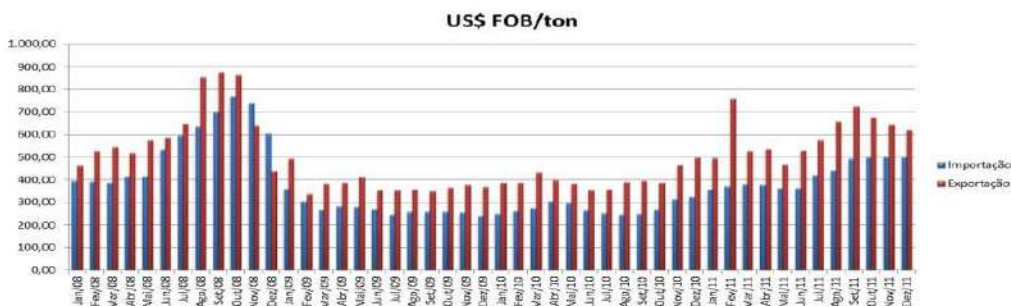


Figura 13. Série histórica mensal de importação e exportação de ureia entre 2008 e 2011. Fonte: Elaboração própria [10]

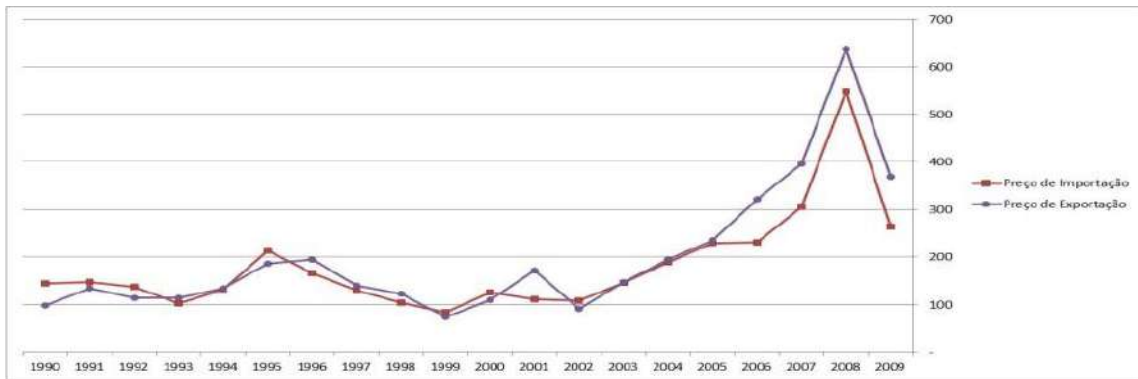


Figura 14. Evolução dos preços de importação e exportação de ureia entre 1990 e 2009. Fonte: Elaboração própria [10]

Um dos motivos que explica tal cenário é a baixa fertilidade dos solos brasileiros, conforme os dados publicados pelo estudo do IBGE observados na Figura 15 [2, 11].

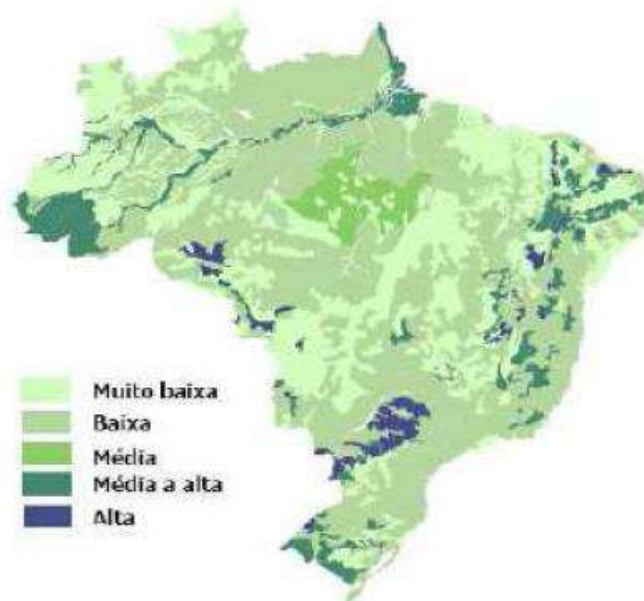


Figura 15. Mapa da fertilidade dos solos brasileiros [13].

Este fato, somado à alta demanda do setor agrícola, tanto para produção de alimentos, quanto para produção de bicompostíveis, que se encontra em expansão no país e no mundo, explica o crescimento do consumo de fertilizantes a cada ano [2].

Apesar do preço do produto ter sofrido pouca variação do início de 2009 ao final de 2011, o produto importado permanece com preço inferior ao produto nacional para exportação. Em 2008, em decorrência

da crise econômica que afetou o mundo, os preços alcançaram um patamar superior ao resto do período estudado. Em novembro e dezembro de 2008 é possível observar que o produto nacional para exportação foi vendido a um preço inferior ao produto importado (Figura 13).

Na Tabela 5 pode-se observar que o maior destino das exportações é para a América Latina e o Caribe, sendo responsáveis por 99,1% em US\$ FOB das vendas de 2011, como pode ser analisado através da Figura 19.

Tabela 5. Destino das exportações entre 2008 e 2011. Fonte: Elaboração própria [10].

EXPORTAÇÃO - América Latina e Caribe			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (ton)	U\$ FOB/ton
2008	10.016.338	15.729	637
2009	5.605.314	15.253	368
2010	6.350.803	16.115	394
2011	5.999.226	9.980	601

Exportação (US\$ FOB) em 2011

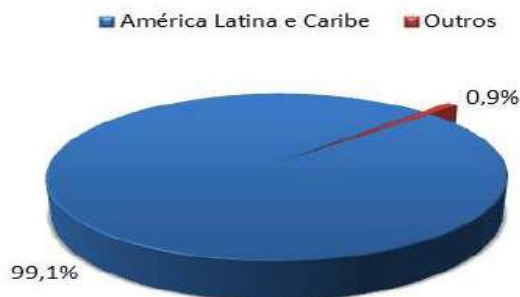


Figura 16. Porcentagem do destino das exportações em 2011. Fonte: Elaboração própria [10]

Por outro lado, a importação de ureia é um fator crítico, pois a mesma é responsável por suprir a demanda do mercado interno brasileiro, e é esperado que o país possua mais de um fornecedor para evitar preços abusivos. Na análise de volume de exportação (em toneladas) por blocos econômicos exposta na Tabela 6, foi possível verificar que a ureia importada vem majoritariamente da Comunidade dos Estados Independentes (CEI), ou mais especificamente da Rússia [2]. Além disso, importações provenientes de países da Liga Árabe e América Latina e Caribe têm expressiva participação no total.

Tabela 6. Dados de importação por blocos econômicos. Fonte: Elaboração própria [10]

IMPORTAÇÃO			
Período	US\$ FOB	Peso Líquido (ton)	U\$ FOB/ton
Comunidade dos Estados Independentes (CEI)			
2008	908.819.494	1.651.620	550
2009	317.685.171	1.221.410	260
2010	471.554.879	1.722.136	274
2011	907.569.502	2.128.766	426
Liga Árabe			
2008	183.866.487	293.862	626
2009	80.322.626	288.213	279
2010	173.018.984	613.466	282
2011	316.204.131	705.163	448
América Latina e Caribe			
2008	78.677.032	181.349	434
2009	90.706.063	339.972	267
2010	20.087.651	64.327	312
2011	48.270.853	108.633	444

Embora a Comunidade dos Estados Independentes seja responsável pelo maior volume de vendas, sendo a mesma justificada pelo preço mais acessível, a diferença em relação aos preços praticados pelos outros blocos econômicos é muito pequena entre 2009 e 2011, como podemos comparar nas Figuras 17 e 18.

Dados de Importação (ton)

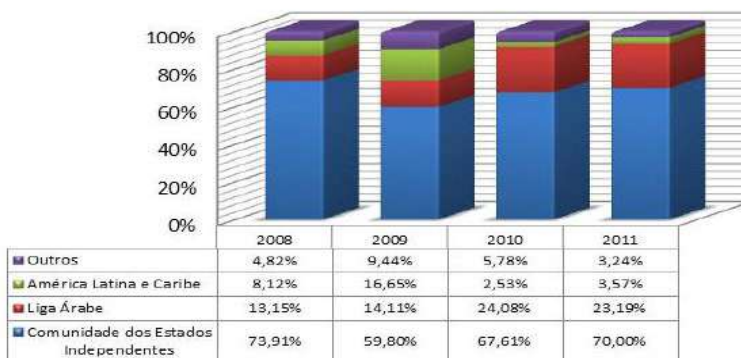


Figura 17. Volume de importação de ureia entre 2008 e 2011 por blocos econômicos. Fonte: Elaboração própria [10]

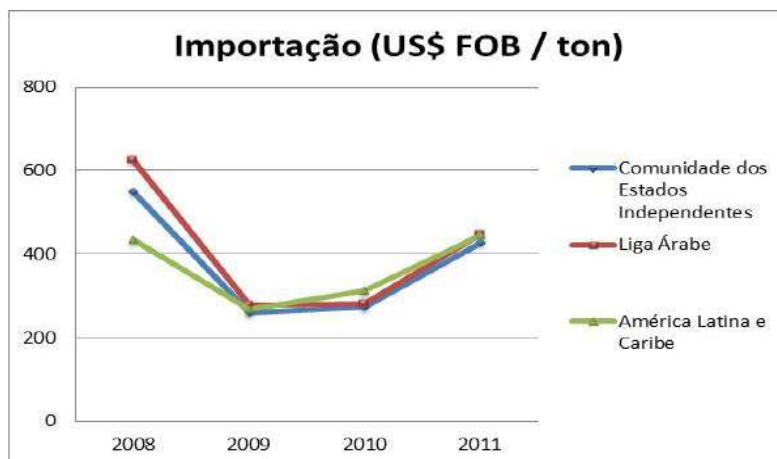


Figura 18. Preço médio das importações de ureia entre 2008 e 2011 por bloco econômico Fonte: Elaboração própria [10]

3.3 Análise da receptividade do mercado brasileiro

Conforme citado anteriormente, o objetivo deste estudo é realizar uma análise preliminar da implementação de unidade de produção de ureia no mercado nacional, através da aplicação dos conceitos da Engenharia de Processos. Para tal, decidiu-se primeiramente apresentar algumas características deste produto e seu posicionamento no mercado, uma vez que estes conceitos participarão de forma direta e indireta para tomada de decisões do estudo realizado.

Antes do aprofundamento sobre a síntese e análise do processo, é necessário garantir a viabilidade econômica de uma nova unidade. Uma vez que esse objetivo é cumprido, pode-se prosseguir para determinação da meta de produção utilizando os conceitos do Planejamento e Avaliação de Processos Industriais.

3.3.1 Análise Econômica Preliminar

O primeiro passo proposto pela Engenharia de Processos para o início de um projeto é a determinação da Margem Bruta de um empreendimento, já que este é um indicador da lucratividade. Quanto maior este índice, maior será o lucro do processo [12].

Contudo, como os preços variam em uma função temporal, a utilização dos preços no ano do presente estudo subestimaria a capacidade de lucratividade do empreendimento, uma vez que o cenário da produção de ureia se mostra bem otimista [1,2,11,13]. Logo, foi escolhido um ano base de 2025 para projeção dos preços e demandas, uma vez que existem projeções similares na literatura cujo objetivo é a determinação da autossuficiência do mercado brasileiro [2, 11,13].

3.3.2 Cálculo da Margem Bruta

Foram coletados dados de preço US\$ FOB/kg da amônia (Amoníaco Anidro – NCM 28141000), gás carbônico (Dióxido de Carbono - NCM 28112100) e ureia (produto com teor de nitrogênio >45% em peso, NCM 31021010) no sistema Alice [10] para uma análise preliminar, onde não foi levado em consideração que amônia e gás carbônico serão provenientes de planta integrada de amônia. Para a ureia, foi feito um cálculo proporcional para determinar o preço de um produto puro (100% em peso), considerando-se os padrões da Petrobras de 46% em peso para tal produto [13]. Os dados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados de preços praticados pelo mercado para reagentes e produtos

Exportação Amônia		Exportação CO2		Importação Uréia	
Período	Preço US\$FOB/kg	Período	Preço US\$FOB/kg	Período	US\$FOB/kg - 100%
2002	0,259	2002	-	2002	0,235
2003	0,379	2003	0,140	2003	0,316
2004	0,343	2004	0,163	2004	0,409
2005	0,420	2005	0,107	2005	0,496
2006	0,453	2006	0,080	2006	0,499
2007	0,234	2007	0,095	2007	0,664
2008	0,484	2008	0,096	2008	1,193
2009	0,293	2009	0,099	2009	0,574
2010	0,406	2010	0,108	2010	0,607
2011	0,487	2011	0,302	2011	0,943
2012	0,633	2012	0,233	2012	0,972

Para acompanhar o raciocínio de projeção de demanda para 2025, os preços dos produtos e reagentes foram igualmente extrapolados. A amônia é um reagente mais crítico, em função da estequiometria da reação, que exige uma maior quantidade da mesma.

Tais projeções serão válidas para calcular a proporção de quanto o preço dos insumos irá aumentar do cenário atual até o ano meta, uma vez que tais dados não levam em consideração a integração entre as plantas de amônia e ureia. Paralelamente, não houve acesso a uma série histórica do preço de produção dos insumos em plantas integradas para uma projeção com maior acurácia. Mais a frente, a proporção do aumento dos preços de exportação previsto pela projeção será utilizada para prever o comportamento do preço do insumo proveniente da fábrica de amônia integrada em 2025.

Realizadas as projeções linear e exponencial do preço de amônia, optou-se pelo resultado fornecido pela primeira, que possui um coeficiente de determinação maior, como pode ser observado na Figura 19. A escolha pela projeção dos valores de exportação ao invés dos valores de importação foi feita a partir do

critério de que a amônia é um produto largamente produzido no Brasil, e sendo assim, seu preço deve seguir as tendências do mercado interno. O mesmo princípio foi aplicado para a projeção do preço do gás carbônico, como mostra a Figura 20.



Figura 19. Projeção do preço da amônia. Fonte: elaboração própria [10]

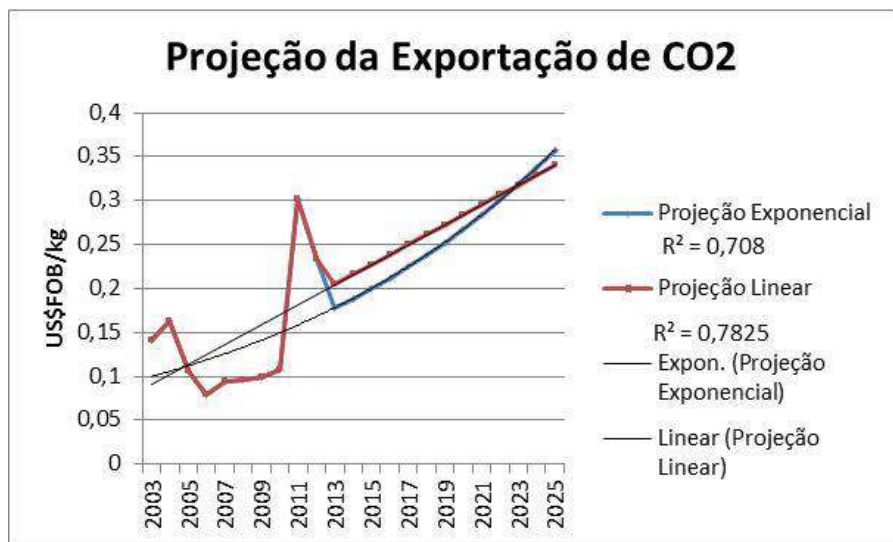


Figura 20. Projeção do preço de dióxido de carbono. Fonte: elaboração própria [10].

A ureia é o produto de interesse e, como deseja-se alcançar a autossuficiência, é importante que o preço de importação projetado para 2025 seja o limitante para a obtenção da margem de lucro. Isso se deve ao fato de que se precisa de um produto com preço competitivo com o mercado externo, a fim de evitar a priorização das importações. Para determinar o preço, foram realizadas duas projeções a partir dos dados históricos obtidos, como segue na Figura 21. Como é possível observar, ambas apresentaram coeficientes

de determinação altos. Optou-se pela projeção exponencial, não só pelo melhor coeficiente, mas porque as expectativas de comercialização em relação a ureia são positivas em todo o mundo [1].

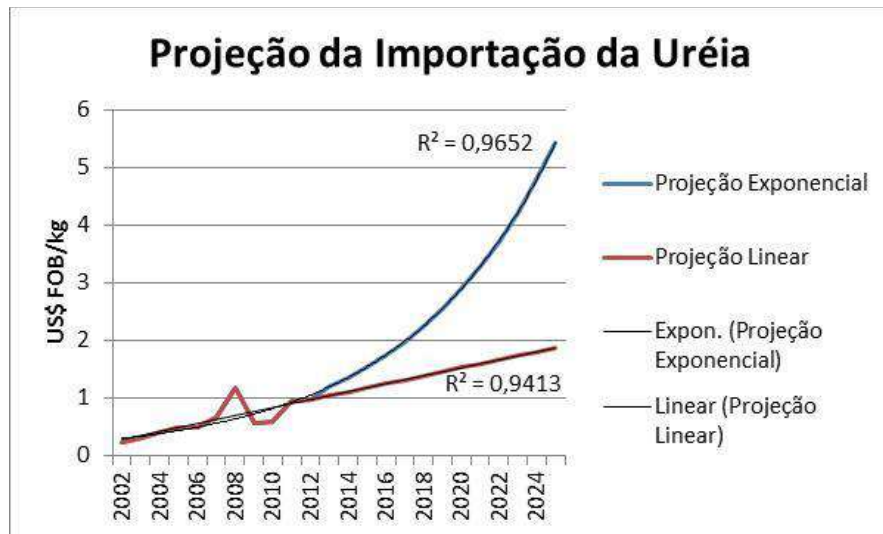


Figura 21. Projeção do preço da ureia. Fonte: elaboração própria [10].

Comparando-se os preços projetados, pode-se observar uma tendência da ureia tornar-se um produto de maior valor agregado, aumentando a margem de lucro e a vantagem em produzi-la, como é possível observar na Figura 22.



Figura 22. Evolução dos preço projetados. Fonte: elaboração própria [10].

Munido desta análise, foi possível calcular a Margem Bruta (MB), que é definida como a diferença entre a receita e o custo anual das matérias primas. Este índice representa o limite superior do Lucro Anual, e

pode servir de medida preliminar do potencial comercial do processo, antes mesmo de se iniciar um projeto: uma Margem Bruta Anual positiva, mas muito baixa, igual a zero ou negativa, inviabiliza liminarmente o processo.

No processo de obtenção da ureia há a formação de composto intermediário, o que torna a Margem Bruta um sistema de reações encadeadas pelo carbamato de amônio. A este sistema associa-se uma matriz estequiométrica, cujos elementos são os coeficientes estequiométricos das substâncias envolvidas nas reações do sistema. Por convenção, os coeficientes de reagentes são negativos enquanto os de produtos são positivos. A Eq. (12) é uma esquematização matemática da Eq. (4), a Eq. (13) da Eq. (5), e suas respectivas legendas são explicitadas na Tabela 8, enquanto os resultados se encontram na Tabela 9.

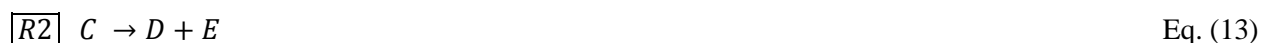


Tabela 8. Legenda dos reagentes para cálculo da Margem Bruta.

A	NH ₃	amônia
B	CO ₂	gás carbônico
C	NH ₂ CO ₂ NH ₄	carbamato
D	CO(NH ₂) ₂	ureia
E	H ₂ O	água

Tabela 9. Cálculo da Margem Bruta para unidade produtora de ureia não acoplada a unidade de produção de amônia. Fonte: Elaboração própria [10].

	A	B	C	D	E	TOTAL
R1	-2	-1	1	0	0	
R2	0	0	-1	1	1	
G	-2	-1	0	1	1	
Preço Unitário (US\$ FOB)	0,77	0,34		5,43	0,007415	
Total (U\$/kgmol)	-1,54	-0,34	0	5,43	0,007415	3,55273

Entretanto, devemos considerar que tais unidades produtoras de ureia são comumente encontradas acopladas a unidades produtoras de amônia, reduzindo seu custo e agregando valor ao produto. Em 2008 foi feito um estudo de oportunidade de implantação de um Pólo Gás-Químico de fertilizantes nitrogenados. A razão entre os preços unitários dos insumos de uma planta de ureia se a mesma fosse acoplada à planta de amônia e uma planta que não fosse acoplada serviu de base para a estimativa dos

preços do ano projetado. Na Tabela 10 os custos de matéria prima são referentes à integração entre as plantas de amônia e ureia, que forneceu menores custos de insumos [17].

Tabela 10. Cálculo da Margem Bruta para unidade produtora de ureia acoplada a unidade de produção de amônia. Fonte: Elaboração própria [10].

	A	B	C	D	E	TOTAL
R1	-2	-1	1	0	0	
R2	0	0	-1	1	1	
G	-2	-1	0	1	1	
Preço Unitário (US\$ FOB)	0,17	0,07		5,43	0,007415	
Total (U\$/kgmol)	-0,35	-0,07	0	5,43	0,007415	5,018631205

É possível verificar que a margem bruta se torna substancialmente mais competitiva se a unidade de ureia estiver incorporada a uma unidade de amônia.

O preço da ureia desempenha um papel crucial na obtenção de uma margem atrativa. Observou-se que, quanto mais o preço da ureia se aproxima do cenário linear apontado na Figura 21, menos atrativo se torna o lucro do empreendimento. Neste caso, uma unidade de produção de ureia não acoplada a uma unidade de amônia seria economicamente inviável.

Somente a visão estratégica do governo brasileiro poderia determinar qual das projeções apresentaria a maior verossimilhança. Como existe interesse da Petrobras na construção de mais unidades produtoras de ureia, ratifica-se a escolha do melhor cenário.

3.3.3 Estimativa da Meta de Produção

Uma vez verificado que um futuro investimento pode apresentar lucratividade, é necessário a definição da meta de produção. Esta meta se faz importante não só para otimização econômica do processo, como para a etapa de síntese, uma vez que diferentes tecnologias apresentam diferentes limitações quanto à capacidade de operação.

