

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
(PEQ-UFS)**

JOSÉ ADRIANO ANDRADE DOS SANTOS

**MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTUDO DE SENSIBILIDADE
PARAMÉTRICA DE UM REATOR DE SÍNTESE DE UREIA**

São Cristóvão/SE

Agosto de 2013

JOSÉ ADRIANO ANDRADE DOS SANTOS

**MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTUDO DE SENSIBILIDADE
PARAMÉTRICA DE UM REATOR DE SÍNTESE DE UREIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Leite de Santana

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Santos Silva

São Cristóvão/SE

Agosto de 2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237m Santos, José Adriano Andrade dos
Modelagem matemática e estudo de sensibilidade paramétrica
de um reator de síntese de ureia / José Adriano Andrade dos
Santos ; orientador Pedro Leite de Santana. – São Cristóvão,
2013.
144f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade
Federal de Sergipe, 2013.

1. Engenharia química. 2. MATLAB (Programa de computador).
3. Compostos orgânicos - síntese I. Santana, Pedro Leite de, orient.
II. Título.

CDU 66.012

José Adriano Andrade dos Santos

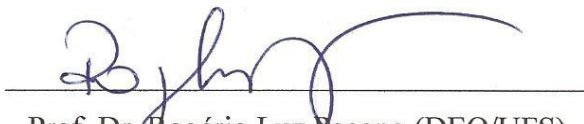
**MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTUDO DE SENSIBILIDADE
PARAMÉTRICA DE UM REATOR DE SÍNTESE DE UREIA**

Dissertação de Mestrado aprovada em 30 de agosto de 2013.

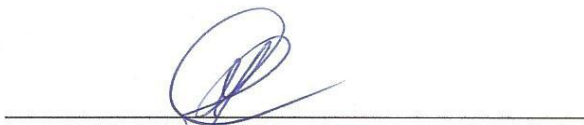
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Pedro Leite de Santana (DEQ/UFS)



Prof. Dr. Rogério Luz Pagano (DEQ/UFS)



Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas (UNIT)

Dedico este trabalho à minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Pedro Leite de Santana por tecer palavras de incentivos e pela orientação neste trabalho.

Agradeço ao professor Antônio Santos Silva pelos estímulos e coorientação.

Sou muito grato a minha família pelo apoio e pela compreensão.

Meu muito obrigado àqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

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

RESUMO

Um dos grandes desafios atuais da indústria química consiste na busca de estratégias de economia mássica e energética para os mais diversos processos, seja na concepção de novos projetos, seja no melhoramento de tecnologias já existentes. Em um processo de fabricação, esse paradigma se traduz na redução ao máximo possível da formação de produtos indesejáveis e do consumo de energia nas etapas envolvidas. Neste trabalho de dissertação foi desenvolvido um modelo matemático fenomenológico para um reator de síntese de ureia e, a partir deste, um aplicativo computacional para simulação do processo de síntese. Um modelo de células de mistura foi proposto para a representação do sistema real, em regime transiente, contemplando as equações de conservação de massa e energia. O método de Runge-Kutta de quarta ordem foi implementado na linguagem de programação *Matlab* (Matrix Laboratory) para resolver os sistemas de equações diferenciais ordinárias resultantes. Além do modelo do reator, um módulo termodinâmico foi desenvolvido com o intuito de analisar a influência da pressão nos coeficientes de fugacidade das espécies da fase gasosa e a influência da temperatura nos coeficientes de atividade das espécies da fase líquida. A partir de simulações computacionais, fez-se um estudo de sensibilidade paramétrica das principais variáveis operacionais que determinam o desempenho do reator de ureia. Os parâmetros considerados foram os seguintes: razão molar entre água e dióxido de carbono, razão molar entre amônia e dióxido de carbono e temperatura. Analisou-se também o comportamento dinâmico do reator frente a perturbações na temperatura de entrada dos reagentes.

Palavras-chave: Síntese de ureia; modelagem matemática; células de mistura; sensibilidade paramétrica; comportamento dinâmico.