Inicialmente, foram levantados dados do consumo aparente, capacidade instalada, volume de importações e exportações e evolução dos preços de fontes como ABIQUIM e Alice Web, como mostra a Figura 23.

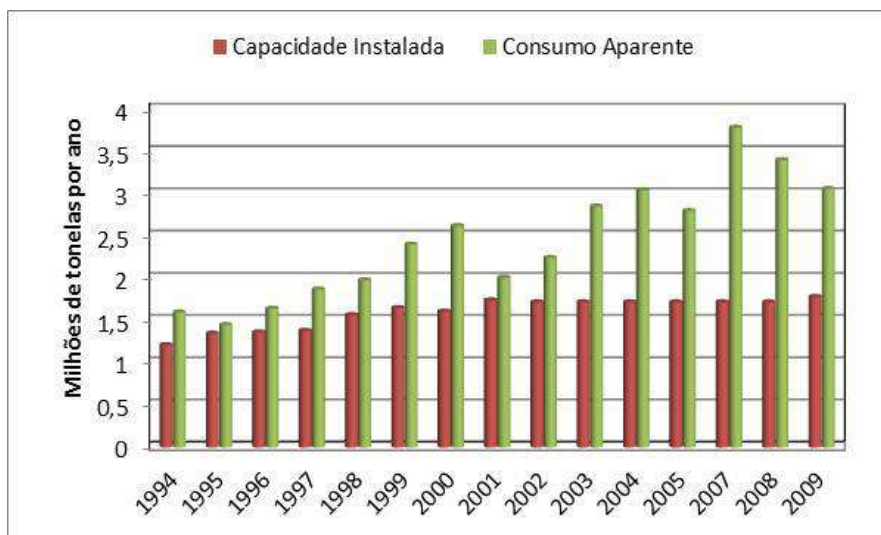


Figura 23. Comparativo entre a capacidade instalada e o consumo aparente de 1994 a 2009. Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM e Sistema Alice

Observa-se uma grande discrepância entre a oferta e a demanda, uma vez que a capacidade instalada, ainda que em pleno funcionamento, não seria capaz de atender a crescente demanda interna por ureia. Este *gap* diminuirá sensivelmente com o início da operação da unidade de expansão da Petrobras em Três Lagoas, MS, com projeto de 1,21 mil t/ ano (UFN III) e 763 mil t/ano (UFN IV).

A Petrobras é a maior produtora de ureia, seguida da Vale Fertilizantes (SP), com capacidades de produção de 930 mil t/ano e 570 mil t/ano, respectivamente. Juntas, elas dominam a produção de fertilizantes nitrogenados, formando um duopólio [2]. A FAFEN, Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados da Petrobras, está presente nos pólos petroquímicos de Camaçari (BA) e Laranjeiras (SE). Por outro lado, a Vale Fertilizantes é uma empresa de fertilizantes cuja razão social engloba a Ultrafertil S/A e a Fertilizantes Fosfatados S/A. A primeira foi incorporada pela segunda, que em seguida foi comprada pela Vale Fertilizantes.

A capacidade da Petrobras é dividida em suas duas fábricas, sendo 420 mil t/ano da FAFEN-BA e 510 mil t/ano FAFEN-SE. As referidas plantas são responsáveis pela produção de ureia, integradas às plantas de amônia. Um pouco do histórico destas unidades é resumido na Tabela 11.

Tabela 11. Histórico das unidades produtoras de ureia [13].

1958	FAFER / RPBC – 1ª Fábrica de Amônia e Nitrato de Amônia
1970	ULTRAFÉRTIL – (ULTRA x PHILLIPS x IFC) – Maior complexo de fertilizantes na AL
1971	Petrobras – COPEB I – 1ª Fábrica de Uréia no Brasil
1974	Petrobras assume controle acionário da Ultrafertil (Petroquisa)
1976	Constituição da Petrofertil (Nitrofertil, Ultrafertil, Goiasfertil, Fosfertil, ICC)
1978	Nitrofertil – COPEB II – Fábrica de Camaçari
1982	Nitrofertil – Fábrica de Laranjeiras
1983	Ultrafertil – Fábrica de Araucária
1993	Incorporação da Nitrofertil à Petrobras (FAFEN) Privatização da Ultrafertil e posterior incorporação na Fosfertil
2006/09	Estudos para definição de novas unidades de Amônia e Uréia

No início da década de 90 a capacidade de produção era bem inferior à atual, como é mostrado na Figura 24. Entretanto, o uso das instalações se aproximava da totalidade, de acordo com a Figura 25. Com a construção de novas unidades e o aumento da capacidade veio um menor aproveitamento do seu potencial. Sendo assim, para estimar a magnitude necessária para o projeto de uma nova planta considerou-se que, da capacidade instalada prevista para 2025, aproximadamente 90% estaria em uso.

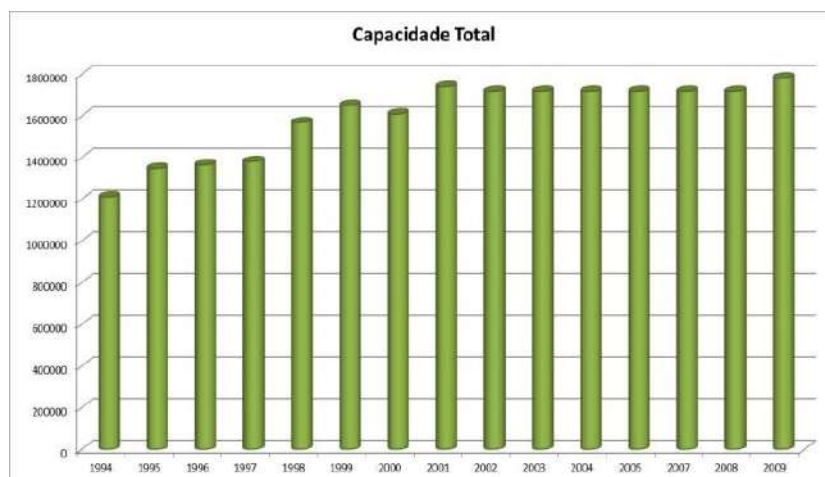


Figura 24. Série histórica da capacidade instalada de produção de ureia no Brasil em toneladas por ano. Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM



Figura 25. Série histórica da porcentagem do uso da capacidade instalada. Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM

Para a determinação da capacidade instalada em 2025, o parâmetro mais importante foi o consumo aparente. Este índice indica a demanda interna de um determinado produto, calculado a partir da soma do volume de produção com importações e subtraído das exportações. Como o Brasil é um país visivelmente importador de ureia, é possível perceber que a curva do consumo aparente acompanha as variações da curva de importações, conforme a Figura 26.

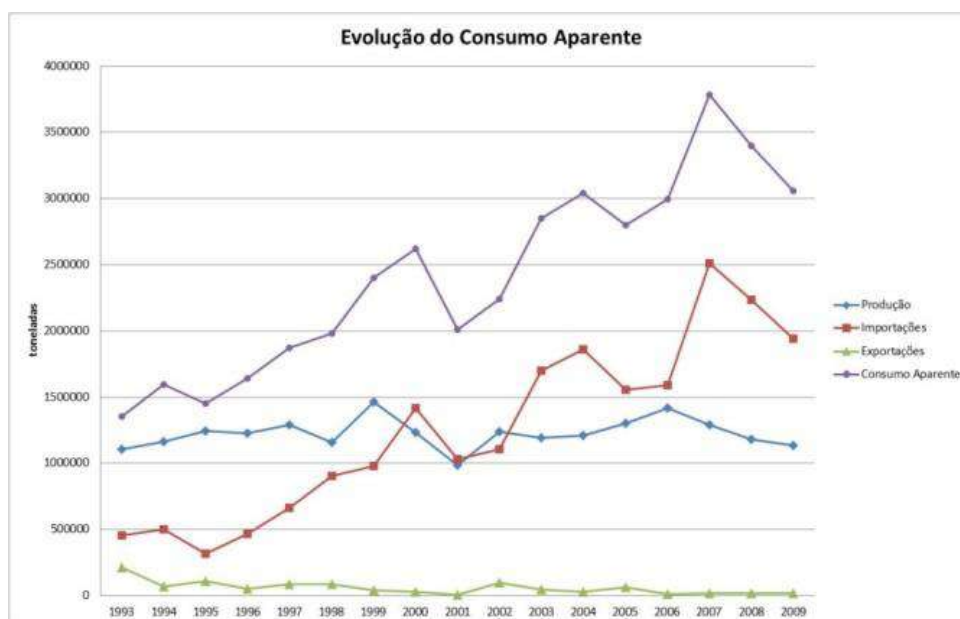


Figura 26. Evolução do consumo aparente de ureia em toneladas por ano. Fonte: Elaboração própria a partir de dados da ABIQUIM

No presente trabalho presumiu-se que, num futuro próximo, tal curva acompanhe as variações da curva de produção, permitindo que o país seja independente de importações e alcance uma autossuficiência no que tange ao produto ureia. Para atingir tal objetivo, foram realizadas duas projeções do consumo aparente, linear e exponencial, a partir de dados extraídos da ABIQUIM e Alice Web. É possível perceber, de acordo com as Figuras 27 e 28, que a segunda apresentou o maior coeficiente de correlação com o histórico apresentado, sendo a escolhida para estimar o comportamento da demanda interna até 2025.

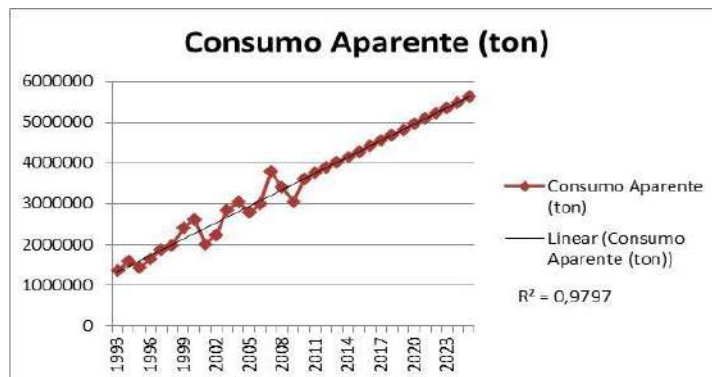


Figura 27. Projeção linear do consumo aparente para 2025. Fonte: Elaboração própria a partir de dados obtidos do Sistema Alice.

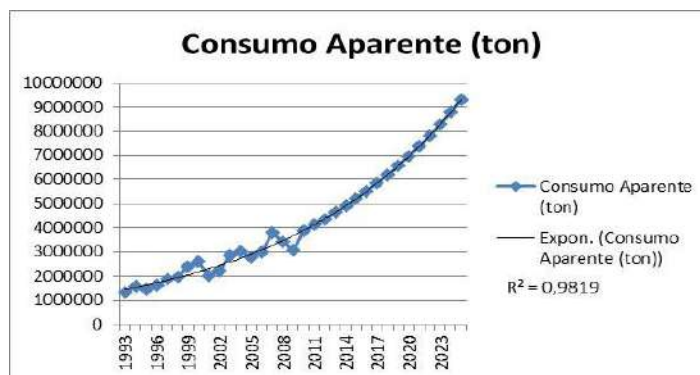


Figura 28. Projeção exponencial do consumo aparente para 2025. Fonte: Elaboração própria [10].

Desta forma, o valor obtido para 2025 é de aproximadamente 9,3 milhões de toneladas por ano. Como o objetivo é obter a autossuficiência do mercado brasileiro, desse valor é necessário descontar a capacidade instalada atual, levando-se em consideração a implantação das expansões já previstas (UFN III e UFN IV). Contudo, estimou-se que apenas 90% da capacidade total estaria operante, uma vez que as mesmas nunca operam em sua capacidade máxima. A Tabela 12 resume o raciocínio adotado.

Tabela 12. Cálculo para que o Brasil seja autossuficiente em 2025 com a unidade a ser projetada. Fonte: Elaboração própria

Memória de Cálculo	Tonelada/ano
Consumo Aparente 2025	9307746,411
Capacidade Atual	1782000
Capacidade Após Expansões	3755000
Uso de 90 % da Capacidade Após Expansões	3379500
Δ (Meta de Produção)	5928246,411
Capacidade Instalada da Unidade	9880410,685

Do consumo aparente projetado para 2025 é subtraída a porcentagem estimada (90% do total) do uso da soma da capacidade instalada após expansões, resultando na meta de produção para alcançar a autossuficiência (aproximadamente 5,93 milhões de toneladas por ano) como mostra a Eq. (14).

$$\left(\begin{matrix} \text{Consumo} \\ \text{Aparente} \\ 2025 \end{matrix} \right) - 90\% \times \left(\begin{matrix} \text{Capacidade Instalada} \\ \text{após Expansões} \\ \text{já previstas} \end{matrix} \right) = \text{Meta de Produção} \quad \text{Eq. (14)}$$

Para estimar a futura Capacidade Instalada, levou-se em consideração que um funcionamento de 60% de sua capacidade total atingiria a meta, como mostra a Eq. (15), chegando ao resultado final de aproximadamente 9,88 milhões de toneladas de ureia por ano, que deve ser sua capacidade de produção. A capacidade desta unidade é aproximadamente 5,5 vezes a produção da planta nova da Petrobras, se a mesma estiver em pleno funcionamento.

$$60\% \times \left(\begin{matrix} \text{Capacidade a} \\ \text{ser Instalada} \end{matrix} \right) = \text{Meta de Produção} \quad \text{Eq. (15)}$$

O uso de apenas 60% da Capacidade Instalada da nova unidade permitiria suprir a demanda em 2025, sem trabalhar no limite, tal qual acontece atualmente. Contudo, este *gap* calculado entre a demanda e a capacidade instalada (5,5 vezes a produção da Petrobras) é maior do que o estimado pela Petrobras, conforme a Figura 29 [11].

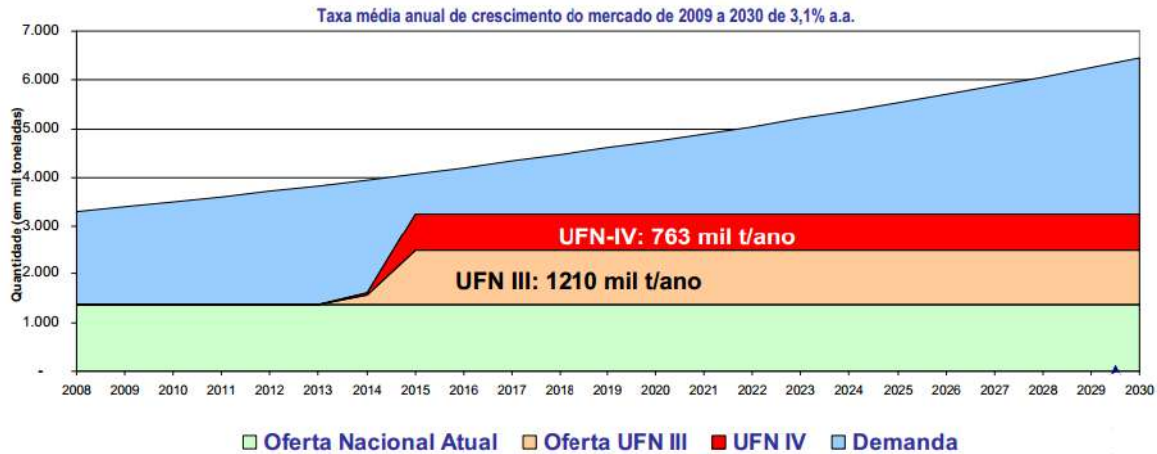


Figura 29. Projeção de crescimento do mercado até 2030 e produção nacional [13].

Apesar da base exponencial também ter sido utilizada pela Petrobras para o cálculo da projeção do crescimento do mercado, verifica-se que a série histórica utilizada foi menor, resultando na discrepância de resultados. Um dos motivos que pode ter levado a essa escolha é a tentativa de eliminação da flutuação de mercado dos anos anteriores.

Considerando-se que projeções são métodos especulativos, tomou-se como base um valor médio da demanda para 2025 retirado da Figura 29, na intenção de manter a mesma métrica da Petrobras. Com isso, um novo consumo aparente foi considerado, na ordem de 5,5 milhões de toneladas por ano, que, refazendo a memória de cálculo, resultou em uma meta de produção na ordem de 2,12 milhões de toneladas por ano, necessitando-se de uma capacidade instalada de aproximadamente 3,5 milhões de toneladas por ano da unidade a ser projetada. A Tabela 13 resume os dados aqui apresentados.

Tabela 13. Memória de cálculo para a obtenção da meta de produção e capacidade instalada da unidade a ser projetada. Fonte:

Elaboração própria [13].

Memória de Cálculo	Tonelada/ano
Consumo Aparente 2025	5500000
Capacidade Atual	1782000
Capacidade Após Expansões	3755000
Uso de 90 % da Capacidade Após Expansões	3379500
Δ (Meta de Produção)	2120500
Capacidade Instalada da Unidade	3534166,667

4. Tecnologias e Processos Existentes

Munido da meta de produção apresentada no item anterior, pode-se prosseguir com a etapa de síntese do processo, sendo esta a parte na qual se definem os equipamentos e a forma como eles são interligados no fluxograma. A síntese consiste na geração de estruturas viáveis e, portanto, é um problema essencialmente combinatório, caracterizado pela multiplicidade de soluções. Tal etapa pode ser considerada a etapa mais difícil do projeto, pois enfrenta o desafio de tornar visíveis todas as soluções possíveis.

Contudo, como o processo de produção de ureia é um empreendimento de alta maturidade, a tendência é a utilização de tecnologias já conhecidas que apresentem alta confiabilidade e segurança. Desta forma, a etapa de síntese progressivamente perde espaço para etapa de análise, que pode ser definida como a resolução dos sistemas de equações do modelo matemático. Esta etapa é responsável por identificar qual a solução proveniente da síntese que apresenta o melhor desempenho econômico, provendo também as dimensões dos equipamentos, vazões de produto, matérias-primas, utilidades e demais insumos.

Muitos esforços ainda são demandados para aprimorar o desempenho de antigas e novas unidades, que se resumem em: aumento de qualidade dos produtos, minimização da utilização de matérias primas e utilidades, minimização dos impactos ambientais, garantia da segurança do processo e baixo investimento inicial [1]. É possível notar que alguns desses objetivos apresentam interesses muitas vezes contraditórios, tornando o processo de otimização um desafio constante.

Três alicerces têm sido utilizados como base em praticamente todos os processos existentes, uma vez que comprovadamente auxiliam na concretização dos objetivos citados acima [14]:

1. Reciclos - Uma vez que o processo apresenta uma limitação termodinâmica na conversão, é necessária a utilização de reciclos programados para aumentar a conversão dos reagentes e minimizar perdas.
2. Materiais - O intermediário carbamato é um produto extremamente corrosivo. Desta forma, é necessária a utilização de materiais adequados nos equipamentos em que este produto esteja presente em quantidades significativas.
3. Formação de subprodutos - é comum a formação de três reações paralelas indesejadas durante a síntese de ureia: hidrólise da ureia, formação de biureto e formação de ácido isociânico. Estas reações serão tratadas em etapas posteriores.

Independente das peculiaridades de cada processo é um consenso que as tecnologias atuais utilizam a síntese de Basaroff para produção deste composto, conforme as Eq. (4) e Eq. (5).

Conforme citado no capítulo 2, a primeira reação é exotérmica e muito rápida em ambas as direções, de tal maneira que pode ser considerada em equilíbrio nas condições industriais, ainda mais considerando que o tempo de residência é alto. Pesquisadores assumem que existe um equilíbrio líquido-vapor e que amônia e o dióxido de carbono reagem na fase líquida [1,2,6,7].

A segunda reação é endotérmica, não alcança o equilíbrio e é a etapa lenta, favorecida com o aumento da temperatura. Como é produzido mais calor na primeira reação do que na segunda, o processo global é exotérmico.

4.1 Natureza do Reciclo dos Reagentes

A natureza do reciclo dos reagentes é o principal diferencial entre os diferentes processos existentes, podendo ser de quatro tipos:

- Processo com uma única passagem pelo reator
- Processo de reciclo parcial
- Processos convencionais
- Processos baseados em *Stripping*

4.1.1 Processo com uma única passagem pelo reator

Esta é a tecnologia mais antiga e simples para produção de ureia, levando em conta a síntese de Basaroff. Este processo se destaca por não haver reciclo da mistura reacional, sendo o mais simples dos tipos básicos de processo.

A amônia não reagida é neutralizada com ácidos, tais como o ácido nítrico, para produção de coprodutos. Logo, percebe-se que este processo só se torna economicamente vantajoso caso a unidade de ureia esteja incorporada a jusante a outra unidade de produção. Praticamente, todas as unidades com única passagem pelo reator foram substituídas por processos com reciclos. Contudo, certas unidades ainda são mantidas e/ou implementadas por possuírem algum interesse estratégico na síntese dos coprodutos. Um exemplo são as unidades UAN (Urea-Ammonium Nitrate), cujo subproduto nitrato de amônia tem uma importância econômica na mesma ordem do produto ureia. Outros subprodutos gerados por unidades desse tipo são: sulfato de amônia, ácido nítrico e fosfato de amônia.

A Figura 30 mostra uma imagem ilustrativa da unidade de alta pressão deste processo, região nobre onde ocorre a síntese do produto e subprodutos.

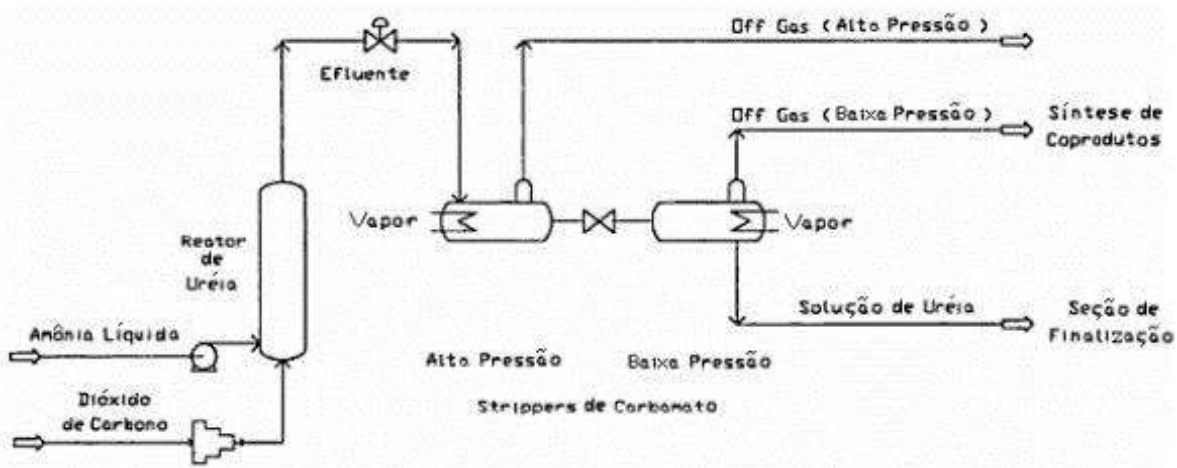


Figura 30. Fluxograma do processo com uma única passagem pelo reator [14].