ABSTRACT

One of the main challenges of the chemical industry is the search for strategies saving mass and energy for various processes, either in the design of new projects and in the improvement of existing technologies. In a manufacturing process this paradigm corresponds to reduce as much as possible the formation of undesirable products and energy consumption in the steps involved in the process. In this dissertation is developed a phenomenological model for urea synthesis reactor and, from this, a computational modulus for the synthesis process simulation. A mixing cell model was proposed for the representation of the real system in the transient regime, considering the conservation equations of mass and energy. A fourth order Runge-Kutta method was implemented in the programming language Matlab (Matrix Laboratory) to solve systems of ordinary differential equations representing the mathematical model. Besides the model of the reactor, a thermodynamic modulus has been developed in order to analyze the influence of pressure on the fugacity coefficients of the species from the gas phase and the influence of temperature on the activity coefficient of the species from the liquid phase. From computer simulations became a parametric sensitivity study of the main operating variables that determine the performance of the urea reactor. The parameters examined in the sensitivity tests were: the molar ratio between water and carbon dioxide, the molar ratio between ammonia and carbon dioxide and the feed temperature. A study of the dynamic behavior of the reactor was also done for disturbances in the inlet temperature of reactants.

Keywords: Urea synthesis; mathematical modeling; mixing cells; parametric sensitivity; dynamic behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Perspectivas no mercado de ureia. Fonte: Lucena (2010).	5
Figura 2: Diagrama de bloco das seções que compõem o processo de ureia. Adaptado de Toyo Engineering Corporation (2013).....	6
Figura 3: Esquema da malha de síntese de ureia. Adaptado de Zhang et al. (2005).	7
Figura 4: Malha de síntese de ureia utilizando a tecnologia ACES21. Adaptado de Toyo Engineering Corporation (2013).....	9
Figura 5: Esquema de um reator de ureia apresentado por Dente et al. (1992).....	10
Figura 6: Esquema do reator de ureia apresentado por Hamidipour et al. (2005).....	10
Figura 7: Configuração do reator apresentado por Irazoqui e Isla (1993).....	11
Figura 8: Representação do reator de ureia modelado por Irazoqui e Isla (1993).....	32
Figura 9: Representação feita por Zhang et al. (2005) do estágio j do reator de ureia.....	36
Figura 10: Esquema da série de CSTR's. Adaptado de Zhang et al. (2005).	41
Figura 11: Coeficiente de fugacidade da amônia e do dióxido de carbono a 443 K.	52
Figura 12: Coeficientes de atividade da água, amônia e dióxido de carbono a 150 bar.....	53
Figura 13: Coeficientes de atividade das espécies iônicas a 150 bar.	54
Figura 14: Coeficientes de atividade da ureia e do biureto a 150 bar.	54
Figura 15: Influência do número de estágios teóricos na concentração de ureia.	56
Figura 16: Influência do número de estágios teóricos na temperatura.	57
Figura 17: Influência do número de estágios teóricos na concentração de carbamato de amônio.	57
Figura 18: Influência da variável T_0 na temperatura do reator.....	59
Figura 19: Influência de T_0 na concentração de carbamato de amônio.....	60
Figura 20: Influência de T_0 na concentração de ureia.	60
Figura 21: Influência de T_0 na concentração de biureto.....	62
Figura 22: Influência de T_0 na concentração de amônia.	63
Figura 23: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de ureia.	64
Figura 24: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de carbamato de amônio	65
Figura 25: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na temperatura do reator.....	65
Figura 26: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de biureto.....	67
Figura 27: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de NH_3	68
Figura 28: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de CO_2	68
Figura 29: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de carbamato de amônio.	69
Figura 30: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na temperatura do reator.....	70
Figura 31: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de ureia.	70
Figura 32: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de biureto.....	71
Figura 33: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de CO_2	72
Figura 34: Perfis de temperatura no primeiro estágio ao longo do tempo.	73
Figura 35: Perfis de temperatura no quinto estágio ao longo do tempo.	74
Figura 36: Perfis de temperatura no décimo quinto estágio ao longo do tempo.	74

Figura 37: Perfis de concentração de ureia no primeiro estágio.....	75
Figura 38: Perfis de concentração de ureia no quinto estágio.	76
Figura 39: Perfis de concentração de ureia no décimo quinto estágio.	76
Figura 40: Perfis de concentração de biureto no primeiro estágio.	77
Figura 41: Perfis de concentração de biureto no quinto estágio.....	78
Figura 42: Perfis de concentração de biureto no décimo quinto estágio.	78
Figura 43: Perfis de temperatura ao longo do reator.	80
Figura 44: Perfis de concentração de ureia ao longo do reator.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Convenção para a representação das espécies que podem coexistir nas fases líquida e gasosa.....	15
Tabela 2: Parâmetros da equação de estado para as espécies CO ₂ , NH ₃ e H ₂ O, de acordo com Nakamura et al. (1976).	18
Tabela 3: Valores dos parâmetros α e β para as espécies puras envolvidas no sistema.	20
Tabela 4: Limites de pressão e temperatura para a validade dos parâmetros.	20
Tabela 5: Parâmetros do modelo UNIQUAC das espécies envolvidas no equilíbrio químico.	24
Tabela 6: Parâmetro de interação binária, $a_{i,j}$	24
Tabela 7: Parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio.	28
Tabela 8: Parâmetros dos subgrupos da molécula de biureto.	38
Tabela 9: Espécies químicas presentes no sistema de síntese de ureia.	42
Tabela 10: Parâmetros de capacidade térmica.	48
Tabela 11: Fração molar dos componentes da fase líquida.	53
Tabela 12: Variação dos parâmetros de operação.	58
Tabela 13: Parâmetros de projeto do reator.	59
Tabela 14: Concentração molar das espécies em mol L ⁻¹	72

NOMENCLATURA

a	Parâmetro inerente às forças atrativas entre as moléculas	-
a	Razão molar entre água e carbamato de amônio	mol mol^{-1}
A	Parâmetro de Debye-Hückel	-
a_{ij}	Parâmetro de interação binária do modelo UNIQUAC	-
b	Parâmetro inerente ao tamanho do núcleo rígido da molécula	-
b	Parâmetro de Debye-Hückel	$(\text{kg kmol}^{-1})^{0,5}$
c	Constante positiva relacionada à polaridade da molécula	-
C_T	Concentração total da fase líquida	mol L^{-1}
f_1^0	Fugacidade padrão da amônia	Pa
H_2	Constante de Henry do CO_2 dissolvido na água	Pa
K_r	Constante de equilíbrio da reação r	-
M_i	Massa molar da espécie i	g mol^{-1}
q_i	Parâmetro do modelo UNIQUAC	-
R	Constante universal dos gases	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_i	Parâmetro do modelo UNIQUAC	-
P	Pressão absoluta	Pa
P_s	Pressão de saturação da água	Pa
t	Tempo	s
T	Temperatura absoluta	K
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida	-
y_i	Fração molar da espécie i na fase gasosa	-
z	Número de coordenação	-
Z	Fator de compressibilidade	-
z_i	Número da carga da espécie i	-

Letras gregas

α	Constante empírica	-
β	Constante empírica	-

γ	Constante empírica	-
γ_i	Coeficiente de atividade pela convenção simétrica	-
γ_i^C	Parte combinatorial do coeficiente de atividade da espécie i	-
γ_i^R	Parte residual do coeficiente de atividade da espécie i	-
γ_i^{DH}	Parte de Debye-Hückel do coeficiente de atividade da espécie i	-
δ	Constante empírica	-
ξ	Densidade reduzida	-
v_1	Volume molar da amônia	L mol ⁻¹
φ_i	Coeficiente de fugacidade	-
v_2^∞	Volume molar do CO ₂ em diluição infinita	L mol ⁻¹
θ	Temperatura	°C