A amônia líquida é bombeada ao reator de ureia a aproximadamente 200 atm de pressão, juntamente com dióxido de carbono. O reator é mantido a uma temperatura de aproximadamente 185 °C por ajuste com excesso de amônia. Cerca de 100% de excesso de amônia é necessário para obtenção de conversões de NH_3 em ureia na ordem de 35% (conversão de CO_2 é aproximadamente de 75%) [14].

No *Stripper* de carbamato de alta pressão, os reagentes não convertidos são volatilizados por alívio de pressão e aquecimento com vapor. Outra função do *Stripper* é favorecer a dissociação do carbamato em NH_3 e CO_2 . No *Stripper* de baixa pressão, ocorre ainda mais o alívio de pressão, favorecendo a transferência dos gases solubilizados na fase líquida para a fase gasosa. Nesta etapa, também é fornecido calor através de aquecimento com vapor para uma melhor dissociação do carbamato de amônio. Os gases residuais deste processo seguem para posterior tratamento e/ou para formação de subprodutos.

A solução de ureia após o processo de *Stripping* contém cerca de 80% de ureia em peso [1,2,14].

Percebe-se que este processo é totalmente acíclico, ou seja, sem correntes de reciclo. Outro ponto é que esta tecnologia não apresenta nenhuma integração energética. As tecnologias posteriores buscaram reverter estas condições, visando uma maior sustentabilidade e lucro do processo.

4.1.2 Processo de Reciclo Parcial

Algumas versões chamadas de reciclo parcial foram criadas por algumas licenciadoras nos anos precedentes a 1980. Conforme o fluxograma apresentado na Figura 31, a amônia líquida e dióxido de carbono gasoso são alimentados ao reator de ureia à pressão de 200 atm. A temperatura no reator é mantida em 185 °C pelo balanço apropriado do excesso de amônia e da alimentação de reciclo de solução de carbamato. Cerca de 100-110% de excesso em amônia é utilizado e aproximadamente 70% de amônia e 85% de dióxido de carbono são convertidos em ureia.

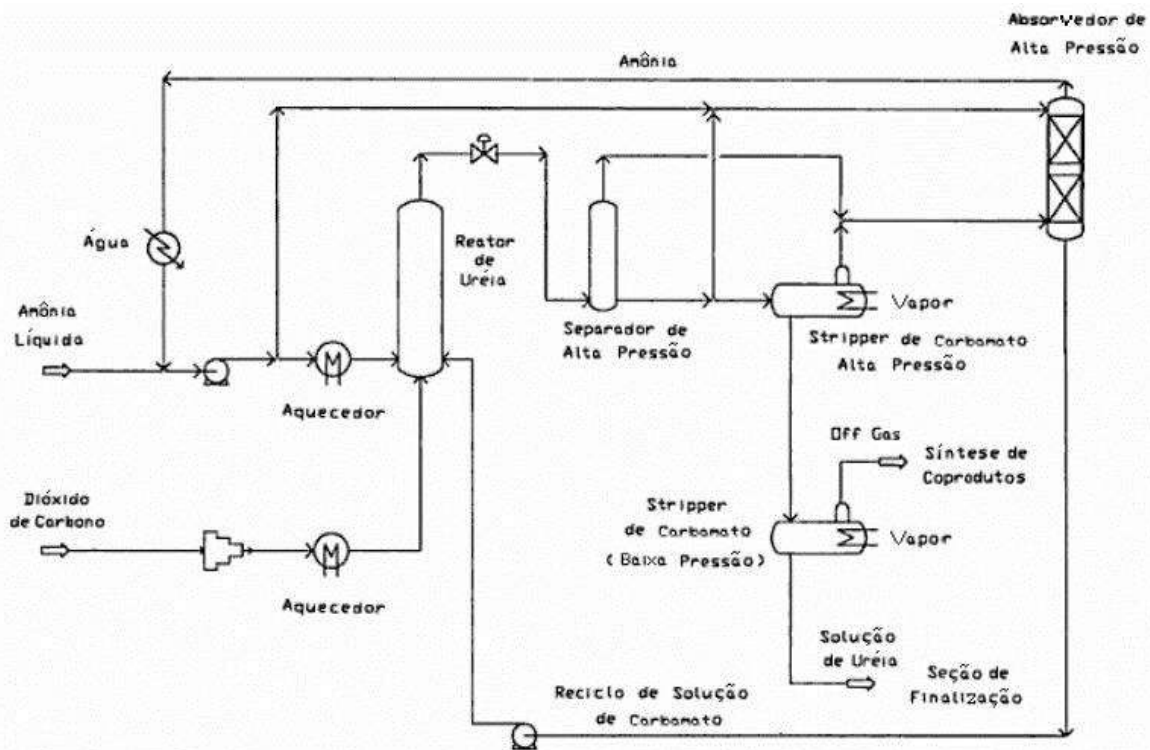


Figura 31. Fluxograma do processo com reciclo parcial [14].

Contudo, diferentemente do processo com uma única passagem, parte do dióxido de carbono e da amônia que são obtidos dos *Strippers* de carbamato são reciclados ao reator de síntese de ureia.

Da mesma forma que no processo com uma passagem, a amônia e o dióxido de carbono não convertidos no reator são separados da solução rica em ureia em 2 a 3 *Strippers* de carbamato, aquecidos com vapor d'água. Contudo, os gases provenientes do separador de alta pressão e do primeiro *Stripper* estão sujeitos à retificação, através da absorção dos gases em solução líquida rica em ureia e carbamato proveniente do separador de alta pressão.

Desta forma, se obtém um gás de purga com um teor reduzido de amônia, podendo-se reduzir em até 15% o consumo deste reagente no processo [14]. O calor produzido pela absorção é removido pela injeção de amônia líquida no topo da coluna de absorção, tanto para aumentar a eficiência deste processo, como para também promover uma integração energética.

É importante reiterar que, como existe um limite de solubilidade em um sistema H_2O -Ureia- NH_3 [1], somente parte da amônia pode ser reciclada no processo, sendo necessária a produção de coprodutos com os gases não reciclados.

4.1.3 Processos Convencionais

Os processos com uma única passagem pelo reator foram logo substituídos por ciclos totais, em que essencialmente toda amônia e dióxido de carbono não convertidos são reciclados para o reator de ureia. Na primeira geração deste processo, vários licenciadores desenvolveram esquemas em que os reagentes não convertidos eram reciclados em duas etapas. O fluxograma da Figura 32 esquematiza este processo.

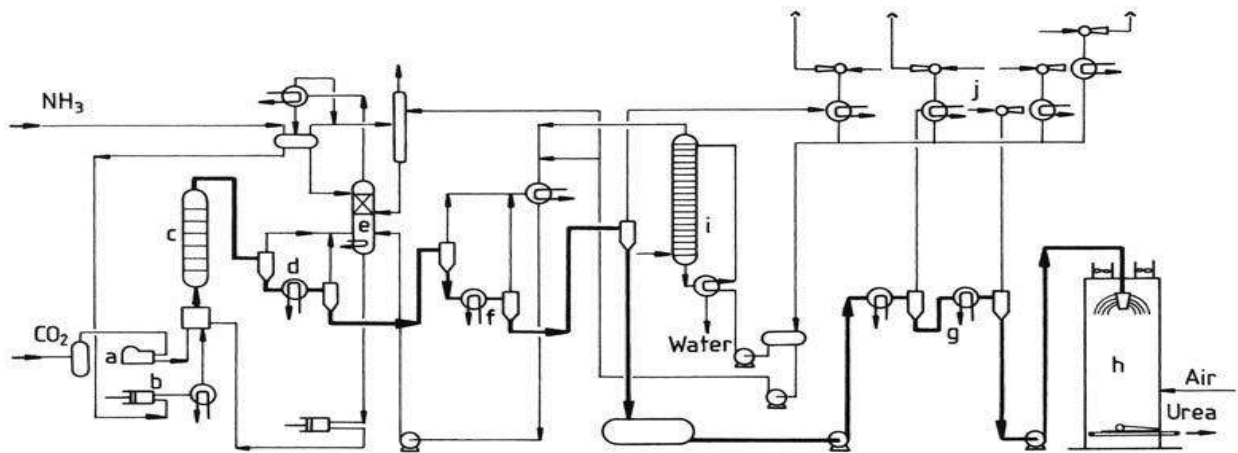


Figura 32. Fluxograma de uma planta de ureia com sistema convencional de separação do carbamato. a) Compressor de CO_2 ; b) Bomba de alta pressão de Amônia; c) Reator de Ureia; d) Retificador de média pressão; e) Coluna de separação de carbamato de amônio; f) Retificador de baixa pressão; g) Evaporador; h) Prilling; i) Coluna de esgotamento; j) Condensador a vácuo [1]

A primeira fase de recirculação opera a uma pressão moderada (18-25 bar), enquanto que a segunda opera a pressão baixa (2-5 bar). O primeiro estágio de recirculação compreende, pelo menos, um aquecedor de decomposição (d), em que carbamato se decompõe em NH_3 e CO_2 gasosos, enquanto que o excesso de NH_3 evapora espontaneamente. A purga desta primeira decomposição é submetida à retificação (e), em que NH_3 relativamente puro (na parte superior) e um produto de fundo rico em solução aquosa de carbamato são obtidos. Os produtos são reciclados separadamente ao reator de ureia (c). Nestes processos, quase toda amônia não convertida é reciclada sem água associada. Contudo, majoritariamente todo o CO_2

é recuperado em meio aquoso. Como existe um efeito prejudicial da água sobre a conversão (ver Capítulo 2), a obtenção de uma reciclagem mínima de CO₂, ou seja, máxima conversão de CO₂ é muito mais importante do que alcançar um baixo reciclo de NH₃. Logo, é possível concluir que todos os processos convencionais operam em altas razões NH₃/CO₂ (4-5:1), para maximizar a conversão de CO₂. A importância destes processos convencionais diminuiu rapidamente à medida que os processos de *Stripping* ganharam espaço no mercado [1,26].

4.1.4 Processos baseados em *Stripping*

Na década de 1960, o processo de *Stripping* via CO₂ foi desenvolvido pela licenciadora *Stamicarbon*, seguido mais tarde por projetos de outras empresas. Dentre os principais processos atuais, pode-se destacar:

- *Processo Stamicarbon (Stripping via CO₂)*
 - *Processo Stamicarbon Convencional;*
 - *Processo Stamicarbon Urea 2000plus;*
 - *Processo Stamicarbon Avancore.*
- *Processo Snamprogetti*
 - *Stripping via Amônia;*
 - *Stripping Térmico;*
- *Processo ACES (Advanced Process for Cost and Energy Saving)*
 - *Processo ACES Original*
 - *Processo ACES21*

A característica comum a todos esses processos é que a maior parte da reciclagem de ambos os reagentes não convertidos ocorre uma fase gasosa, de modo que nenhum dos reciclos está associado com uma grande quantidade de água. Desta forma, a cinética de formação de ureia é favorecida [1,2,6,7,8,9].

É importante ressaltar que, como ambos os reagentes estão em estado supercrítico nas condições de síntese, a terminologia mais correta seria de “reciclo das fases supercríticas” ao invés de “reciclo da fase gasosa”. Contudo, a maior parte dos autores utiliza a terminologia inapropriada por motivos históricos. Neste trabalho adotamos esta prática, que apesar de não ser a mais correta, é pelo menos a mais difundida.

A obtenção de reciclos com baixa água associada se dá pelo aquecimento da solução de síntese que deixa o reator [1,6]. Como resultado, em primeiro lugar, o carbamato de amônio decompõe-se em NH₃ e CO₂ na fase líquida. Em segundo lugar, grande parte desses compostos é transferida da fase líquida para a fase gasosa, fornecendo uma solução líquida rica em ureia. A fase gasosa recuperada é submetida a uma

operação de condensação, para que os componentes da fase gasosa se transfiram para fase líquida a fim de reagirem e formarem novamente carbamato de amônio. O objetivo deste conjunto de operações é formar uma solução rica em carbamato mas pobre em água, que será reciclada ao reator.

Outro ponto que se diferencia do processo convencional é a forma com que o calor é fornecido para as zonas de reciclo. No primeiro tipo de processo, o calor fornecido à solução de ureia é utilizado apenas uma vez, sendo muitas vezes referenciado como processo $N = 1$. Estima-se que tal processo necessite de cerca de 1,8 t de vapor por tonelada de ureia. Um diagrama desse processo é dado na Figura 33.

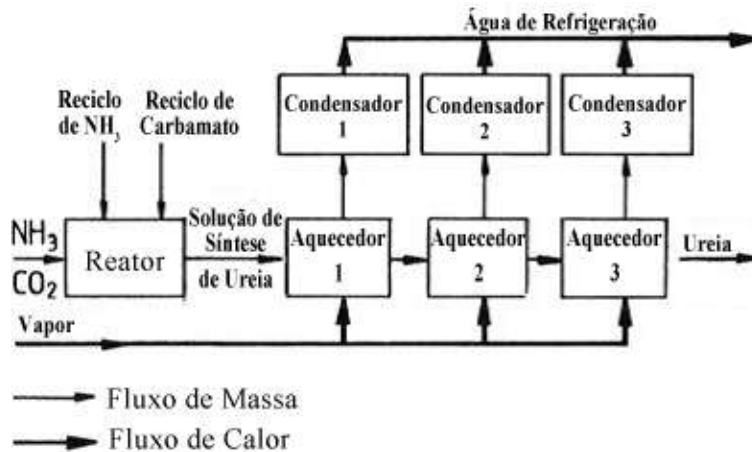


Figura 33. Diagrama do processo convencional $N=1$. [1]

Contudo, a tecnologia de *Stripping* planeja em sua concepção uma integração energética mais elaborada, permitindo a minimização de utilidades na unidade de síntese de ureia. Tal como em instalações convencionais, o calor deve ser fornecido à solução de síntese de ureia para decomposição do carbamato não convertido e para evaporação do excesso de amônia e água. No entanto, o calor é cedido apenas ao primeiro aquecedor de alta pressão. Este recurso é parcialmente recuperado juntamente com outras duas fontes disponíveis no condensador de alta pressão: o calor de condensação e o calor de formação do carbamato. Isto permite a geração de vapor de baixa pressão que pode ser usado dentro do resto do processo ou exportado para uma utilização eficaz do lado de fora dos limites da bateria da planta de ureia.

Desta forma, como o calor aplicado é efetivamente utilizado duas vezes, é comum referenciar este processo como $N=2$. Na Figura 34 é apresentado um diagrama de blocos deste processo.

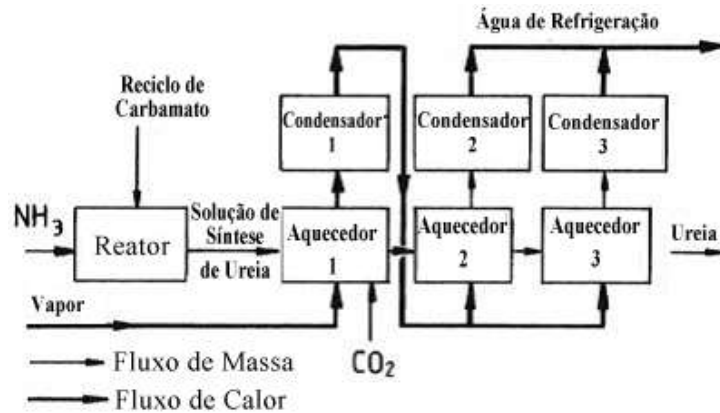


Figura 34. Diagrama do processo de *Stripping* N=2. [1]

O consumo médio de energia do processo de *Stripping* é aproximadamente 0,8-1,0 t de vapor por tonelada de ureia, ou seja, menor do que no processo convencional.

Na década de 1980, alguns processos de integração energética de ordens superiores foram descritos, tais como o N=3 (Figura 35). Contudo, alguns pesquisadores ainda demonstram ressalvas sobre a eficiência de tais unidades, uma vez que é reportado aumentos de custos fixos e de operação, tais como a implementação de novos compressores [1,20,21].

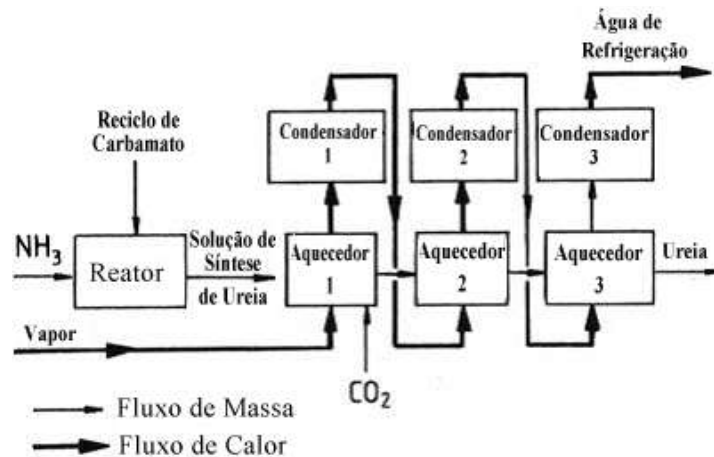


Figura 35. Diagrama do processo de *Stripping* N=3. [1]

Por fim, pode-se destacar que a cinética dos processos de *Stripping* é relativamente favorecida em relação a outros processos, pois os *Strippers* operam a pressões similares às das condições reacionais. Logo, observa-se a continuação da reação de formação de ureia fora do reator da unidade de alta pressão.

Os vários processos de *Stripping* citados acima se diferenciam uns dos outros através de certo número de aspectos, tais como:

- A utilização de diferentes agentes de *Stripping*. Alguns processos utilizam um dos reagentes (CO_2 ou NH_3) para facilitar a separação no *Stripper*;
- As condições de operação do processo: temperatura, pressão, e composição que são aplicadas na zona de reação (zona de alta pressão);
- Quantidade de carbamato de amônio e o excesso de NH_3 que é reciclado na zona de alta pressão e zona de baixa pressão;
- Recursos hidráulicos necessários para a reciclagem. Alguns processos aplicam uma reciclagem puramente baseado na gravidade, enquanto outros processos utilizam dispositivos automatizados para aumentar a eficiência do processo (bombas, ejetores, compressores, etc.);
- Os materiais de construção utilizados e a forma como os aspectos de corrosão do processo são resolvidos.

Os processos *Stripping* via NH_3 e o processo ACES, por não serem objeto de estudo deste trabalho, são descritos com maiores detalhes no Anexo A.

Processo *Stamicarbon* Original – *Stripping* via CO_2

Desde a sua primeira introdução na década de 1960, cerca de 150 unidades já foram construídas. A capacidade máxima de plantas que operam de acordo com este processo é de aproximadamente 3800 t/d. Contudo, a *Stamicarbon* anunciou o desenvolvimento de novas plantas chamadas de MEGA, cuja capacidade é de até 5000 t/dia.

Os pontos comuns a todos os processos de *Stripping* via CO_2 podem ser resumidos em:

- A aplicação de dióxido de carbono como agente de *Stripping* no separador de alta pressão;
- A utilização de fluxo gravitacional para manter o principal fluxo de reciclagem no circuito de alta pressão;
- A utilização de uma relação NH_3/CO_2 azeotrópica (3:1) no reator [1,2,26];
- A obtenção de um alto grau de conversão de ambas as matérias-primas (NH_3 e CO_2), dentro do circuito de síntese. Como resultado disto, a região de reciclo de baixa pressão é muito simples: apenas um reciclo de baixa pressão de carbamato é necessário.

Contudo, desde a criação desta tecnologia, foram anunciadas uma série de modificações do processo *Stamicarbon*, que acabaram por derivar subprocessos com propriedades individuais. Estes processos são conhecidos como:

1. O processo *Stamicarbon* Original – Utilização de condensadores do tipo *falling film*;
2. O conceito Urea 2000plus – Utilização de condensadores do tipo piscina;
3. O processo *Avancore* – Utilização de materiais diferenciados.

O processo *Stamicarbon* Original pode ser descrito pelas Figuras 36 e 37.