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. PERSPECTIVAS NO MERCADO DE UREIA.....	5
2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA	6
2.2.1. REATOR DE UREIA.....	9
2.2.2. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE UREIA	12
2.2.3. PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO SISTEMA	13
2.3. DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA.....	14
2.3.1. EQUILÍBRIO DE FASES	14
2.3.2. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE.....	17
2.3.3. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE.....	21
2.4. CINÉTICA DAS REAÇÕES CONTROLADORAS DO PROCESSO	25
2.5. CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES	27
2.6. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	29
2.6.1 BALANÇO DE ENERGIA NO REATOR	30
2.6.2 BALANÇO DE MASSA NO REATOR	35
2.7 CONSIDERAÇÕES PARA O PRESENTE TRABALHO	37
3. FORMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	40
3.1 METODOLOGIA	40
3.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	40
3.2.1 EQUAÇÕES DO BALANÇO MOLAR	42
3.2.2 EQUAÇÃO DO BALANÇO DE ENERGIA	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS	51
4.2. SIMULAÇÃO DO REATOR	55
4.2.1. NÚMERO DE ESTÁGIOS TEÓRICOS.....	55
4.2.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	58
4.2.3. COMPORTAMENTO DINÂMICO DO REATOR.....	72
4.2.4. COMPARAÇÃO DOS MODELOS TRANSIENTE E ESTACIONÁRIO.....	79
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE A	85
APÊNDICE B.....	89
APÊNDICE C.....	92

APÊNDICE D	95
APÊNDICE E	98
APÊNDICE F	101
APÊNDICE G	108
APÊNDICE H	117

1. INTRODUÇÃO

Os fertilizantes constituem um dos principais insumos agrícolas e têm como fonte de matéria prima produtos oriundos da petroquímica e da mineração. O produto petroquímico utilizado na produção da ureia, substância largamente usada como fertilizante, é a amônia, que por sua vez pode ser produzida a partir de gás natural, coque, nafta ou carvão. O gás natural é a matéria prima usada para a produção de 75% de toda a amônia produzida no mundo. Isto se deve ao fato de que este processo possui uma maior eficiência energética e tem um menor custo associado (FRANCO e SARAIVA, 2008).

A ureia, também conhecida como carbamida, com fórmula molecular $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, é um dos fertilizantes nitrogenados mais utilizados na agricultura. Isso pode ser justificado pelo custo inferior deste produto quando comparado aos outros fertilizantes nitrogenados. A ureia também apresenta um teor de nitrogênio maior comparado aos outros fertilizantes, o que proporciona um menor preço por tonelada de nitrogênio (FRANCO e SARAIVA, 2008).

A carbamida começou a ser produzida comercialmente em 1920, mas foi somente a partir da década de 1950 que o processo de síntese a partir da amônia e dióxido de carbono ganhou destaque devido ao aumento drástico na sua importância frente aos outros fertilizantes nitrogenados (DENTE et al., 1988).

Em 1971, com o trabalho pioneiro da Petrobras, iniciou-se no Brasil, primeiramente no Estado da Bahia, a utilização de gás natural como matéria prima para a produção de amônia e a partir desta a produção de ureia. No ano de 1978 a fábrica pertencente à empresa Nitrofértil já existente em Camaçari-BA foi expandida para produzir ureia e em seguida instalou-se na cidade de Laranjeiras-SE, em 1982. Em 1993, quando a Nitrofértil foi incorporada à Petrobras, estas duas unidades passaram a ser chamadas de Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados: FAFEN-BA e FAFEN-SE. Em seguida surgiram as fábricas de Araucária no Paraná e a de Cubatão em São Paulo, sendo ambas pertencentes à empresa Ultrafértil, a primeira usando resíduos asfálticos como matéria prima e a segunda usando gás de refinaria (FRANCO e SARAIVA, 2008).

Um dos fatores mais preocupantes e que merece mais atenção no processo de produção de fertilizantes é a energia consumida no processo, que alcança cerca de 1,2% de

toda a energia consumida no mundo, sendo que 92,5% deste percentual corresponde ao gasto na produção de fertilizantes nitrogenados (KONGSHAUG e AGRI, 1998).

O grande consumo de energia no processo de fabricação de ureia está associado às condições severas de pressão e às altas temperaturas. Tais condições são necessárias para viabilizar aspectos cinéticos e termodinâmicos da reação envolvida na rota química mais empregada na indústria petroquímica. Esta rota tem como reagentes o dióxido de carbono, CO_2 , e a amônia, NH_3 (BENDASSOLI e VICTORIA, 1995).