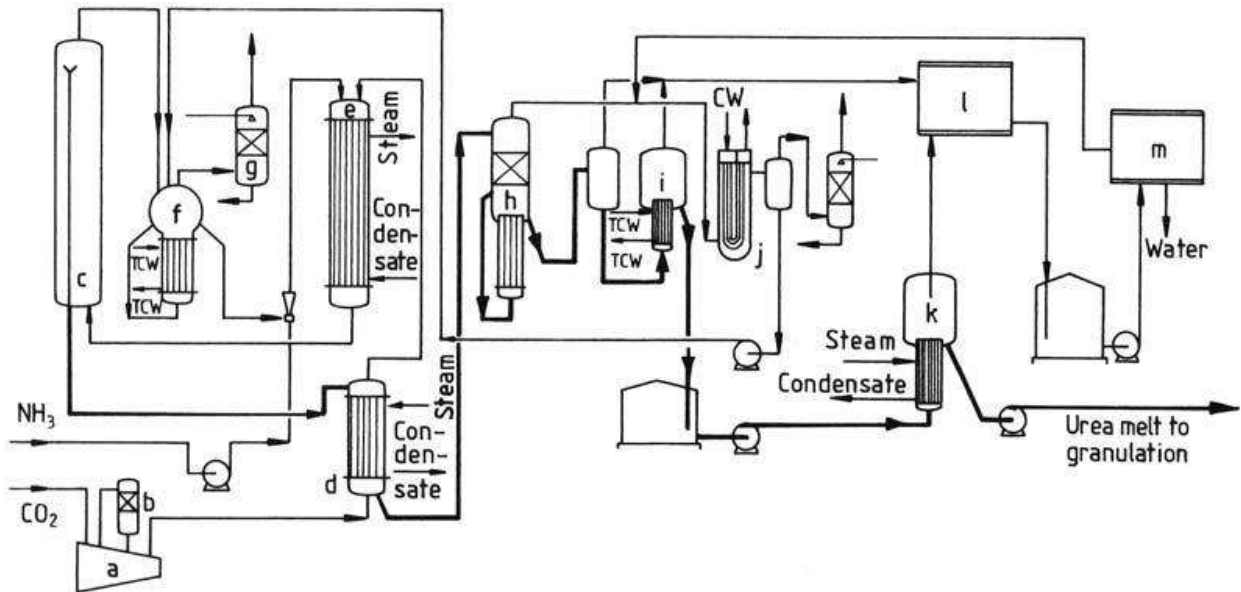


Figura 36. Fluxograma do processo *Stamicarbon*. a) Compressor; b) Reator de remoção de hidrogênio; c) Reator de Ureia; d) *Stripper* de alta pressão; e) Condensador de Carbamato de alta pressão; f) *Scrubber* de alta pressão; g) Coluna de absorção de baixa pressão; h) Coluna de esgotamento de baixa pressão; i) Pré-evaporador; j) Condensador de Carbamato de baixa pressão; k) Evaporador; l) Seção de condensação a vácuo; m) Processo de tratamento do condensado [1].

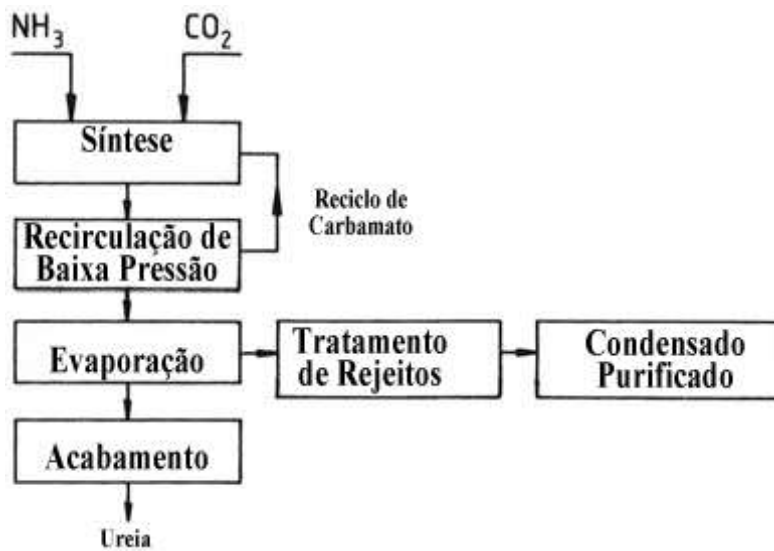


Figura 37. Diagrama de blocos do processo *Stamicarbon*. [1]

A fase do processo de síntese corresponde a um reator de ureia (c), um *Stripper* para os reagentes não convertidos (d), um condensador de carbamato de alta pressão (e) e um *Scrubber* de alta pressão para lavagem de gases (f). Para atingir o rendimento máximo de ureia por passagem através do reator, é recomendada a utilização da pressão ótima de 140 bar e uma razão molar NH_3/CO_2 de 3:1 [1,26]. A maior parte do carbamato não convertido é decomposto no separador, onde a amônia e dióxido de carbono são removidos. O *Stripper* (d) é um evaporador do tipo *falling film*, em que a solução de síntese flui como uma película descendente ao longo do interior dos tubos verticais do trocador de calor. O suprimento energético, sob a forma de vapor a média pressão, é fornecido para o exterior dos tubos. Este calor resulta na decomposição do carbamato de amônio não convertido em amônia e dióxido de carbono. Além disso, neste equipamento também ocorre a volatilização do NH_3 e CO_2 da fase líquida para a fase gasosa.

Dióxido de carbono fresco é fornecido em contra corrente ao fluxo da solução de ureia na parte inferior dos tubos do *Stripper*. Este composto age como um agente de esgotamento, aumentando a transferência de NH_3 da fase líquida para a fase gasosa, uma vez que se forma um alto gradiente de concentração entre as fases líquida e vapor, servindo como força motriz para transferência de massa. É empregado estrategicamente o CO_2 , pois este composto é pouco solúvel na fase líquida, enquanto o NH_3 apresenta um comportamento exatamente oposto, podendo ocasionar grandes perdas. Logo, são obtidas baixas concentrações dos reagentes na solução tratada, de tal modo que os ciclos de baixa pressão (h, j) são minimizados.

A condensação dos gases de purga do *Stripping* ocorre no condensador de carbamato de alta pressão (e), na própria pressão de síntese. Além de condensação, também há a formação do carbamato de amônio a partir de amônia e dióxido de carbono. Devido à alta pressão, tanto o calor libertado a partir da condensação quanto o calor de formação de carbamato de amônio são reaproveitados para a produção de vapor de aproximadamente 4,5 bar para posterior utilização [1,26].

Como a condensação dos gases no condensador de alta pressão não é efetuada completamente, eles acabam por ser condensados no reator, fornecendo a energia necessária para desidratação do carbamato bem como para o aquecimento da mistura até a sua temperatura de equilíbrio. É importante ressaltar que fisicamente o reator está localizado acima da coluna de *Stripping* para o aproveitamento do fluxo gravitacional dentro do circuito de síntese.

A alimentação de dióxido de carbono, invariavelmente originado de uma instalação de produção de amônia, sempre contém hidrogênio. Para evitar a formação de uma mistura explosiva de hidrogênio-oxigênio na planta, H_2 é cataliticamente removido da alimentação de dióxido de carbono (b). Além do ar

envolvido neste processo, é injetado uma porção extra de oxigênio no sistema para manter uma camada resistente à corrosão sobre o aço inoxidável na seção de síntese.

Antes que os gases inertes, principalmente oxigênio e nitrogênio, sejam purgados da seção de síntese, é realizada uma lavagem no *Scrubber* (f) com uma solução de carbamato de amônio proveniente das regiões de baixa pressão da planta para obtenção de um gás de purga com baixa concentração de amônia. Por fim, esse gás é tratado em uma absorvedora de baixa pressão (g) para se obter um gás de purga praticamente isento de NH_3 . Apenas uma etapa de recirculação de baixa pressão é necessária devido à baixa concentração de amônia e dióxido de carbono na solução de ureia proveniente da coluna de *Stripping*.

A solução de ureia proveniente da região de alta pressão contém cerca de 75% em peso de ureia. Esta solução é concentrada na seção de evaporação (k). Se o processo for combinado com uma torre de perolação para o produto final, o conteúdo de umidade final de ureia a partir da seção de evaporação é de aproximadamente 0,25% em peso. Se o processo for combinado com uma unidade de granulação, o conteúdo final de umidade pode variar de 1 a 5% em peso, dependendo dos requisitos de granulação. Teores de umidade mais elevados podem ser realizados em um evaporador de fase única, enquanto que o conteúdo de baixa umidade é economicamente atingido em uma seção de evaporação em duas fases.

Quando é necessário um produto com baixa concentração de biureto (máximo de 0,3% em peso), pode-se utilizar uma operação unitária de cristalização. Os cristais são separados do licor mãe por uma combinação de peneiras e centrífugas para serem moldados posteriormente em torres de perolação e/ou granulação.

Processo *Stamicarbon Urea 2000 plus*

O conceito do *Urea 2000 plus* surgiu na década de 1990, quando a *Stamicarbon* propôs uma piscina para a condensação do carbamato. Esta piscina é uma tecnologia em que a fase líquida é a fase contínua, enquanto o gás é injetado na forma de bolhas (fase dispersa). Em comparação com o trocador *falling film*, esta nova tecnologia oferece algumas vantagens consideráveis. Em primeiro lugar a área de contato entre a fase gasosa e a fase líquida no tanque de condensação é consideravelmente maior do que na condensação no trocador *falling film*. Como resultado, as limitações de transferência de massa, bem conhecidos da literatura geral [1, 55], são praticamente eliminadas. Em segundo lugar, a turbulência que é introduzida na fase contínua pela fase dispersa aumenta a transferência de calor da fase líquida para as superfícies de condensação. Por fim, é notado que este tipo de equipamento apresenta um maior tempo de residência da fase líquida. Logo, já nesta operação unitária começa a ocorrer a desidratação do carbamato

em ureia e água, uma vez que este se encontra nas mesmas condições do reator. Logo, pode-se esperar que o volume final do reator seja menor, minimizando custos de capital fixo. A Figura 38 ilustra o processo.

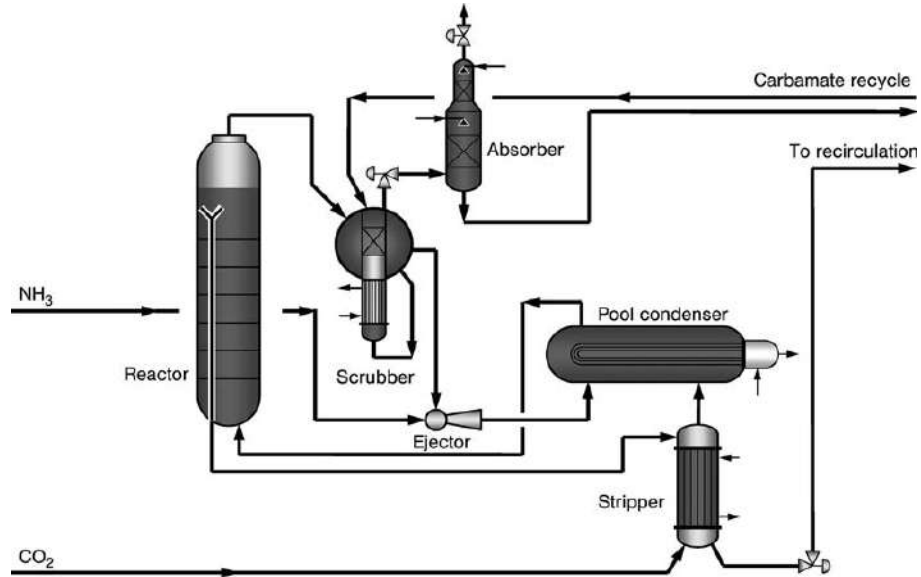


Figura 38. Processo *StamicarbonUrea 2000Plus* [1]

Uma segunda variação deste processo é a união da etapa de reação e de condensação em uma única piscina. A literatura reporta que tal mudança resulta em menores custos operacionais, mas limitações de produção devido ao peso do equipamento [1,56,57]. Nesta simplificação de projeto, o trocador de calor do *Scrubber* não é necessário, uma vez que a temperatura é controlada pela injeção de amônia fresca no sistema, conforme a Figura 39.

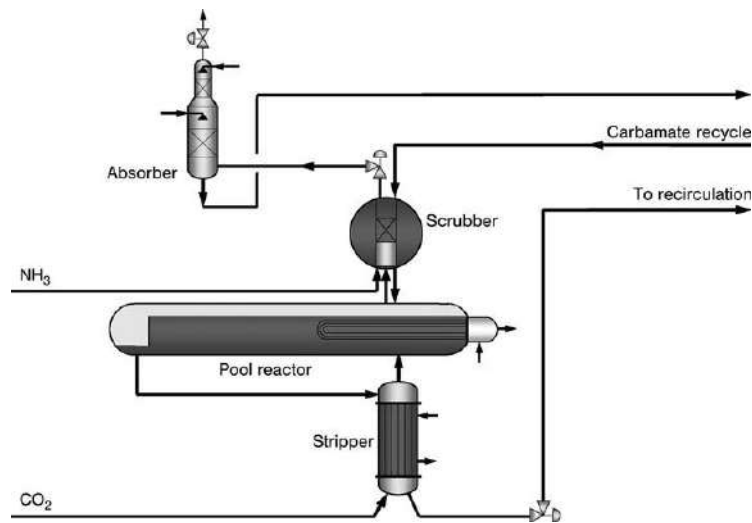


Figura 39. Variação do Processo *StamicarbonUrea 2000Plus* [1] (2012)

Processo *Avancore*

O processo *Avancore* é a tecnologia mais recente da *Stamicarbon*, que foi introduzida em 2009. Esta tecnologia basicamente se apropria das melhorias do processo anterior (Urea 2000plus) e incorpora um novo material de construção, o Safurex®. Este material apresenta excelentes propriedades de resistência à corrosão em ambientes livres de oxigênio e com presença de solução de carbamato, eliminando a necessidade do uso de oxigênio de passivação na região de síntese. Como existe uma menor quantidade de O₂ disponível no sistema, o risco de explosões é drasticamente reduzido.

4.2 Processos de acabamento

Conforme descrito na seção anterior, em todos os processos industriais de ureia, o licor mãe que deixa a seção de síntese é geralmente concentrado através de um sistema de evaporação, apesar de existir processos que utilizam a operação de cristalização para produção de um produto com baixo teor de impurezas (<0,3 % em peso de biureto). A partir destes processos, é obtida uma solução concentrada de ureia com baixo teor de H₂O (>98% em peso de ureia).

Contudo, como a maior parte deste produto é comercializado na sua forma sólida para uso na agricultura, a maioria das indústrias apresentam uma unidade de acabamento, cujo objetivo é a formação de pérolas ou grânulos. A diferença entre essas duas tecnologias é descrita abaixo.

4.2.1 Perolação

Conforme citado acima, o produto ureia é em sua maioria comercializado na sua forma sólida, apesar de também estar disponível no mercado na forma de solução aquosa. Os parâmetros mais utilizados para medir a qualidade do produto são: teor de nitrogênio (geralmente >46%), dureza, granulometria e teor de biureto.

Durante muito tempo, a perolação foi utilizada como a tecnologia padrão de acabamento final para ureia. Neste processo, a solução concentrada do produto é injetada no topo de torres de perolação, para que as gotículas de ureia solidifiquem ao caírem devido ao resfriamento pelo ar em contracorrente.

Apesar da simplicidade deste processo, algumas desvantagens podem ser apontadas:

1. O tamanho do produto limita-se a um valor máximo de diâmetro médio de 2,1 mm. Tamanhos maiores demandariam torres muito altas, que são economicamente inviáveis;

2. É formada uma névoa de poeira muito fina devido ao alto tempo de contato entre a solução rica de ureia e o ar. Logo, é necessário a implementação de tratamentos especiais para recuperação do produto, que encarecem o processo;
3. A dureza e resistência ao choque das pérolas são limitadas, tornando o produto perolado menos adequado para transporte a longas distâncias. Este problema pode ser em parte contornado com a adição de formaldeído, uma vez que este aditivo promove a melhoria das propriedades mecânicas do material, além de diminuir a tendência de aglomeração.

4.2.2 Granulação

O produto finalizado na forma de grânulos reduz as inconveniências citadas acima. Esta técnica é mostrada na Figura 40, e se baseia na pulverização de ureia sobre núcleos de cristalização, que podem ser pérolas ou grânulos pré-formados, permitindo que os grânulos aumentem gradualmente de tamanho à medida que o processo continua (Figura 41). Em todos os processos deste tipo é utilizado um aditivo a base de formaldeído. O calor de solidificação é removido pela utilização de ar de resfriamento.

Uma vez que o tempo de contato entre a solução aquosa de ureia e o ar é muito inferior ao de perolação, a poeira formada nesta tecnologia é muito mais grossa, permitindo uma recuperação mais fácil. Apesar de ser uma técnica mais recente e que apresenta melhores resultados do ponto de vista da qualidade do material, o produto perolado ainda tem vasta comercialização no mercado devido ao menor custo de produção.

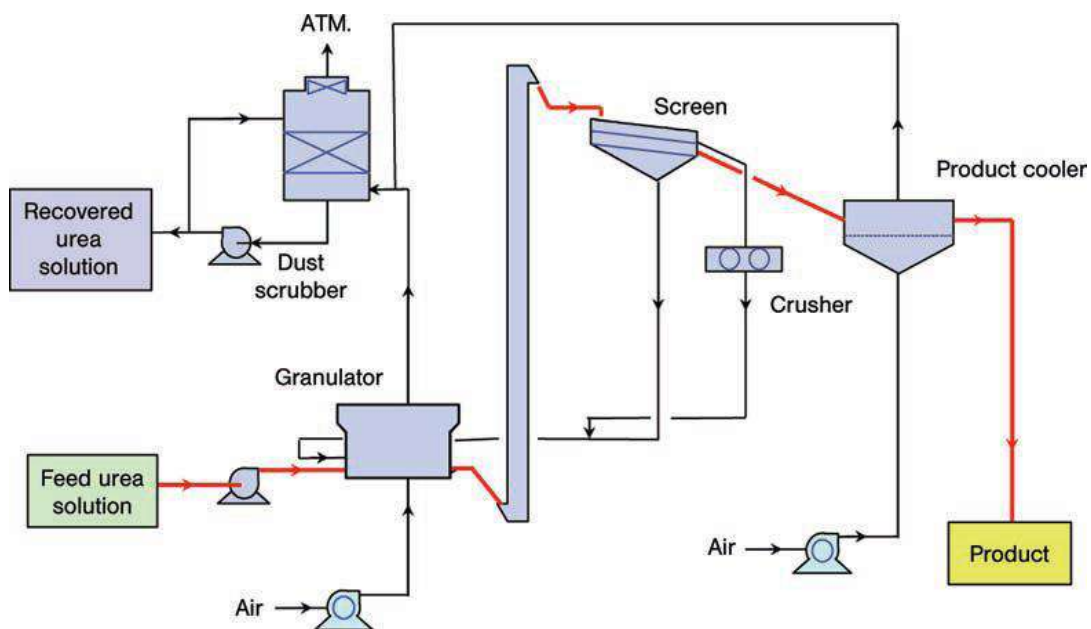


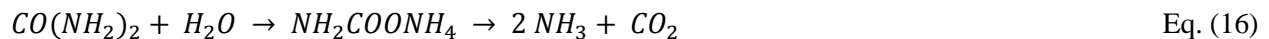
Figura 40. Fluxograma simplificado do processo de granulação da ureia [15].



Figura 41. Diferentes tamanhos de grânulos de ureia [15].

4.3 Reações Paralelas

Todos os processos de produção de ureia estão sujeitos a reações adversas que ocorrem concomitantemente às reações principais. Dentre as três mais importantes, pode-se citar a hidrólise da ureia (Eq. 16), formação de biureto (Eq. 17) e formação de ácido isociânico (Eq. 18).



A reação de hidrólise da ureia não passa da reação reversa da produção de ureia, que chega ao equilíbrio no reator. Como nas seções a jusante do processo as concentrações de CO_2 e NH_3 são baixas, esta reação é favorecida no seu sentido da direita. A extensão com que essa reação ocorre é determinada pela temperatura, uma vez que altas temperaturas favorecem a cinética. Logo, em termos práticos, o tempo de retenção da solução de ureia em altas temperaturas deve ser minimizado.

A reação de formação de biureto também atinge o equilíbrio no reator [1,40, 41]. A alta concentração de NH_3 neste equipamento desloca o equilíbrio para esquerda, desfavorecendo a formação deste componente no reator. Contudo, as seções a jusante do processo retiram este reagente dos efluentes, favorecendo a formação deste subproduto. Da mesma forma que a reação de hidrólise, para evitar a formação de biureto deve-se evitar altos tempos de retenção da solução em altas temperaturas.

Os processos de acabamento são etapas críticas em relação a esta reação indesejável, pelo tempo de residência e altas temperaturas. Logo, diferentes licenciadoras têm aplicado a operação de cristalização para a obtenção de produtos de pureza elevada. Este tipo de purificação tem alta aplicabilidade em indústrias químicas, cosméticas e no uso em culturas sensíveis na agricultura, uma vez que o biureto é tóxico à maioria das plantas [1].

A reação de formação de ácido cianico também é favorecida em baixa concentração de NH_3 . Sua participação é bastante efetiva principalmente na etapa de evaporação, uma vez que o NH_3 e o HNCO se transferem para fase gasosa, gerando uma baixa concentração destes componentes na fase líquida. Desta forma, a formação deste subproduto é expressiva. Altas temperaturas também favorecem esta cinética, devendo ser minimizado o tempo de residência nestas condições.

4.4 Escolha do Processo

No atual projeto, foi adotada a tecnologia de *Stripping* via CO_2 por diferentes razões, que são apresentadas abaixo:

1. As tecnologias de reciclo total apresentam melhores conversões dos reagentes do que as de reciclo parcial. Além disso, estas unidades são mais flexíveis, por não ser necessário a implementação de outras unidades a jusante para geração de co-produtos;
2. Dentre as tecnologias de reciclo total, a tecnologia de *Stripping* se destaca pelas altas conversões dos reagentes e pela implementação de integração energética, minimizando custos da unidade;
3. O *Stripping* via CO_2 é a tecnologia mais implementada no cenário atual, apresentando alta confiabilidade e segurança;
4. O *Stripping* via CO_2 gera menores contaminações nas correntes a jusante da unidade de alta pressão quando comparado ao sistema via NH_3 e/ou térmico, necessitando de menores investimentos em equipamentos e processos de separação (vide Anexo A).

5. Modelagem Matemática do Processo

O objetivo desta seção é a definição da modelagem numérica da unidade de ureia, cujo objetivo é atingir a autossuficiência do mercado nacional.

Feita a escolha da tecnologia de *Stripping* via CO₂, é possível reduzir o sistema original a um conjunto de quatro equipamentos, que podem ser esquematizados no Fluxograma Embrião apresentado na Figura 42.

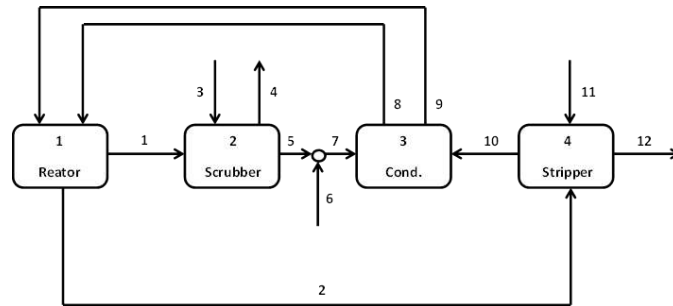


Figura 42. Fluxograma Embrião. Fonte: Elaboração própria

“O Fluxograma Embrião é, na verdade, um diagrama em que figuram blocos de reação, de separação e de mistura, e por correntes de alimentação, de saída, de reciclo e de purga. Esses blocos representam equipamentos únicos ou conjuntos de equipamentos de mesma função” [13]. Contudo, nota-se que o processo de produção de ureia se distancia da definição padrão citada anteriormente, uma vez que todos os equipamentos da região de alta pressão (com exceção do misturador) encontram-se em condições de síntese (temperatura e pressão) e realizam a separação de correntes líquidas e gasosas.

5.1 Descrição dos equipamentos

Uma vez definido o processo e seu fluxograma embrião, pode-se detalhar um pouco mais sobre os equipamentos a serem modelados e as hipóteses simplificadoras tomadas.

5.1.1 Reator de Ureia

É o local no processo onde ocorre a maior parte da desidratação do carbamato em ureia. A corrente de entrada consiste de uma corrente gasosa e outra líquida que entram pelo fundo do equipamento e ascendem em co-corrente, como mostra a Figura 43. O movimento das bolhas através da fase líquida promove uma melhor mistura. Além disso, existem pratos perfurados em diferentes níveis dentro deste equipamento, para melhorar ainda mais a mistura das fases e impedir refluxo da mistura [6].

Alguns trabalhos cânones da modelagem da unidade de alta pressão realizam a hipótese que este equipamento pode ser modelado como um reator CSTR [6,8,9]. A mesma hipótese é empregada no presente trabalho.

É importante reiterar que a reação de formação de carbamato atinge o equilíbrio neste equipamento, e vários modelos para determinação da constante de equilíbrio desta reação já foram desenvolvidos através de métodos de regressão de dados e/ou embasamento rigoroso da termodinâmica. Este ponto será coberto na seção adiante sobre modelagem cinética.

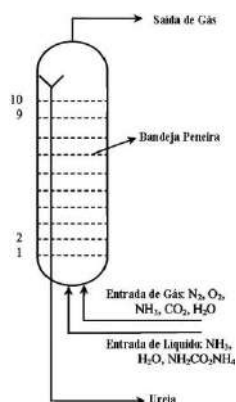


Figura 43. Reator de Ureia. [1]

5.1.2 Coluna de *Stripper*

Este equipamento pode ser entendido como um trocador de calor casco e tubo, onde o carbamato de amônio não reagido oriundo do reator é decomposto em NH_3 e CO_2 . Ou seja, nesta etapa é favorecido o sentido da esquerda da Eq. (4) através do suprimento de calor. A energia necessária para esta operação é fornecida no casco através da injeção de vapor. Na verdade, a conversão do carbamato de amônio no *Stripper* é controlada pela quantidade de vapor consumida no equipamento. Como este equipamento se encontra em condições de síntese, também é formada ureia nesta seção.

Apesar do processo de *Stripping* parecer ser controlado pela transferência de massa, no presente estudo é feita a hipótese que toda a amônia livre no líquido e àquela gerada pela decomposição do carbamato são carregadas pelo fluido de *Stripping*, que no caso é o CO_2 . Outra hipótese adotada é que este equipamento pode ser modelado como um reator CSTR encamisado, uma vez que dados na literatura apontam bons resultados para esta aproximação [6,8,9].

5.1.3 Condensador de Carbamato de Amônio

Originalmente, o condensador de carbamato é um trocador de calor do tipo casco e tubo. Conforme citado na seção anterior, novas tecnologias propõem a substituição deste trocador por piscinas, a fim de aumentar o tempo de residência da fase líquida e conseqüentemente a desidratação do carbamato. Neste trabalho, não é proposta esta mudança, negligenciando a formação de ureia.

Comumente, nos mesmos moldes do *Stripper*, modela-se este equipamento como um reator CSTR encamisado, já que os resultados obtidos apresentam boa concordância com dados experimentais e reais de plantas em operação [6,8,9].

A formação do carbamato de amônio dissociado da água é controlada pela absorção do calor da reação pela água de resfriamento. Desta forma, convenientemente é empregado um sistema de controle do fluxo desta utilidade, para que a cinética da reação seja controlada. Emprega-se a hipótese do calor de vaporização do líquido de resfriamento ser muito superior (pelo menos uma ordem de grandeza) ao calor sensível [6]. Desta forma, é possível determinar a equação cinética de condensação em função do calor de resfriamento do condensador e da entalpia da reação de desidratação do carbamato de amônio (Eq. 19).

$$R_{CO_2} = \frac{Q_c}{\Delta H_{reação 2}} \quad \text{Eq. (19)}$$

5.1.4 Scrubber

A saída de gás do reator de ureia é destinada ao *Scrubber* para redução do teor de NH_3 da seção de síntese. O equipamento consiste de duas partes: um trocador casco e tubo e a seção de absorção.

Na seção de absorção, o gás oriundo do trocador de calor entra em contato com uma solução diluída de carbamato de amônio, onde a amônia livre na fase gás é absorvida. O calor de absorção é retirado na seção posterior para reaproveitamento energético.

Na seção do trocador, existe a formação de carbamato de amônio, sem que haja contanto a desidratação deste composto para formação de ureia. Esta seção opera de forma similar ao condensador de carbamato, onde a cinética da reação é controlada pelo líquido de resfriamento no casco. Em adição ao calor de absorção da seção a montante, o calor de condensação também deve ser retirado do sistema para aproveitamento energético.

Da mesma forma que o condensador de carbamato, esta unidade também foi modelada como um reator CSTR encamisado, já que esta hipótese vem sendo empregada com sucesso na literatura [6,8,9].

5.2 Balanços de Massa e Energia

Na Engenharia de Processos todos os cálculos são realizados no estado estacionário para a simulação, dimensionamento e otimização de processos [13]. Os resultados obtidos podem ser utilizados como critérios de avaliação de um processo e/ou como *offset* de um futuro sistema de controle que venha a ser implementado.

Logo, tanto para os balanços de massa como para os de energia, vale a Eq. (20).

$$\text{ENTRA} - \text{SAI} \pm \text{GERADO/CONSUMIDO} = \text{ACÚMULO} = 0 \quad \text{Eq. (20)}$$

Comumente, é encontrado na literatura um conjunto de hipóteses simplificadoras que facilitam o desenvolvimento da modelagem de unidades produtoras de ureia [6,2,9]. No estudo desenvolvido, além das considerações já apresentadas na seção anterior, outras sugestões são empregadas, conforme listadas abaixo:

1. Somente CO_2 e NH_3 estão presentes na fase gasosa. Dados reais de operação indicam também a presença de vapor d'água, mas em concentrações muito baixas ($< 2\%$ em peso). Logo, em termos práticos, foi desconsiderado este efeito na modelagem proposta;
2. A solubilidade do CO_2 na fase líquida pode ser negligenciada;
3. Os gases inertes em relação ao processo de ureia (H_2 e O_2) não são considerados neste estudo;
4. Não é estudada a formação de subprodutos, tais como biureto e ácido ciânico;
5. Adotou-se uma cinética de reação heterogênea, em que o CO_2 e NH_3 reagem na fase gasosa para formar o produto na fase líquida. Contudo, estudos recentes [7,8,9] levam em conta uma cinética homogênea na fase líquida, cuja extensão depende da interação com a fase gasosa (ver Figura 6). Esta simplificação foi tomada uma vez que o modelo heterogêneo apresenta fácil implementação numérica e larga aplicabilidade na indústria [6].

Antes do desenvolvimento da modelagem do processo, padronizou-se a ordenação de correntes do processo de acordo com a numeração do fluxograma embrião, conforme a Figura 44.

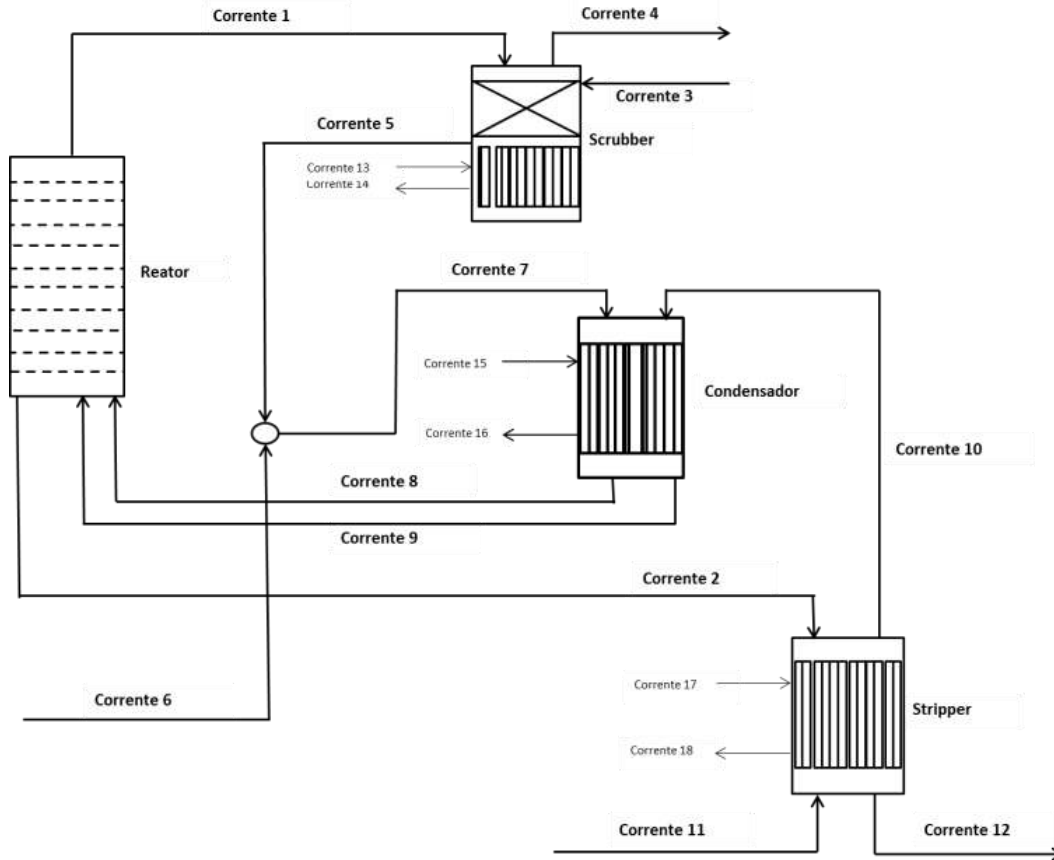


Figura 44. Fluxograma do processo adotado [6].

Adotou-se também uma nomenclatura padrão para os componentes, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14. Notação dos componentes. Fonte: Elaboração própria

NH ₃	1
CO ₂	2
Carbamato de Amônio	3
Ureia	4
H ₂ O	5

As expressões utilizadas para o problema proposto estão listadas na Tabela 15. A natureza de cada variável pode ser encontrada no Índice de Variáveis no início deste trabalho.

Tabela 15. Equações provenientes da modelagem termodinâmica do problema. Fonte: Elaboração própria.

Reator		
1	Balanco de Massa da Amônia	$f_{1,8}+f_{1,9}-f_{1,1}-f_{1,2}-2*r_{2r}*V_1=0$
2	Balanco de Massa do CO2	$f_{2,8}+f_{2,9}-f_{2,2}-f_{2,1}-r_{2r}*V_1=0$
3	Balanco de Massa do Carbamato	$f_{3,9}-f_{3,2}+r_{2r}*V_1-r_{3r}*V_1=0$
4	Balanco de Massa da Uréia	$r_{3r}*V_1-f_{4,2}=0$
5	Balanco de Massa da Água	$f_{5,9}-f_{5,2}+r_{3r}*V_1=0$
7	Balanco de Energia do Processo	$(f_{1,1}*Cp_1+f_{2,1}*Cp_2)*(T_r-T_1)+(f_{1,2}*Cp_1+f_{2,2}*Cp_2+f_{3,2}*Cp_3+f_{4,2}*Cp_4+f_{5,2}*Cp_5)*(T_r-T_2)+(f_{1,8}*Cp_1+f_{2,8}*Cp_2)*(T_8-T_r)+(f_{1,9}*Cp_1+f_{2,9}*Cp_2+f_{3,9}*Cp_3+f_{4,9}*Cp_4+f_{5,9}*Cp_5)*(T_9-T_r)+r_{2r}*V_1*H_1-r_{3r}*V_1*H_2=0$
8	Equilíbrio Térmico 1	$T_1=T_2$
9	Equilíbrio Térmico 2	$T_8=T_9$
Scrubber		
10	Balanco de Massa da Amônia	$f_{1,1}-f_{1,5}-2*r_{2sc}*V_2=0$
11	Balanco de Massa do CO2	$f_{2,1}-f_{2,4}-f_{2,5}-r_{2sc}*V_2=0$
12	Balanco de Massa do Carbamato	$f_{3,3}-f_{3,5}=0$
13	Balanco de Massa da Água	$f_{5,3}-f_{5,5}=0$
15	Balanco de Energia do Processo	$(f_{1,1}*Cp_1+f_{2,1}*Cp_2)*(T_1-T_r)+(f_{3,3}*Cp_3+f_{5,3}*Cp_5)*(T_3-T_r)+(f_{2,4}*Cp_2)*(T_r-T_4)+(f_{1,5}*Cp_1+f_{2,5}*Cp_2+f_{3,5}*Cp_3+f_{5,5}*Cp_5)*(T_r-T_5)+r_{2sc}*V_2*H_1-Q_{sc}=0$
16	Equilíbrio Térmico 1	$T_4=T_5$
17	Equilíbrio Térmico 2	$T_1=T_3$
18	Balanco de Massa da Utilidade (Água)	$W_{13}=W_{14}$
19	Balanco de Energia da Utilidade (Água)	$Q_{sc}=W_{13}*((Cp_5*(100-TEU))+L+(Cp_5*(T_{14}-100)))$
20	Definição de ΔT logarítmico	$dsc = ((T_1-T_{14})-(T_4-TEU))/\ln((T_1-T_{14})/(T_4-TEU))$
21	Equação de Dimensionamento	$Q_{sc} - U_{sc}*S_{sc}*dsc=0$
Condensador		
22	Balanco de Massa da Amônia	$f_{1,7}+f_{1,10}-f_{1,8}-f_{1,9}-2*r_{2cond}*V_3=0$
23	Balanco de Massa do CO2	$f_{2,7}+f_{2,10}-f_{2,8}-f_{2,9}-r_{2cond}*V_3=0$
24	Balanco de Massa do Carbamato	$f_{3,7}-f_{3,9}+r_{2cond}*V_3=0$
25	Balanco de Massa da Água	$f_{5,7}-f_{5,9}=0$
26	Condição de Operação 1	$f_{17}/f_{16} = 1,55$
27	Balanco de Energia do Processo	$(f_{1,7}*Cp_1+f_{2,7}*Cp_2+f_{3,7}*Cp_3+f_{5,7}*Cp_5)*(T_7-T_r)+(f_{1,8}*Cp_1+f_{2,8}*Cp_2)*(T_r-T_8)+(f_{1,9}*Cp_1+f_{2,9}*Cp_2+f_{3,9}*Cp_3+f_{5,9}*Cp_5)*(T_r-T_9)+(f_{1,10}*Cp_1+f_{2,10}*Cp_2)*(T_{10}-T_r)+r_{2cond}*V_3*H_1-Q_{cond}=0$
28	Equilíbrio Térmico 1	$T_8=T_9$
29	Equilíbrio Térmico 2	$T_7=T_{10}$
30	Balanco de Massa da Utilidade (Água)	$W_{15}=W_{16}$
31	Balanco de Energia da Utilidade (Água)	$Q_{cond} = W_{15}*((Cp_5*(100-TEU))+L+(Cp_5*(T_{16}-100)))$
32	Definição de ΔT logarítmico	$dcond = ((T_{10}-T_{16})-(T_8-TEU))/\ln((T_{10}-T_{16})/(T_8-TEU))$
33	Equação de Dimensionamento	$Q_{cond} - U_{cond}*S_{cond}*dcond=0$
Stripper		
34	Balanco de Massa da Amônia	$f_{1,2}-f_{1,10}-f_{1,12}+2*r_{2st}*V_4=0$
35	Balanco de Massa do CO2	$f_{2,2}+f_{2,11}-f_{2,10}-f_{2,12}+r_{2st}*V_4=0$
36	Balanco de Massa do Carbamato	$f_{3,2}-f_{3,12}-r_{2st}-r_{3st}*V_4=0$
37	Balanco de Massa da Uréia	$f_{4,2}-f_{4,12}+r_{3st}*V_4=0$
38	Balanco de Massa da Água	$f_{5,2}-f_{5,12}+r_{3st}*V_4=0$
39	Condição de Operação 2	$f_{1,10}/f_{1,12} = 4,80$
40	Condição de Operação 3	$f_{2,10}/f_{2,12} = 5$
41	Balanco de Energia do Processo	$(f_{1,2}*Cp_1+f_{2,2}*Cp_2+f_{3,2}*Cp_3+f_{4,2}*Cp_4+f_{5,2}*Cp_5)*(T_2-T_r)+(f_{1,10}*Cp_1+f_{2,10}*Cp_2)*(T_r-T_{10})+f_{2,11}*Cp_2*(T_{11}-T_r)+(f_{1,12}*Cp_1+f_{2,12}*Cp_2+f_{3,12}*Cp_3+f_{4,12}*Cp_4+f_{5,12}*Cp_5)*(T_r-T_{12})-r_{3st}*V_4*H_2-r_{2st}*V_4*Q_{st}=0$
42	Equilíbrio Térmico 1	$T_{10}=T_{12}$
43	Equilíbrio Térmico 2	$T_{11}=T_2$
44	Balanco de Massa da Utilidade (Vapor)	$W_{17}=W_{18}$
45	Balanco de Energia da Utilidade (Vapor)	$Q_{st} = W_{17}*(L+(Cp_5*(100-TEU)))$
46	Definição de ΔT logarítmico	$dst = ((TEV-T_{10})-(TEV-T_2))/\ln((TEV-T_{10})/(TEV-T_2))$
47	Equação de Dimensionamento	$Q_{st} - U_{st}*S_{st}*dst=0$
Misturador		
48	Balanco de Massa da Amônia	$f_{1,5}+f_{1,6}-f_{1,7}=0$
49	Balanco de Massa do CO2	$f_{2,5}-f_{2,7}=0$
50	Balanco de Massa do Carbamato	$f_{3,5}-f_{3,7}=0$
51	Balanco de Massa da Água	$f_{5,5}-f_{5,7}=0$
52	Condição de Operação 4	$f_{1,6}/f_{1,5} = 1,8$
53	Balanco de Energia do Processo	$(f_{1,5}*Cp_1+f_{2,5}*Cp_2+f_{3,5}*Cp_3+f_{5,5}*Cp_5)*(T_5-T_r)+f_{1,6}*Cp_1*(T_6-T_r)+(f_{1,7}*Cp_1+f_{2,7}*Cp_2+f_{3,7}*Cp_3+f_{5,7}*Cp_5)*(T_r-T_7)=0$
Vazões Totais e Massicas		
54	Vazão Total da Corrente 1	$W_1 = f_{1,1}+f_{2,1}$
55	Vazão Total da Corrente 2	$W_2 = f_{1,2}+f_{2,2}+f_{3,2}+f_{4,2}+f_{5,2}$
56	Vazão Total da Corrente 3	$W_3 = f_{3,3}+f_{5,3}$
57	Vazão Total da Corrente 4	$W_4 = f_{2,4}$
58	Vazão Total da Corrente 5	$W_5 = f_{1,5}+f_{2,5}+f_{3,5}+f_{5,5}$
59	Vazão Total da Corrente 6	$W_6 = f_{1,6}$
60	Vazão Total da Corrente 7	$W_7 = f_{1,7}+f_{2,7}+f_{3,7}+f_{5,7}$
61	Vazão Total da Corrente 8	$W_8 = f_{1,8}+f_{2,8}$
62	Vazão Total da Corrente 9	$W_9 = f_{1,9}+f_{2,9}+f_{3,9}+f_{5,9}$
63	Vazão Total da Corrente 10	$W_{10} = f_{1,10}+f_{2,10}$
64	Vazão Total da Corrente 11	$W_{11} = f_{2,11}$
65	Vazão Total da Corrente 12	$W_{12} = f_{1,12}+f_{2,12}+f_{3,12}+f_{4,12}+f_{5,12}$
66	Meta de Projeto	$W_6/W_{11} = 3$

5.2.1 Modelagem Cinética

A cinética da formação de ureia é um processo considerado complexo e ainda alvo de diversos estudos. Alguns trabalhos se destacam na literatura pelo seu caráter pioneiro e/ou por propor simplificações que permitem maior praticidade para o projeto de unidades industriais. Tais modelos são comumente construídos baseados na regressão de dados experimentais e/ou em embasamentos rigorosos da termodinâmica [2,6,7,8,9].

O pioneiro de todos os modelos acredita-se ter sido construído por Frejâcques em 1948 [1,2,8]. Contudo, este primeiro modelo não levava em conta a formação do componente intermediário, resultando em altas imprecisões. Estudos posteriores propuseram modelos mais precisos, como Inoue [7], Irazoqui[8,9], Gorlovskii [2] e Kummel[2].

No presente estudo, para Eq. (4), cujo equilíbrio termodinâmico é atingido no reator, foi empregada a Eq. (21), conhecida como expressão de Egan dependente da temperatura (T) para determinação da constante de equilíbrio (K_p) da reação [1,6,8,9].

$$\log K_p = -\frac{7.6569 \cdot 10^3}{T} + 22.161 \quad \text{Eq. (21)}$$

Esta equação se baseia na regressão de dados experimentais, onde o seu único parâmetro, a temperatura, é dada em Kelvin. Sua escolha foi preferida ante as demais, por apresentar fácil implementação e resultados satisfatórios comprovados [6].

Por sua vez, para a Eq.(5), que não atinge o equilíbrio, empregou-se a equação de Claudel na presença inicial de água, conforme a Eq.(22).

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) * (a + x) \quad \text{Eq. (22)}$$

Novamente, optou-se pela equação apresentada pela sua simplicidade e confiabilidade. O ‘x’ representa a conversão de carbamato no reator e o parâmetro ‘a’ representa a razão molar entre a quantidade de água por carbamato de amônio. A constante cinética desta reação (k) pode ser calculada através da equação de Arrhenius, utilizando como base os valores da constante pré-exponencial e a energia de ativação presentes na literatura, conforme a Tabela 16.