A reação de produção da ureia é constituída de duas etapas, a saber: a formação do carbamato de amônio, a partir da amônia e do dióxido de carbono, ambos na fase líquida, e a desidratação do carbamato de amônio para produzir ureia. Além destas, duas outras reações indesejáveis podem ocorrer: a hidrólise dos reagentes, formando bicarbonato de amônio, e a decomposição de ureia, formando biureto. O biureto é uma substância tóxica que pode causar efeitos prejudiciais às plantas. Por isso, o seu teor na ureia não deve exceder limites impostos pela legislação. Quando a ureia é usada como fertilizante no estado sólido, o teor de biureto não deve exceder 2,5%; e não se deve exceder o teor de 0,5% quando a mesma é utilizada no borrifamento das folhas de algumas espécies de plantas (KAASENBROOD et al., 1963).

Apesar de se tratar de um processo industrial consagrado, a etapa de síntese da ureia demanda ainda estudos que levem a uma maior compreensão dos aspectos fenomenológicos envolvidos no complexo sistema reacional, de modo a permitir a definição de condições e estratégias que melhorem a economia da etapa de reação. Tal compreensão pode ser obtida a partir de uma modelagem matemática baseada nos princípios físico-químicos.

Uma pesquisa na literatura técnica mostra que há pouquíssimos trabalhos com foco na modelagem matemática de sistemas de síntese de ureia, merecendo destaque os estudos apresentados por Dente et al. (1988, 1992), Isla e Irazoqui (1993), Zhang et al. (2005) e Hamidipour et al. (2005). Apesar de apresentarem resultados concordantes com dados operacionais, estes trabalhos não encerram o assunto, uma vez que há lacunas na abordagem de questões relevantes referentes a aspectos termodinâmicos e cinéticos do processo, e ainda é necessário superar simplificações que são adotadas na descrição das etapas da reação de síntese de ureia. Assim, por exemplo, quando se deixa de considerar a reação de formação de biureto, chega-se a um modelo que não permite avaliar o efeito de variáveis operacionais sobre a taxa de formação dessa substância altamente indesejada no processo.

Os trabalhos desenvolvidos por Rahimpour (2004), Barmaki et al. (2009), Rahimpour e Mottaghi (2009) e Rahimpour et al. (2010a, 2010b) são focados no tratamento do efluente gerado na planta de síntese de ureia. O estudo de processos de tratamento deste efluente tem se tornado importante devido às mudanças impostas pela legislação ambiental no limite de concentração da ureia lançada ao ambiente. Em décadas passadas a legislação ambiental permitia o descarte da solução efluente numa concentração de ureia de 100 ppm. Atualmente, a concentração de ureia permitida é de 10 ppm (RAHIMPOUR et al., 2010a, 2010b).

Os poucos trabalhos existentes na literatura, com foco na modelagem do reator, se limitam à proposição de um modelo matemático e à comparação com dados reais, sem apresentarem um estudo sistemático dos efeitos isolados e combinados das variáveis operacionais determinantes do desempenho do reator. Além disso, os modelos considerados são de caráter estacionário, suficientes para a compreensão do comportamento estático do sistema e para algumas análises de otimização, mas insuficientes para proporcionar um conhecimento mais aprofundado sobre características transientes que podem ocorrer na operação de uma planta. Um modelo dinâmico permite simular melhor o comportamento de um sistema real, e pode ajudar na definição segura de possíveis modificações operacionais do processo e no estabelecimento de melhores estratégias de controle das variáveis operacionais relevantes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um modelo matemático para um reator de síntese de ureia a partir da reação entre a amônia e o dióxido de carbono. Para isso, será feita uma modelagem fenomenológica do processo, combinada com um aperfeiçoamento de descrições já existentes na literatura para tratar os aspectos ligados ao equilíbrio termodinâmico e à cinética das reações químicas envolvidas.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos do trabalho podem ser destacados:

- (1) Fazer a revisão da literatura com foco nos estudos de modelagem matemática da reação industrial de síntese de ureia e na análise termodinâmica e cinética do sistema.
- (2) Propor um modelo matemático dinâmico para um reator de síntese de ureia, baseado nos princípios físico-químicos.
- (3) Desenvolver um módulo computacional específico para a simulação do reator de síntese de ureia.
- (4) Realizar um estudo de sensibilidade paramétrica das variáveis operacionais determinantes do desempenho do reator de síntese de ureia.
- (5) Estudar o comportamento dinâmico do reator frente a perturbações nas variáveis de entrada.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PERSPECTIVAS NO MERCADO DE UREIA

A necessidade do uso de fertilizantes em solos com baixa fertilidade tem sido o principal fator para impulsionar a indústria de fertilizantes. Estes produtos químicos tem a função de suprir os nutrientes necessários para o crescimento das mais diversas culturas de plantas. A reposição de nutrientes no solo tem sido necessária devido à grande demanda por alimentos, ocasionada por um crescimento exponencial da população (FRANCO e SARAIVA, 2008).

Com base nos gráficos da Figura 1, pode-se constatar que no ano de 2030 a demanda, no Brasil, por um dos fertilizantes nitrogenados mais usados na agricultura duplicará em relação àquela ocorrida em 2008. Para tentar atender a esta crescente demanda serão construídas mais duas unidades de fertilizantes nitrogenados, a saber: UFN-III e UFN-IV. A primeira será instalada em Três Lagoas-MS com uma capacidade de 1.210.000 toneladas de ureia por ano; e a segunda em Linhares-ES com uma capacidade de 763.000 toneladas de ureia por ano. Atualmente, a capacidade de produção das quatro plantas nacionais é de 1.500.000 toneladas de ureia por ano. O Brasil atualmente importa mais de 70% da ureia consumida; e com a consolidação da implantação das duas unidades de operação a taxa de importação poderá ser reduzida para menos de 50% (LUCENA, 2010).

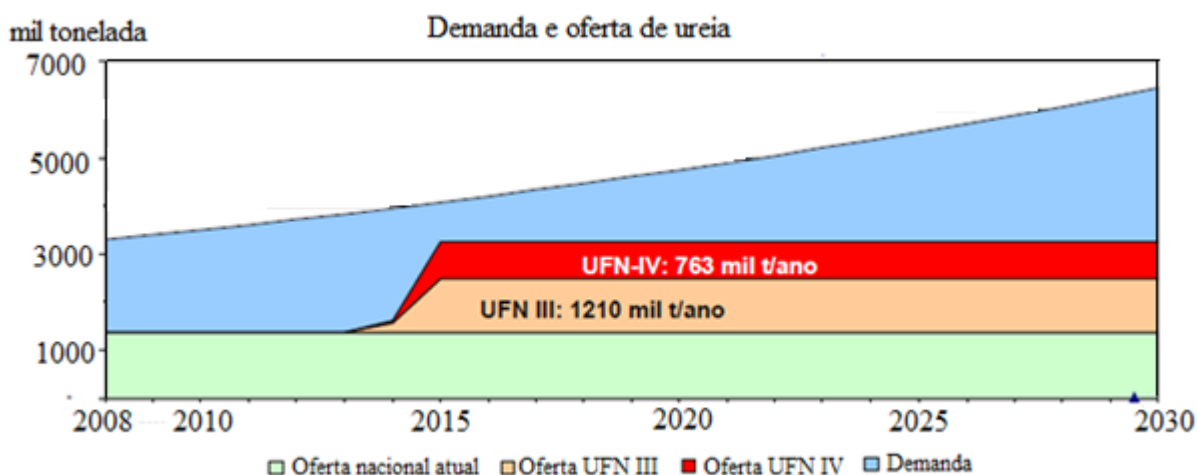


Figura 1: Perspectivas no mercado de ureia. Fonte: Lucena (2010).

2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE UREIA

O processo de produção de ureia envolve operações unitárias, tais como: absorção, dessorção, aquecimento, resfriamento, compressão, bombeamento, etc. Além das operações unitárias, ele envolve também o processo unitário através do qual os reagentes, dióxido de carbono e amônia, são transformados em ureia. O processo de produção é composto pelas seguintes seções: seção de síntese, seção de purificação, seção de concentração de ureia, seção de recuperação, seção de granulação e seção de tratamento de efluentes (SATYRO et al., 2001; TOYO ENGINEERING CORPORATION, 2013).