Tabela 16. Dados Cinéticos da Equação de Claudel. [6]

	k_0	E (kJ/kmol)
k	1.9×10^5	2.4×10^4

A grande simplificação desta equação é considerar uma cinética de reação heterogênea, em que o CO₂ e NH₃ reagem na fase gasosa para formar o produto na fase líquida. Estudos recentes [7,8,9] apontam que o que ocorre realmente é uma cinética homogênea na fase líquida, cuja extensão depende da interação com a fase gasosa (ver figura 6).

Dessa forma, pode-se obter o seguinte conjunto de equações cinéticas, conforme a Tabela 17. A definição das variáveis apresentadas pode ser encontrada no Índice de Variáveis.

Tabela 17. Equações provenientes da modelagem cinética do problema. Fonte: Elaboração própria.

Modelagem Cinética		
67	Taxa de consumo de CO2 do Scrubber	$r_{2sc} = Q_{sc}/H_2$
68	Taxa de consumo de CO2 do Condensador	$r_{2cond} = Q_{cond}/H_2$
69	Taxa de consumo de CO2 do Stripper	$r_{2st} = Q_{st}/H_2$
70	Taxa de consumo de CO2 do Reator	$r_2 = 0$
71	Taxa de consumo de Carbamato do Reator	$r_3 = k_r * C_r * (1 - x_r) * (a_r + x_r)$
72	Taxa de consumo de Carbamato do Stripper	$r_{3st} = k_{st} * C_{st} * (1 - x_{st}) * (a_{st} + x_{st})$
73	Constante de Equilíbrio do Reator (Empírico)	$K_{eqr} = \exp((-7.6569 * 10^3 / T_2) + 22.161)$
74	Constante de Equilíbrio do Reator (Frações)	$K_{eqr} = (((f_{1,8} + f_{1,9}) - 2 * (f_{3,2}) / (W_8 + W_9))^2 * ((f_{2,8} + f_{2,9}) - (f_{3,2}) / (W_8 + W_9))) * (P_r^{\wedge} 3)$
75	Constante Cinética do Reator	$k_r = k_o * \exp((-E / R * T_2))$
76	Constante Cinética do Stripper	$k_{st} = k_o * \exp((-E / R * T_{12}))$
77	Razão H2O/Carbamato do Reator	$a_r = f_{5,9} / f_{3,9}$
78	Razão H2O/Carbamato do Reator	$a_r = 1,5$
79	Razão H2O/Carbamato do Stripper	$a_{st} = f_{5,2} / f_{3,2}$
80	Razão H2O/Carbamato do Stripper	$a_{st} = 5,5$
81	Balanco de Carbamato do Reator	$f_{3,2} = f_{3,9} * (1 - x_r)$
82	Balanco de Ureia do Reator	$f_{4,2} = f_{3,9} * x_r$
83	Balanco de Água do Reator	$f_{5,2} = f_{3,9} * ((f_{5,9} / f_{3,9}) + x_r)$
84	Balanco de Carbamato do Stripper	$f_{3,12} = f_{3,2} * (1 - x_{st})$
85	Balanco de Ureia do Stripper	$f_{4,12} = f_{3,2} * ((f_{4,2} / f_{3,2}) + x_{st})$
86	Balanco de Água do Stripper	$f_{5,12} = f_{3,2} * ((f_{5,2} / f_{3,2}) + x_{st})$

6. Estratégia de Cálculo e Otimização

Nesta seção, serão apresentadas as principais características da estratégia de cálculo para resolução do sistema de equações e aplicação do método de otimização.

6.1 Estratégia de Cálculo

O modelo proposto para o processo compreende um grande número de equações. A partir de agora, o problema abandona o seu caráter de fundamentação física, química e físico-química, para assumir um papel puramente matemático.

Dentre as diferentes abordagens existentes, foi empregado o método sequencial de resolução, também conhecido como “*Equation Oriented*”. Esta metodologia resolve as equações sucessivamente, transmitindo os valores das variáveis de uma equação para outra. Percebe-se que o problema assume a forma de processamento de informações, em que as equações assumem a forma dos processadores das variáveis. [13]

Contudo, como o sistema apresentado é de alta complexidade, torna-se necessária a racionalização do processamento, a fim de minimizar o esforço computacional. Desta forma, foi necessária a definição de uma estratégia de cálculo, para resolver de forma eficiente a sequência do processamento de informações.

A estratégia utilizada foi o **Algoritmo de Ordenação de Equações (AOE)** [1,42,43], recurso capaz de “localizar os subsistemas cíclicos e acíclicos de um sistema, organizar as equações desses subsistemas, concatená-los, indicar as variáveis de abertura dos subsistemas cíclicos e as variáveis de projeto, quando o sistema exibir graus de liberdade” [13].

Contudo, antes de aplicar o método, foi necessário determinar a natureza do problema através da verificação do balanço de informação do sistema.

Primeiramente, compilou-se o maior número de dados conhecidos a fim de se diminuir o grau de liberdade do problema. A partir dos valores mais comuns reportados na literatura [1,2,6,7,8,9], pode-se determinar o valor de trinta variáveis, entre parâmetros físicos, químicos e metas de projeto, conforme a Tabela 18:

Tabela 18. Variáveis especificadas: condições conhecidas e metas de projeto.

Conhecidos				Metas			
Usc (W/m ² .K)	580,0	Cp5 (J/mol.K)	81,8	T1 (°C)	184.5	T11 (°C)	120,0
Ucond (W/m ² .K)	580,0	H1 (kJ/mol)	-117,0	T3 (°C)	73.6	T12 (°C)	172.3
Ust (W/m ² .K)	580,0	H2 (kJ/mol)	15,5	T4 (°C)	102	TEU (°C)	80,0
λ (kJ/kg)	41996,8	ko	190000,0	T5 (°C)	165	TEV (°C)	209,0
Cp1 (J/mol.K)	41,5	E (kJ/kg.mol)	42000,0	T6 (°C)	49.2	T14 (°C)	120,0
Cp2 (J/mol.K)	44,1	R (m ³ .atm/(K.mol))	0,000082057	T7 (°C)	123.4	T16 (°C)	120,0
Cp3 (J/mol.K)	131,0	Cr (kmol/m ³)	5,9	T8 (°C)	178.9	f4,12 (kmol/h)	6700,0
Cp4 (J/mol.K)	324,2	Cst (kmol/m ³)	3,8				

Em seguida, através de uma análise do número de equações e variáveis do modelo, foram obtidos os seguintes valores:

- Número de equações (N): **86 equações;**
- Número de variáveis (V): **122 variáveis;**

Logo, o grau de liberdade (G) assumiu a forma da Eq.(23):

$$G = V - (N + E) = 6 > 0 \quad \text{Eq. (23)}$$

Isso significa que o problema é consistente, porém indeterminado. Neste caso, há uma insuficiência de equações e/ou de especificações. O problema se caracterizou como sendo de otimização, em que se deve buscar o ótimo a partir de um critério de avaliação do processo, que neste trabalho foi de caráter econômico, conforme apresentado adiante.

As **Variáveis de Projeto** (Tabela 19), ou seja, àquelas que serão escolhidas e manipuladas para atingir os critérios da otimização devem ser em número igual a G. Abaixo, são apresentadas as variáveis escolhidas.

Tabela 19. Variáveis de projeto

Variáveis de Projeto
V1 (m ³)
V2 (m ³)
V3 (m ³)
V4 (m ³)
Ssc (m ²)
Sst (m ²)

Dessa forma, percebe-se que o problema pode ser caracterizado como **Dimensionamento com Otimização**, uma vez que as variáveis de projeto escolhidas foram as dimensões dos equipamentos. Pode-se notar que a área de trocador de calor do condensador não figura nesta lista, uma vez que para as informações e metas apresentadas, o dimensionamento deste equipamento é um problema determinado.

Logo, caracterizado o problema, retomou-se o Algoritmo de Ordenação de Equações (AOE) para a definição da estratégia de cálculo. Contudo, como a matriz gerada é demasiadamente extensa, tornou-se inviável anexá-la. Desta forma, optou-se por somente enumerar a sequência de cálculo na Tabela 20.

Tabela 20. Sequência de cálculo cíclica

# Equação	Var. de Abertura	Var. Calculadas
13		dsc
14		Qsc
12		W13
11		W14
23		dcond
34		dst
35		Qst
33		W17
32		W18
54		r2sc
56		r2r
59		Keqr
61		kr
62		kst
64		ar
66		ast
19	Entrada: f16	f17
36		f15
26	Saida: f16	Final
39	Entrada: f57	f55
38	Entrada: f37	f35
40	Entrada: f27	f25
37	Saida: f27	Final
58	Entrada: xst	r3st
28		f52
67		f32
65	Saida: xst	Final
18		f59
27		f42
4		r3r
3	Saida: f37	Final
46		W6
53		W11
68		f312

# Equação	Var. de Abertura	Var. Calculadas
51		f211
30	Entrada: f212	f210
29	Entrada: f112	f110
25		f22
31		f12
24	Saida: f112	Final
63		f39
17		r2cond
55		Qcond
16	Entrada: f29	f28
20	Entrada: f19	f18
15	Saida: f19	Final
6		f11
1	Saida: f29	Final
5		f21
2	Saida: f212	Final
9		f53
8		f33
10		f24
7	Saida: f57	Final
49		W9
48		W8
60		f38
57		xr
52		W12
50		W10
47		W7
45		W5
44		W4
43		W3
42		W2
41		W1
22		W15
21		W16

Nem todas as equações presentes na Tabela 15 estão presentes na Tabela 20. Expressões de cálculo direto não foram incluídas na listagem para evitar sobrecarregar o **AOE**.

Percebe-se o aparecimento de ciclos, que são estruturas cuja uma determinada variável depende de si mesma para ser calculada. Diferentes métodos numéricos podem se empregados neste caso, como por exemplo, os métodos “*regula-falsi*”, secante, Newton e etc. Optou-se primeiramente pela implementação do **Método da Substituição Direta** para abertura dos ciclos, uma vez que este algoritmo apresenta fácil implementação. Contudo, como este método não apresentou convergência em diversos casos, implementou-se o **Método da Bisseção** para quebra de todos os ciclos, pois este método apresenta convergência garantida [13].

6.2 Otimização

Conforme citado anteriormente, o problema estudado foi caracterizado como dimensionamento com otimização na presença de uma sequência de cálculo cíclica. Este tipo de problema é esquematizado na Figura 45.

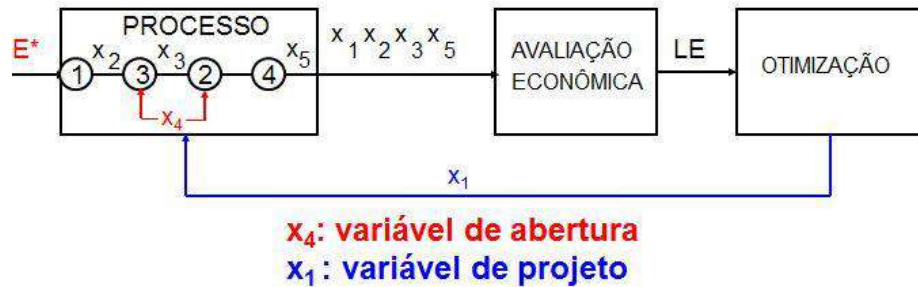


Figura 45. Esquematização da resolução de problema de dimensionamento com otimização [13].

Foram manipuladas as 06 (seis) dimensões dos equipamentos, na busca da solução ótima do problema, cujo critério será definido como o maior Lucro do Empreendimento.

Diferentes métodos, dentre os analíticos e numéricos, poderiam ser utilizados para executar a otimização de funções multivariáveis. No presente estudo foi empregado o método *Hooke & Jeeves*, pela sua simplicidade, eficiência e robustez. Este método se baseia na seleção de um ponto-base e o cálculo do valor da Função Objetivo neste ponto. É conduzido um conjunto de explorações e progressões até o atingimento do ótimo que se encontre dentro das tolerâncias estabelecidas, conforme esquematizado na Figura 46 [13].

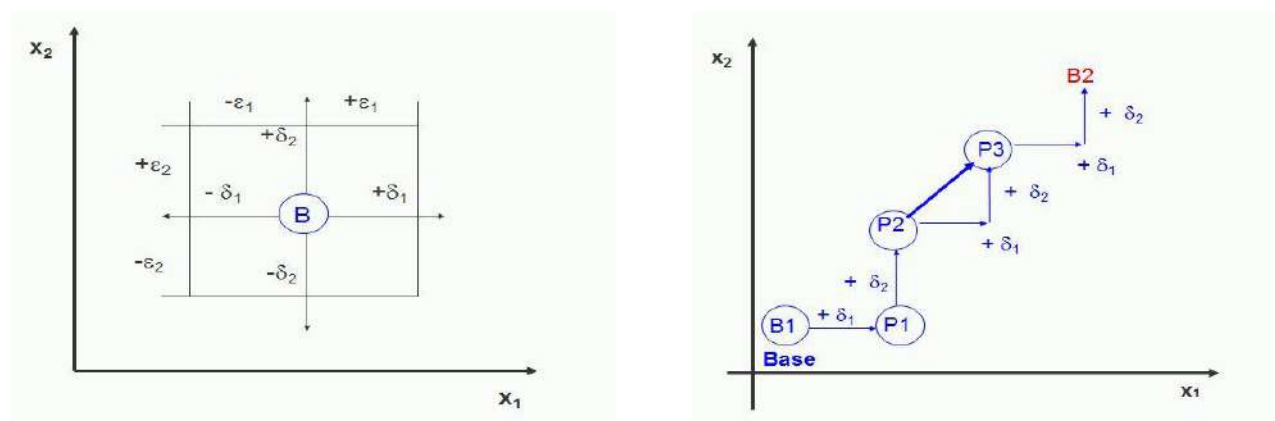


Figura 46. Exploração e progressão do método de *Hooke & Jeeve*. [13]

É importante ressaltar que este método não necessariamente retorna o verdadeiro ponto ótimo, uma vez que se baseia na unimodalidade da função objetivo. Desta forma, é possível que o método atinja o critério de convergência em um extremo local [13].

Contudo, como o objetivo deste estudo é realizar uma análise preliminar da implementação de uma nova unidade de ureia, espera-se que o resultado retornado pelo método crie condições para indicar se tal empreendimento apresenta ou não bom retorno econômico a médio e longo prazo.

Esta estimativa (baseada em um método de otimização) é mais confiável do que valores randômicos para dimensão dos equipamentos, uma vez que é construído a partir de uma sequencia lógica de raciocínios.

6.3 Função Objetivo

Conforme apresentado anteriormente, a função objetivo é a expressão matemática do critério de otimização. No projeto do dimensionamento com otimização da unidade, objetiva-se as dimensões dos equipamentos que levam ao maior Lucro do Empreendimento, levando em conta dados como Custo Fixo, Custo de Matéria Prima, Custo de Utilidades e etc.

6.3.1 Critério Lucro Anual do Empreendimento (“*Venture Profit*”)

Para a avaliação econômica do processo foi utilizado o critério *Lucro do Empreendimento*, criado por John Happel em 1975 [13].

A função *Lucro do empreendimento* pode ser definida na Eq. (24).

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \quad \text{Eq. (24)}$$

Em que LB é o Lucro Bruto, D é a Depreciação, IR é o Imposto de Renda, RI é o Retorno sobre o Investimento, e CR é a Compensação pelo Risco. Todas estas variáveis serão explicadas a seguir.

6.3.2 Receita

Uma vez em operação, o empreendimento deve gerar uma receita R (\$/ano), decorrente da venda do produto, como mostra a Eq. (25).

$$R = p * prod \quad \text{Eq. (25)}$$

Em que p é o preço de venda (\$/ton.), e $prod.$ é a taxa de produção prevista (ton/ano).

O lucro bruto é calculado pela diferença entre a receita e o custo total na Eq. (26).

$$LB = R - C_{tot} \quad \text{Eq. (26)}$$

O valor do custo total é calculado adiante.

Na avaliação econômica, deve ser considerado o conjunto dos custos diversos provenientes do processo industrial. Com o valor dos custos com matérias-primas e insumos (C_{mat}) foi possível calcular a *Margem Bruta* (MB) com a Eq. (27).

$$MB = R - C_{mat} \quad \text{Eq. (27)}$$

A Margem Bruta (\$/ano) permite uma avaliação inicial do potencial econômico do processo. Se a Margem Bruta for positiva o projeto pode prosseguir com o dimensionamento e a inclusão dos demais custos que, somados, resultam no *custo total* (C_{tot}).

A empresa deve se ressarcir do valor investido nas instalações físicas que se deterioram durante a vida útil do processo. A parcela deduzida contabilmente para esta finalidade é chamada de Depreciação (D), dada na Eq. (28) em \$/ano.

$$D = e * I_{direto} \quad \text{Eq. (28)}$$

Em que e é a taxa de depreciação [(\$/ano) / \$investido]. A Depreciação foi considerada linear, logo $e=1/n$, onde n é o número de anos previstos como vida útil do processo. Nesta avaliação preliminar considerou-se que a planta tenha previsão de permanecer 50 anos em operação, logo $n=50$. Pode-se então escrever a Depreciação na forma da Eq. (29).

$$D = \frac{1}{n} * I_{direto} \quad \text{Eq. (29)}$$

O Imposto de Renda pode ser estimado pela Eq. (30).

$$IR = t * (LB - D) \quad \text{Eq. (30)}$$

A taxa anual de imposto de renda, t , foi estimada em 30% nesta avaliação. Neste ponto se inicia uma caracterização do lucro do empreendimento como um critério comparativo. Inicialmente, é deduzida, contabilmente, uma parcela equivalente ao que a empresa lucraria com outro empreendimento que lhe garanta uma taxa de retorno (i) sobre o investimento total do processo. Essa parcela é denominada *Retorno sobre o investimento alternativo* (RI), e é dada pela Eq. (31).

$$RI = (i + h) * Itot \quad \text{Eq. (31)}$$

A taxa de retorno (i) é mostrada na Tabela 21 para alguns tipos de indústria.

Tabela 21 - Taxa de retorno das principais indústrias químicas [13]

Tipo de indústria	i [(\$/ano)/\$ investido]
Papel e celulose. Borracha	0,08-0,10
Fibras sintéticas. Produtos químicos. Petróleo	0,11-0,13
Produtos farmacêuticos. Extração. Mineração.	0,16-0,18

O processo de obtenção de ureia se enquadra no segundo tipo de indústria, de acordo com a Tabela 21, sendo adotado então o valor de 0,12 para a taxa de retorno sobre o investimento alternativo. Deve-se também considerar o risco comercial gerado pelo investimento no novo empreendimento. Esta parcela é denominada *Compensação pelo risco (CR)*, e é dada pela Eq. (32).

$$CR = h * Itot \quad \text{Eq. (32)}$$

O fator h é chamado de taxa de risco, e seu valor é tabelado, conforme mostrado na Tabela 22.

Tabela 22 - O fator h de taxa de risco [13]

Tipo de Risco	h [(\$/ano)/\$investido]	Tipo de Projeto
Elevado	0,20-1,00	Projetos que compreendem grandes novidades ou baseados em informações incertas sobre vendas, produtos e matérias-primas
Razoável	0,10-0,20	Projetos um pouco fora do campo de atividade da empresa, ou produtos e processos relativamente novos, ainda não devidamente comprovados
Médio	0,05-0,10	Projetos dentro do campo de atividade da empresa, porém com algumas novidades ou com informações indefinidas quanto ao mercado
Bom	0,01-0,05	Expansão de atividades existentes num mercado conhecido
Excelente	0,00-0,01	Redução de custos de processo existente, num ambiente estável

Como neste trabalho foram avaliadas apenas as variáveis do projeto, não criando assim uma mudança drástica no processo, foi considerado o risco como bom. Logo, adotou-se o valor da taxa de risco (h) em 0,03.

6.3.3 Estimativa Dos Custos

O custo total é a soma dos diversos custos gerados pelo empreendimento, tais como os custos de produção (C_{prod}) e custos gerais (C_{gerais}). Os custos de produção incluem os custos diretos ($C_{diretos}$) e os custos fixos (C_{fixos}). Os custos diretos incluem custos com matéria prima (C_{mat}), custos com utilidades (C_{util}), custos com manutenção (C_{manut}), com mão de obra (C_{mobra}), com suprimentos operacionais (C_{sup}), com administração (C_{adm}) e com a utilização de laboratórios (C_{lab}).

Os custos individuais foram calculados a partir das correlações explicitadas nas Equações (33) a (39).

$$C_{manut} = 0,04 * I_{fixo} \quad \text{Eq. (33)}$$

$$C_{supr} = 0,15 * C_{manut} = 0,006 * I_{fixo} \quad \text{Eq. (34)}$$

$$C_{mobra} = 0,20 * C_{tot} \quad \text{Eq. (35)}$$

$$C_{adm} = 0,20 * C_{mobra} = 0,04 * C_{tot} \quad \text{Eq. (36)}$$

$$C_{lab} = 0,15 * C_{mobra} = 0,03 * C_{tot} \quad \text{Eq. (37)}$$

$$C_{gerais} = 0,025 * R \quad \text{Eq. (38)}$$

$$C_{fixos} = 0,03 * I_{fixo} \quad \text{Eq. (39)}$$

O Custo total (Eq. 50) resulta da manipulação algébrica das Equações (33) a (49).

$$C_{tot} = C_{prod} + C_{gerais} \quad \text{Eq. (40)}$$

$$C_{prod} = C_{diretos} + C_{fixos} \quad \text{Eq. (41)}$$

$$C_{diretos} = (C_{mat} + C_{util}) + C_{manut} + C_{supr} + (C_{mobra} + C_{adm} + C_{lab}) \quad \text{Eq. (42)}$$

$$C_{diretos} = (C_{mat} + C_{util}) + (0,04 + 0,006) * I_{fixo} + (0,2 + 0,04 + 0,03) * C_{tot} \quad \text{Eq. (43)}$$

$$C_{diretos} = (C_{mat} + C_{util}) + 0,046 * I_{fixo} + 0,27 * C_{tot} \quad \text{Eq. (44)}$$

$$C_{fixos} = 0,03 * I_{fixo} \quad \text{Eq. (45)}$$

$$C_{prod} = C_{diretos} + C_{fixos} \quad \text{Eq. (46)}$$

$$C_{prod} = (C_{mat} + C_{util}) + 0,076 * I_{fixos} + 0,27 * C_{tot} \quad \text{Eq. (47)}$$

$$C_{gerais} = 0,025 * R \quad \text{Eq. (48)}$$

$$C_{tot} = (C_{mat} + C_{util}) + 0,076 * I_{fixos} + 0,27 * C_{tot} + 0,025 * R \quad \text{Eq. (49)}$$

$$C_{tot} = 1,37 * (C_{mat} + C_{util}) + 0,104 * I_{fixo} + 0,034 * R \quad \text{Eq. (50)}$$

6.3.4 Estimativa Do Investimento

O investimento total (I_{tot}) é constituído do investimento fixo (I_{fixo}), do capital de giro (I_{giro}) e do investimento de partida ($I_{partida}$). O investimento fixo corresponde aos recursos necessários à construção do processo, incluindo o investimento direto (I_{direto}) e o investimento indireto ($I_{indireto}$).

O investimento direto é composto pelo ISBL (*Inside Battery Limits*), que é o investimento realizado na aquisição, no transporte e na instalação dos equipamentos da planta, e pelo OSBL (*Outside Battery Limits*), que é o investimento realizado em itens relacionados com o processo, porém localizados fora da área de processamento, tais como estruturas, escadas, elevadores, etc.

As Equações (49) a (53) são utilizadas para a determinação dos investimentos individuais.

$$I_{giro} = 0,15 * I_{tot} \quad \text{Eq. (51)}$$

$$I_{partida} = 0,10 * I_{fixo} \quad \text{Eq. (52)}$$

$$OSBL = 0,45 * ISBL \quad \text{Eq. (53)}$$

$$C_{proprias} = 0,05 * I_{direto} \quad \text{Eq. (54)}$$

$$C_{eventuais} = 0,20 * I_{direto} \quad \text{Eq. (55)}$$

O investimento total pode ser calculado pela Equação (67), após manipulação algébrica das Equações (56) a (66).

$$I_{tot} = I_{fixo} + I_{giro} + I_{partida} \quad \text{Eq. (56)}$$

$$I_{fixo} = I_{direto} + I_{indireto} \quad \text{Eq. (57)}$$

$$I_{direto} = ISBL + OSBL = ISBL + 0,45 * ISBL \quad \text{Eq. (58)}$$

$$I_{direto} = 1,45 * ISBL \quad \text{Eq. (59)}$$

$$I_{indireto} = C_{proprias} + C_{eventuais} = (0,05 + 0,20) * I_{direto} \quad \text{Eq. (60)}$$

$$I_{indireto} = 0,25 * I_{direto} \quad \text{Eq. (61)}$$

$$I_{fixo} = (1,45 + 0,25 * 1,45) * ISBL \quad \text{Eq. (62)}$$

$$I_{fixo} = 1,81 * ISBL \quad \text{Eq. (63)}$$

$$I_{giro} = 0,15 * I_{tot} \quad \text{Eq. (64)}$$

$$I_{partida} = 0,10 * I_{fixo} = 0,181 * ISBL \quad \text{Eq. (65)}$$

$$I_{tot} = (1,81 + 0,181) * ISBL + 0,15 * I_{tot} \quad \text{Eq. (66)}$$

$$I_{tot} = 2,34 * ISBL \quad \text{Eq. (67)}$$

O ISBL pode ser calculado pela Eq. (68).

$$ISBL = fT * fD * fL * \sum I_{ei} \quad \text{Eq. (68)}$$

O fT é um fator experimental de transferência de região, na qual foi estimado o preço para a região onde será erguida a instalação. Na modelagem deste processo, considerou-se o valor $fT=1$. fD é um fator de atualização de preços para o ano vigente, este fator foi calculado a partir da razão entre a projeção para 2013 e dados do Perry para o ano de 1994. fL é o fator de Lang, e seu valor é tabelado (Tabela 23).

Tabela 23 – Valores do fator de Lang [13]

Tipo de processamento	fL
Sólido	3,9
Sólido e fluido	4,1
Fluido	4,8

O processo em questão é exclusivamente de fluidos, então utiliza-se o valor de 4,8 para o fator de Lang. O termo I_{ei} é estimado para uma capacidade Q_i pela Equação (69).

$$I_{ei} = I_{ebi} * \left(\frac{Q_i}{Q_{bi}}\right)^{Mi} \quad \text{Eq. (69)}$$

Os valores de I_{ebi} , Q_{bi} e M_i são tabelados [18] para diversos equipamentos. Para o processo em questão definiu-se que seriam utilizados 4 reatores do tipo “*Jacketed Reactor*”, entre os quais 3 estariam acoplados a trocadores de calor, considerando-se que o processo de *Stripping* tem em seu planejamento essa economia de energia, como visto no item 4. Para estimar o investimento relativo a cada equipamento, foram usadas as Equações (70) e (71).

1. Reator:

$$I_{e1} = 9300 * \left(\frac{V}{0,38}\right)^{0,53} \quad \text{Eq. (70)}$$

2. Trocador de Calor

$$Ie2 = 21700 \times \left(\frac{S}{93}\right)^{0,59} \quad \text{Eq. (71)}$$

Sendo V o volume do Reator (em m³) e S a área de troca de calor (em m²).

Pode-se, então, calcular o *Iei* para cada equipamento do processo isoladamente e então, calcular o *Ieq*, que é o somatório dos valores individuais de *Iei*, conforme as Equações (72) e (73).

$$Ieq = \sum_{i=1}^n Iei \quad \text{Eq. (72)}$$

$$Ieq = Ireator1 + Ireator2 + Ireator3 + Ireator4 + Itroc2 + Itroc3 + Itroc4 \quad \text{Eq. (73)}$$

Logo, substituindo-se todos os termos na função (24), é obtida a Função Objetivo (Eq. 74).

$$LE = 0,6762 \times R - 0,959 \times (Cmatprim + Cutil) - 62720,35 \times (V1 + V2 + V3 + V4)^{0,53} - 6043,181333 \times (S1 + S2 + S3)^{0,59} \quad \text{Eq. (74)}$$

7. Resultados e Discussões

O programa desenvolvido em EXCEL-VBA retornou como resultado uma margem de lucro plausível para a operação. O método numérico de otimização executou em média 80 iterações para retomar o conjunto ótimo de variáveis manipuladas que atingisse o critério de ótimo.

Os resultados da análise econômica podem ser resumidos na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados Econômicos

Meta de Produção (ton/ano)	2120500,00
Preço da Ureia (\$/kg)	5,43
Receita (\$/ano)	8117200,50
Custo Mat. Prima (\$/ano)	2950032,55
Custo Utilidade (\$/ano)	6547,46
Lucro do Empreendimento (\$/ano)	2118440,72

O investimento total do empreendimento foi calculado a partir da substituição numérica da Equação (67) com os resultados retornados pela otimização, atingindo um valor de aproximadamente 1,95 milhões de dólares. Logo, observa-se que, em menos de um ano este empreendimento começaria a dar retorno.

Sobre a natureza do investimento, comparou-se a atratividade deste empreendimento com um investimento de risco muito baixo, tal como a poupança. Pode-se observar na Figura 47 que o investimento na unidade de produção de ureia seria mais atrativa que manter o investimento inicial em uma poupança (com taxa SELIC 8,5% para o segundo semestre de 2013), a partir do segundo ano.



Figura 47 – Comparativo entre formas de investimento.

É possível observar que a influência do custo da matéria prima na unidade é muito superior ao custo de utilidades. Este fato é um indicador que uma unidade de ureia está passível a grandes impactos devido a flutuações de mercado, que pode alterar de forma imprevisível o preço do produto, e, portanto, o Lucro do

Empreendimento. Do ponto de vista lógico, é de se esperar então que o algoritmo tenha retornado as menores dimensões possíveis para os equipamentos, mesmo que isso tenha significado um aumento no custo de utilidades, para minimização do consumo de reagentes.

Esse efeito realmente foi encontrado, através de valores para a dimensão dos equipamentos próximos aos limites inferiores da margem da busca. As dimensões dos equipamentos estão listadas na Tabela 25.

Tabela 25 – Dimensão dos Equipamentos

Reator	Valor
V1 (m ³)	11,16
Scrubber	Valor
V2 (m ³)	11,16
Condensador	Valor
V3 (m ³)	11,16
Stripper	Valor
V4 (m ³)	11,16
Trocador 1	Valor
Ssc (m ²)	10,06
Trocador 2	Valor
Scond (m ²)	36,65
Trocador 3	Valor
Sst (m ²)	10,06

Na Tabela 25, incluiu-se também a dimensão do condensador, apesar desta não ser uma variável de projeto. Contudo, é interessante o seu agrupamento com as demais uma vez que permite a dedução de uma conclusão importante. Nota-se que este equipamento apresenta a maior área de troca, apesar da diferença de temperatura entre a entrada e saída ser a menor dentre os trocadores. Isto indica que neste equipamento ocorre grande formação de carbamato, já que esta reação libera uma alta quantidade de calor. Logo, o modelo empregado captou com sucesso este efeito comum em unidades de *Stripping*.

A corrente de saída do *Stripper* apresentou uma composição de aproximadamente 25% de ureia e 40% de água, condizentes com os dados da literatura [1,2,6,7,8,9]. As vazões molares desta corrente são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 – Composição da Corrente 12

Corrente 12	Valor	%
W12 (kmol/h)	1614657,21	
T12 (°C)	172,30	
f112 (kmol/h)	319843,75	20%
f212 (kmol/h)	199902,34	12%
f312 (kmol/h)	211,12	0%
f412 (kmol/h)	410000,00	25%
f512 (kmol/h)	684700,00	42%

Observa-se que esta corrente ainda apresenta alguma quantidade de carbamato, mesmo que em menores concentrações. Seções de recuperação de baixa pressão geralmente são utilizadas para realizar este e outros tipos de tratamentos, como a redução de NH_3 , CO_2 e diminuição do teor de água. Uma sugestão para um futuro trabalho seria modelar tais seções, que definitivamente alterariam o lucro da unidade.

As correntes de entrada, cujos valores estavam indeterminados para que o programa os calculasse, apresentaram as vazões molares conforme a Tabela 27.

Tabela 27 – Composição das Correntes de Entrada

Corrente 6	Valor	Corrente 11	Valor
W6 (kmol/h)	15258,79	W11 (kmol/h)	5086,26
T6 (°C)	49,20	T11 (°C)	120,00
f16 (kmol/h)	15258,79	f111 (kmol/h)	0,00
f26 (kmol/h)	0,00	f211 (kmol/h)	5086,26
f36 (kmol/h)	0,00	f311 (kmol/h)	0,00
f46 (kmol/h)	0,00	f411 (kmol/h)	0,00
f56 (kmol/h)	0,00	f511 (kmol/h)	0,00

Reitera-se que a razão $W6/W11$ é exatamente igual a 3,0, uma vez foi utilizada esta restrição como meta de projeto, baseado nos dados empíricos dos estudos de Frejácques. Também foram empregados outros dados empíricos, como a presença inicial de água nos equipamentos, dado necessário para a cinética da Eq. (5).

Logo, a fim de avaliar a extensão do impacto das simplificações adotadas, estruturou-se uma análise de sensibilidade das variáveis mais incertas do projeto, a fim de se analisar o comportamento dos principais resultados obtidos, como segue na Tabela 28.

Tabela 28 – Resultados da Análise de Sensibilidade

ζ	S(ar; ζ)	S(ast; ζ)	S(W6/W11; ζ)	S(TEU; ζ)	S(TEV; ζ)	S(Usc; ζ)	S(Ucond; ζ)	S(Ust; ζ)
W6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
W11	0,0000	0,0000	0,0095	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
V4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ssc	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0045
Scond	0,0000	0,0000	-0,0008	0,0042	0,0000	0,0000	-0,0099	0,0001
Sst	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,0045

Logo, percebe-se que os resultados das incertezas se mantiveram abaixo de 1%, assegurando confiabilidade às simplificações tomadas. Os parâmetros que mais sofreram influência foram o coeficiente global de transferência de calor e a razão W6/W11, podendo futuramente serem definidas como variáveis de projeto.

Os demais dados das outras correntes encontram-se no ANEXO B.

8. Conclusões e sugestões

Com base na análise de mercado realizada é possível verificar que a ureia é um produto de grande utilidade no mercado nacional, com consumo crescente e boas perspectivas de comercialização. O Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes no mundo [2], entretanto a balança comercial para o fertilizante ureia não é positiva, tornando o país dependente de importações e, conseqüentemente, sujeito a práticas tarifárias decorrentes do mercado externo. Após a grande crise que abalou o mundo em 2008, fez-se necessária a reavaliação desta dependência, uma vez que os preços atingiram patamares inimagináveis, enquanto um produto produzido internamente teria sido muito mais barato e competitivo. Este cenário está prestes a mudar com o início da operação das unidades UFN III e UFN IV da Petrobras, enquanto que o presente estudo indica que é possível a construção de uma nova unidade produtora de ureia até 2025, de modo a impulsionar o Brasil na busca pela autossuficiência deste insumo. O lucro obtido pela unidade indica uma janela de oportunidade para implementação da unidade proposta. Para a elaboração do projeto preliminar foi elaborado um modelo matemático para o processo de Striping via CO₂, o cálculo das dimensões dos equipamentos, a determinação das condições operacionais e a avaliação econômica, seguindo as lógicas descritas pelas bibliografias usadas como base e referência em todo o mundo. Foram utilizados métodos de extrapolação, a partir de dados reais do cenário econômico nacional, para estimar a meta produção de ureia necessária para atingir a autossuficiência do mercado. Por ser tratar de um mercado altamente flutuante e especulativo, definiu-se que uma série histórica mais extensa poderia resultar em previsões mais verossímeis para o ano meta (2025). A partir deste modelo, foi elaborado um programa em Excel/VBA para realização dos cálculos.

Os resultados mostraram-se coerentes com dados obtidos da literatura e validaram a modelagem empregada. Observou-se um grande efeito térmico no Condensador de Carbamato, oriundo do deslocamento da reação de formação de carbamato para a esquerda. As razões molares também se mostraram condizentes, conforme os dados disponíveis na literatura. Contudo, notou-se uma grande influência do custo da matéria prima no lucro do empreendimento, e, portanto, dos preços dos reagentes. Isso indica que a implementação de uma futura unidade de ureia poderá sofrer grandes impactos devido às flutuações de mercado. Mesmo que esta indicação pareça totalmente desfavorável, ela revela outro ponto importante: reitera-se a importância da diminuição da dependência do mercado brasileiro às importações de ureia, uma vez que flutuações externas são muito mais imprevisíveis e incontroláveis.

A fim de se avaliar o impacto das incertezas nos principais resultados, conduziu-se uma análise de sensibilidade. Os resultados asseguraram a confiabilidade das simplificações tomadas, mantendo as diferenças abaixo de 1%.

Os resultados obtidos são condizentes com a literatura e a disponibilidade de mercado. Conclui-se que a utilização de um software de simulação e otimização é de suma importância para o entendimento do processo e seu planejamento prévio. Por fim, pode-se sugerir como futuros trabalhos:

- Implementação mais completa da cinética, utilizando equações mais recentes e levando em conta a formação de subprodutos;
- Utilização de outros métodos de otimização mais robustos;
- Analisar diferentes tecnologias de produção de amônia (*Stripping* de amônia e térmico);
- Modelagem das seções de baixa pressão de recuperação;
- Melhorar a interface gráfica do programa e simplificar a notação da programação;
- Implementar um estudo de sistema de integração energética.

9. Bibliografia

- [1] MEESEN, J. H. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 8.ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 40v (Urea, 37)
- [2] SANTOS, B. N. dos; OLIVEIRA, D. M. de. **ESTUDO DA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA**. Niterói, 2010. Monografia (Graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia, Universidade Federal Fluminense).
- [3] SCHAFFER, Deise Z. **Representações sociais de alunos universitários sobre o termo "ORGÂNICO"**. São Paulo, 2007.
- [4] WÖHLER, F. **On The Artificial Production of Urea**, 1828. Disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/historia/historia_wohler.html>. Acesso em: 26/11/2013
- [5] HAMIDIPOUR, M.; MOSTOUFI, N.; SOTUDEH-GHARE BAGH, R. **Modeling the synthesis section of an industrial urea plant**. Chemical Engineering Journal 106. (2005): 249-260.
- [6] INOUE, S.; KANAI, K.; OTSUKA, E. **Equilibrium of Urea Synthesis**. Bulletin of the chemical society of japan. V45. (1972). 1339-1345
- [7] FRANCO, José Alberto Montenegro. **Análise do Mercado de Fertilizantes**. 2009. Disponível em: <www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/AnaliseMercado.pdf>. Acessado em: 25/11/2013
- [8] ISLA, M. A.; IRAZOQUI, H.A.; GENOUD, C.M. **Simulation of an urea synthesis reator**. 1 Thermodynamic framework. Ind. Eng. Chem Res. 32. (1993). 2662-2670
- [9] IRAZOQUI, H.A.; ISLA, M. A.; GENOUD, C.M. **Simulation of an urea synthesis reator**. 2 Reactor Model. Ind. Eng. Chem Res. 32. (1993). 2670-2680
- [10] MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO. Sistema AliceWeb Disponível em: <<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>. Acessado em: 25/11/2013
- [11] **Petrobras** . INSUMOS AGROPECUÁRIOS. Site do Ministério da Agricultura. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/camaras_tematicas/Insumos_agropecuarios/46/Petrobras.pdf>. Acessado em: 26/11/2013
- [12] PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos**. Edgard Blucher. 2005

- [13] PETROBRAS. **Ureia Industrial**. Disponível em <www.br.com.br/quimicos>. Acessado em: 26/11/2013
- [14] YAN, X. et al. Fertilizer manual. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. 615p.
- [15] TOYO ENGINEERING CORPORATION. **Aces21 Urea Process by Toyo: Advanced Process for Cost and Energy Saving**. 2006. 8p.
- [16] DURISCH, W.; LEMKOWITZ, S.M.; VAN DEN BERG, P.J. **Chimia**34. 1980. V7. 314–322
- [17] KATZ, E. M.; LIMA, R. G. de; MATOS, R. G. de. **ESTUDO DE OPORTUNIDADE DE IMPLANTAÇÃO DE UM POLO GAS-QUIMICO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS NO BRASIL**. Rio de Janeiro, 2008. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro)
- [18] SEIDER, W. D.; SEADER, J.D.; LEWIN, D. R. **Product and Process Design Principles: Synthesis**, 2Ed., Wiley, 2004.
- [19] PERRY, R. H., BENSCHOW, L. R., BEIMESCH, W. E., et al. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008
- [20] WESTERBERG, A. W. *et al.* **Process Flowsheeting**, Cambridge University Press, 1979.
- [21] MEESSEN, J.H.; SIPKEMA, R. Stamicarbon. (1987). EP0212744
- [22] ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química e Petroquímica. Relatórios Anuais. São Paulo – SP. 1995-2009
- [26] VALE FERTILIZANTES. **BR GAAP**. Disponível em: <<http://www.valefertilizantes.com/mda/modulos/conteudo/relInvestidores/aSocietarios/comunicados/docs/Comunicado%2025%20fevereiro%202011%20v1.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2013
- [27] JOJIMA, T. et al. **Chem. Eng. Prog.** 80 (1984) 4. 31–35.
- [28] CORREIA, A. I. de A. **MÉTODOS DE PESQUISA DIRECTA: OPTIMIZAÇÃO NÃO LINEAR**. Vila Real, Portugal, 2010. Tese (Doutorado em Ciências Matemáticas, Universidade de Trás-os-montes e alto douro)
- [29] KOJIMA, Y. **Toyo Engineering Corporation**, EP 1728783, 2005.

- [30] MYERS, A. L. **Introduction to Chemical Engineering and Computer Calculations**. Prentice-Hall. 1976.
- [31] YIM et al. **Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process**, Korea, 2004. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 4856-4863
- [32] SIGNORETTI, V.T. **Controle das Emissões de NOX, SOX e Metais Pesados Quando se Utilizam Combustíveis Alternativos e de Alto Teor de Enxofre na Indústria de Cimento**. Itajubá, 2008.
- [33] HARPE *et al.* **Nitrogen Oxides Reduction Using a Urea Hidrolysate**, U.S.Patent No. 5,399,325, assinado por Nalco Fuel Tech. Naperville. Março, 1995.
- [34] U.S.EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY **Coal-Fired Power Plants: Opportunities for Better Pollutant Control**, 2003. Disponível em: <<http://www.engr.pitt.edu/pcc/2003%20Plenary.html>>. Acesso em: 26/11/2013
- [35] SALAZAR, **Estudo Cinético da Redução Catalítica de Nitrato em Água Utilizando Catalisador de Paládio Promovido por Cobre**, 2010.
- [36] FAEG – **Federação da Agricultura e Pecuária de Goiás**, 2010. Disponível em: <http://www.faeg.com.br/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=110&Itemid=152>. Acesso em: 26/11/2013
- [37] BOUWMAN, A. F. **Direct emission of nitrous oxide from agricultural soils, Nutrient Cycling in Agroecosystems** 46: 53-70, 1996
- [38] Urea Know How. Disponível em: <<http://www.ureaknowhow.com>>. Acessado em: 25/11/2013
- [39] LIDE D, **Handbook of Chemistry and Physics**, Ed. CRC, 88th Ed. 2007.
- [40] FOGLER, H. S. - **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1986
- [41] COSTA, K. *et al.* **Doses e fontes de nitrogênio em pastagem de capim-marandu. I – alterações nas características químicas do solo**, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-06832008000400023&script=sci_arttext> . Acesso em: 26/11/2013
- [42] SMITH, J.M., VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^a Ed. Livros Técnicos e Científicos, 2007

A.1 Processo Snamprogetti- *Stripping* via Amônia e Térmico

Na primeira geração desta tecnologia, a amônia era usada como o agente de *Stripping*. Contudo, como este componente apresenta alta solubilidade no líquido de síntese contendo ureia, o efluente da saída da coluna de *Stripper* apresentava grandes quantidades deste agente. Este fato contribuía com custos desnecessários de separação nas seções a jusante da planta. Versões posteriores do processo abandonaram a idéia de usar amônia como agente de *Stripping*; Esta operação passou a ser realizada através do fornecimento de calor, conferindo ao processo o nome de “*Stripping* Térmico” ou “*Auto-Stripping*”. Mesmo sem a utilização de amônia como um agente de *Stripping*, a razão NH_3/CO_2 no efluente é relativamente elevada, resultando em um número maior de etapas de separação e correntes de reciclo. A Figura A1 descreve um diagrama de bloco esquemático do processo.

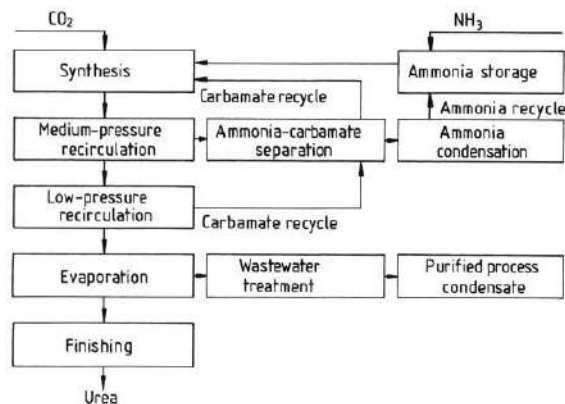


Figura A1. Diagrama de bloco esquemático do processo Snamprogetti

Neste processo, o reciclo se inicia no separador (h) em direção ao reator(b), passando pelo condensador de alta pressão (f) e separador (e) de carbamato, conforme a Figura A2.

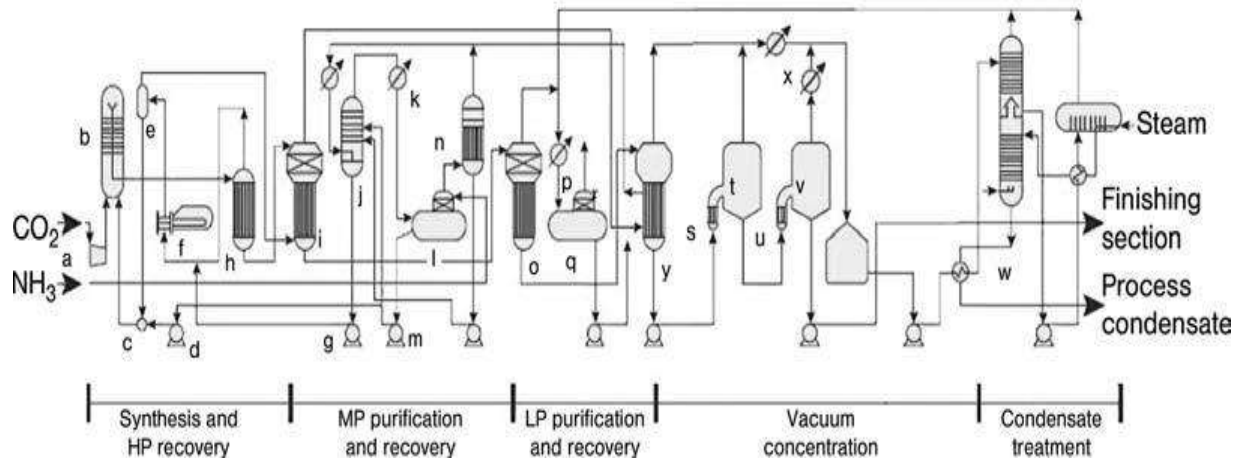


Figura A2. Fluxograma de processo Snamprogetti

O reator (b), é operado à 140bar com uma razão NH_3/CO_2 de aprox. 3,2-3,4. Já a coluna de *Stripping*, do tipo *falling film*, necessita de altas temperaturas (200-210 °C) para manter uma boa operação neste tipo de processo. Logo, devido a esta faixa de temperatura, o aço inoxidável não é o material mais adequado do ponto de vista da corrosão, exigindo materiais mais nobres e caros para uma operação adequada. Para este propósito, o titânio é o material que apresenta maior confiabilidade.

Os gases de purga do *Stripper* são condensados em um condensador do tipo *kettle* [1,30]. Neste processo, o calor envolvido na condensação também é captado para geração de vapor de baixa pressão, que será reutilizado em outras unidades do processo.

Na seção de recuperação e purificação de pressão média, tipicamente operada a 18 bar, a solução de ureia oriunda da coluna de *Stripper* é sujeita a decomposição de carbamato e evaporação de amônia (i). Os gases gerados neste processo são condensados em um pré-aquecedor na seção de evaporação, promovendo uma boa integração energética, já que esta seção demanda altos consumos energéticos. Os gases residuais da condensação e o líquido formado são enviados a uma coluna de destilação (j) em que um produto de topo gasoso constituído praticamente de amônia pura e um produto de fundo líquido rico em carbamato de amônio são obtidos. Para garantir a eficiência deste processo, o refluxo é operado através da injeção de amônia pura no estado líquido.

O gás de amônia recuperado é condensado (k) e reciclado para a seção de síntese da ureia. Para evitar a solidificação de carbamato de amônio no retificador é comum a injeção de pequenas quantidades de água no fundo da coluna, para garantir que o produto se encontre abaixo ponto de cristalização. Esta mistura (carbamato-água) também é reciclada à seção de síntese.

Os gases de purga do condensador de amônia são tratados em um *Scrubber* (n) antes de serem eliminados na atmosfera.

A solução de ureia que deixa o decompositor de média pressão é submetida a um segundo passo de decomposição de baixa pressão (s). O objetivo é alcançar uma decomposição ainda mais efetiva para que seja produzida uma solução de ureia substancialmente livre de carbamato. Os gases purgados seta seção são condensados (p) e reciclados na forma de uma solução de carbamato de amônio aquoso para a seção de síntese.

Por fim, a solução rica em ureia é concentrada em um sistema de evaporação (s-v) antes de ser enviada à seção de finalização, cujo objetivo é a produção de pérolas ou grãos.

No final da década de 2000, mais de 100 plantas foram concebidas utilizando a tecnologia da Snamprogetti. A capacidade máxima de plantas de acordo com a Snamprogetti é de 4.000 t/d. Contudo, a licenciadora afirma estar pronta para projetar uma unidade com capacidade de 5000t/d. [1]

A.2 Processo ACES

O processo ACES (Advanced Process for Costand Energy Saving) foi desenvolvido pela Toyo Engineering Corporation na década de 1980. Pouco depois da mudança de milênio, uma segunda geração do processo foi anunciada sob o nome ACES21 (Advanced Process for Costand Energy Saving for the 21st century). De acordo com a Toyo Engineering Corporation, cerca de 15 usinas estão operando aplicando esta tecnologia.

A.2.1 Processo ACES Original

O processo original ACES consiste de um reator (a), uma coluna de *Stripping* (d), dois condensadores de carbamato em arranjo paralelo (e) e de um *Scrubber* (f). Todos estes equipamentos operam a uma pressão de síntese de aproximadamente 175bar. O diagrama de blocos representativo do processo é apresentado na Figura A3.

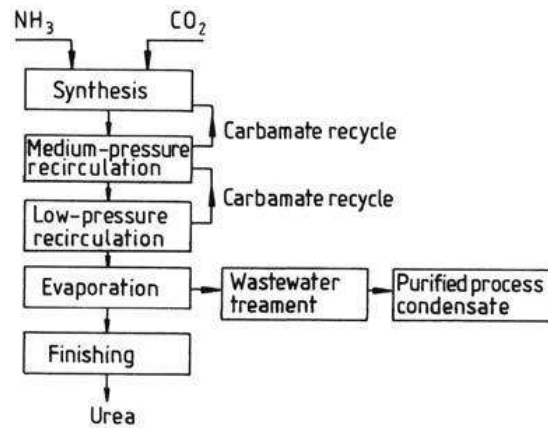


Figura A3. Diagrama de blocos do processo ACES original

O reator é operado a 190 °C com razão NH_3/CO_2 de aproximadamente 4:1. Amônia líquida é alimentada diretamente no o reator, enquanto que o dióxido de carbono gasoso é introduzido no fundo da coluna de *Stripping* como o agente de separação. A solução de síntese oriunda do reator, que contém ureia, carbamato de amônio, amônia dissolvida e água, é alimentadano topo da coluna de *Stripper*.

Diferentemente dos outros processos, o processo de *Stripping* é conduzido em duas etapas no mesmo equipamento. A parte superior da coluna contém pratos que favorecem o contato com os gases oriundos da parte inferior. Através desta ação, uma primeira separação do NH_3 dissolvido na corrente líquida é obtida. Alguns autores chamam esta etapa de *pré-Stripping*. [29]. A etapa inferior da coluna, que é um aquecedor do tipo *falling film*, efetivamente realiza o a decomposição do carbamato em NH_3 e CO_2 .

Conforme a Figura A4, a mistura gasosa oriunda no topo desta coluna é introduzido nos condensadores de carbamato de (e), que neste processo são duas unidades em paralelo. O calor libertado no condensador também é captado para reutilização dentro ou fora da unidade. O gás e líquido oriundos dos condensadores de carbamato são reciclados para o reator por fluxo gravitacional, para economia energética.

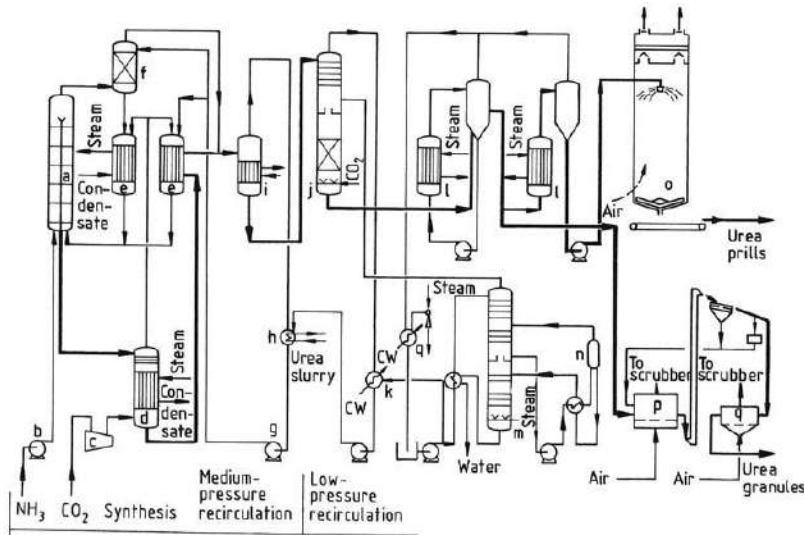


Figura A4. Fluxograma do processo ACES original [15].

A solução de ureia que deixa a coluna de *Stripper* contém aproximadamente 12% em peso de amônia, necessitando de subseqüentes purificações em decompositores de média e baixa pressão (i, j), que operam a 19 e 3 bar, respectivamente. Amônia e dióxido de carbono separado da solução de ureia são recuperados através de absorvedores de média e baixa pressão (h,k). O calor gerado no processo de absorção à média pressão também é devidamente recuperado para posterior utilização.

Em seguida, a solução de ureia é concentrada através de unidades de evaporação (l) para atingir purezas >98%. O vapor de água formado nestas seções é captado no condensador de superfície (q) para que se possa utilizá-lo como um absorvente nas seções de recuperação e/ou para devido tratamento e descarte.

Por fim, a solução de ureia altamente concentrada é conduzida para os processos de finalização para produção de pérolas ou grãos. Caso se deseje um produto com baixa concentração de biureto, é possível o design de uma unidade de cristalização, pois esta leva a minimização da formação desta impureza. Conforme será elucidado posteriormente, a cinética de formação de biureto é favorecida em sistemas com baixo teor de NH₃, tais como as seções pós-purificação da síntese de ureia.

A.2.2 Processo ACES21:

O processo ACES21 foi introduzido pela Toyo Engineering Corporation logo após a mudança do milênio.

Conforme a Figura A5, amônia líquida é alimentada ao reator através de um ejetor de alta pressão. Neste equipamento, a amônia proporciona a força motriz necessária para a circulação na região de síntese, em contrapartida ao fluxo gravitacional anteriormente utilizado no Processo ACES Original.

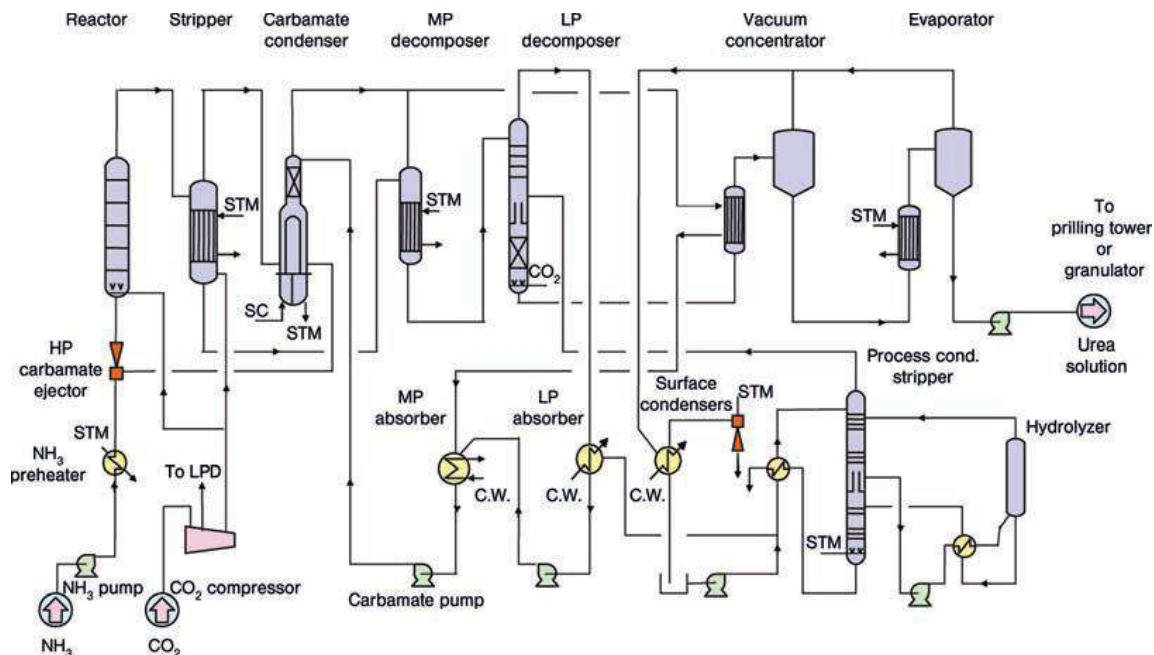


Figura A5. Fluxograma do processo ACES21 [15].

A maior parte do dióxido de carbono, juntamente com uma pequena quantidade de ar de passivação são alimentados no *Stripper*, ambos como agente de separação. O restante do CO_2 é alimentado ao reator, que opera a 182°C , 152 bar e uma razão NH_3/CO_2 de aprox. 3,7 [1,39].

A solução de síntese da ureia que deixa o reator é alimentada a coluna de *Stripper*, onde a carbamato de amônio não convertido é decomposto e o excesso de amônia e dióxido de carbono são esgotados com CO_2 .

Os gases resultantes desse processo são reciclados em um Condensador Vertical Submerso de Carbamato (VSCC – Vertical Submerged Carbamate Condenser). Este equipamento se diferencia dos trocadores de calor casco e tubo convencionais por operar com a utilidade vapor no tubo, ao invés da casca. A licenciadora alega que tal mudança promove um maior tempo de residência da fase líquida, favorecendo alguma desidratação de carbamato ainda neste equipamento. Sua operação ocorre com razão NH_3/CO_2 de 3.0, a uma temperatura de 180°C e uma pressão de 152 bar.

Conforme nos outros processos, o calor da reação de formação de carbamato de amônio é recuperado para gerar um vapor de aprox. 5 bar na região dos tubos do trocador. O topo do VSCC possui um leito compactado que é alimentado com uma solução diluída de carbamato, similar ao *Scrubber* dos processos anteriores. A intenção desta seção é absorver o NH_3 e CO_2 não reagidos, a fim de enviá-los a região de absorção de média pressão [5].

A solução de ureia oriunda da coluna de *Stripper* é adicionalmente tratada nas seções de decomposição de média e baixa pressão, antes de ser concentra no estágio de evaporação. Estas fases do processo, incluindo a secção de tratamento dos efluentes são semelhantes às etapas do Processo ACES Original.

Para finalizar, é possível condensar as principais características e diferenças entre os principais processos de produção de ureia em termos de operação na Tabela A1.

Tabela A1. Características dos difentes processos de produção de ureia. Fonte: Fertilizer Manual Springer (1998)

	Snamprogetti <i>Stripping</i> témico	Stamicarbon <i>Stripping</i> com CO ₂	Processo TEC ACES
Pressão no reator, atm	156	140	175
Temperatura do reator, °C	188	183	190
Razão molar NH ₃ /CO ₂	3,3-3,6	2,95	4
Razão molar H ₂ O/CO ₂	0,5-0,6	0,39	0,6
Conversão de CO ₂ no reator, %	64	60	6,8
Conversão de NH ₃ no reator, %	41	36	34
Conversão de CO ₂ na síntese, %	84	79	NA
Conversão de NH ₃ na síntese, %	47	79	NA
Número de vasos a alta pressão – Síntese	5	4	5
Consumo de NH ₃ , t/t	0,566 ^a	0,566 ^a	0,568
Consumo de CO ₂ , t/t	0,735 ^a	0,733 ^a	0,735 / 0,740
Vapor importado, t/t ^b	0,95	0,92	0,8
Água de resfriamento, t/t ^b	75	70	80
Eletricidade, kWh/t ^b	21-23	15	15
Efluente líquido			
Amônia livre, ppmw	2	1	5
Ureia, ppmw	2	1	5
Pressão do vapor do hidrolizador, bar	38	25	25

Notas: ND=não disponível

- a. Baseado no produto final de ureia granulada contendo + 4,5kg de formaldeído/ tonelada de produto.
- b. Depende da localização da planta e utilidades disponíveis, este valor pode variar significativamente.

ANEXO B – FlowSheet do Dimensionamento com Otimização

Tabela B1. Descrição das Vazões Molares do Processo

Corrente 1	Valor
W1 (kmol/h)	6918326,92
T1 (°C)	184,50
f11 (kmol/h)	17814,87
f21 (kmol/h)	6900512,05
f31 (kmol/h)	0,00
f41 (kmol/h)	0,00
f51 (kmol/h)	0,00

Corrente 2	Valor
W2 (kmol/h)	5234683,02
T2 (°C)	730,80
f12 (kmol/h)	4000889,07
f22 (kmol/h)	1198828,13
f32 (kmol/h)	527,48
f42 (kmol/h)	409683,77
f52 (kmol/h)	684383,77

Corrente 3	Valor
W3 (kmol/h)	34965,82
T3 (°C)	73,60
f13 (kmol/h)	0,00
f23 (kmol/h)	0,00
f33 (kmol/h)	4995,12
f43 (kmol/h)	0,00
f53 (kmol/h)	29970,70

Corrente 4	Valor
W4 (kmol/h)	2062547,90
T4 (°C)	102,00
f14 (kmol/h)	0,00
f24 (kmol/h)	2062547,90
f34 (kmol/h)	0,00
f44 (kmol/h)	0,00
f54 (kmol/h)	0,00

Corrente 5	Valor
W5 (kmol/h)	1239365,71
T5 (°C)	165,00
f15 (kmol/h)	16784,67
f25 (kmol/h)	1187615,22
f35 (kmol/h)	4995,12
f45 (kmol/h)	0,00
f55 (kmol/h)	29970,70

Corrente 6	Valor
W6 (kmol/h)	15258,79
T6 (°C)	49,20
f16 (kmol/h)	15258,79
f26 (kmol/h)	0,00
f36 (kmol/h)	0,00
f46 (kmol/h)	0,00
f56 (kmol/h)	0,00

Corrente 7	Valor
W7 (kmol/h)	90781,01
T7 (°C)	123,40
f17 (kmol/h)	47302,25
f27 (kmol/h)	8495,85
f37 (kmol/h)	4997,56
f47 (kmol/h)	0,00
f57 (kmol/h)	29985,35

Corrente 8	Valor
W8 (kmol/h)	5930072,99
T8 (°C)	178,90
f18 (kmol/h)	4962512,20
f28 (kmol/h)	967560,79
f38 (kmol/h)	0,00
f48 (kmol/h)	0,00
f58 (kmol/h)	0,00

Corrente 9	Valor
W9 (kmol/h)	139902,34
T9 (°C)	725,20
f19 (kmol/h)	64968,26
f29 (kmol/h)	14992,68
f39 (kmol/h)	29970,70
f49 (kmol/h)	0,00
f59 (kmol/h)	29970,70

Corrente 10	Valor
W10 (kmol/h)	2533523,44
T10 (°C)	733,60
f110 (kmol/h)	1534500,00
f210 (kmol/h)	999023,44
f310 (kmol/h)	0,00
f410 (kmol/h)	0,00
f510 (kmol/h)	0,00

Corrente 11	Valor
W11 (kmol/h)	5086,26
T11 (°C)	120,00
f111 (kmol/h)	0,00
f211 (kmol/h)	5086,26
f311 (kmol/h)	0,00
f411 (kmol/h)	0,00
f511 (kmol/h)	0,00

Corrente 12	Valor
W12 (kmol/h)	1614657,21
T12 (°C)	172,30
f112 (kmol/h)	319843,75
f212 (kmol/h)	199902,34
f312 (kmol/h)	211,12
f412 (kmol/h)	6700,00
f512 (kmol/h)	684700,00

Trocador 1	Valor
W13 (kmol/h)	16,28
TEU (°C)	80,00
W14 (kmol/h)	16,28
T14 (°C)	120,00
Sc (m²)	10,06

Trocador 2	Valor
W15 (kmol/h)	804,01
TEU (°C)	80,00
W16 (kmol/h)	804,01
T16 (°C)	110,00
Scond (m²)	36,65

Trocador 3	Valor
W17 (kmol/h)	20,90
TEV (°C)	209,00
W18 (kmol/h)	20,90
T18 (°C)	100,00
Sst (m²)	10,06

Reator	Valor
V1 (m³)	11,16

Scrubber	Valor
V2 (m³)	11,16

Condensador	Valor
V3 (m³)	11,16

Stripper	Valor
V4 (m³)	11,16