A Figura 2 ilustra a interligação das seções que compõem o processo de produção de ureia.

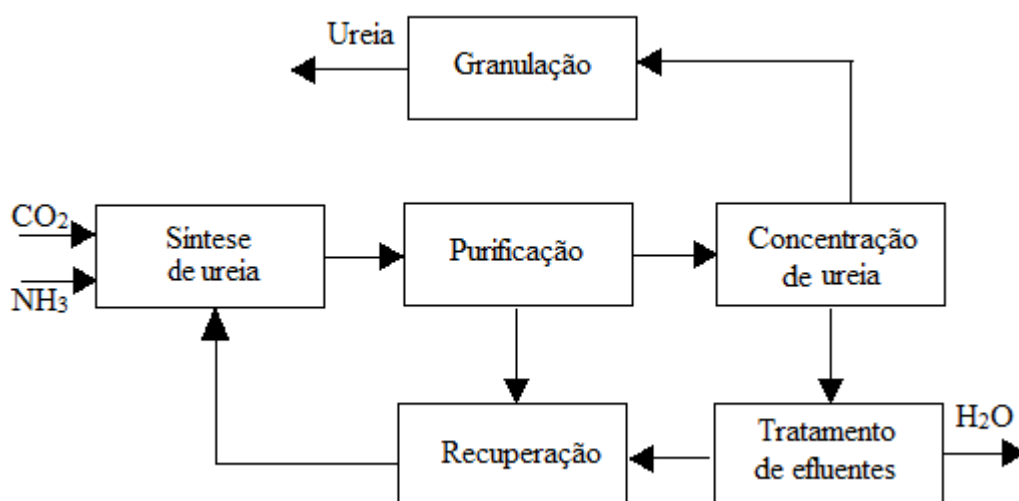
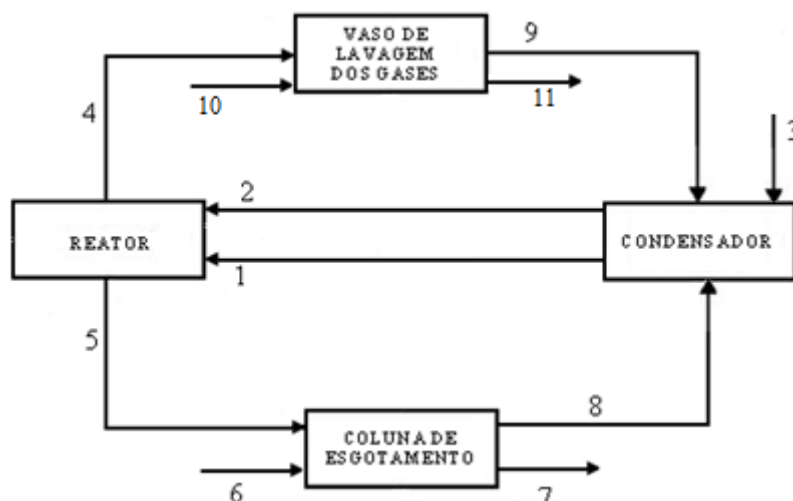


Figura 2: Diagrama de bloco das seções que compõem o processo de ureia. Adaptado de Toyo Engineering Corporation (2013).

A seção de síntese de ureia é composta por vários equipamentos que operam de forma interligada, de modo a promover a transformação dos reagentes no produto desejado e minimizar a formação de produtos indesejados. Como em todo processo químico, as operações unitárias são necessárias para adequar as condições dos reagentes às condições requeridas para a reação química no reator; e, também, para adequação do produto que sai do reator à legislação ambiental e às exigências do mercado (FOGLER, 2006). Dentre os equipamentos mais importantes na malha de síntese de ureia se destacam: o reator, o

condensador, a torre de esgotamento e o vaso de lavagem dos gases provenientes das diversas seções da malha. Na Figura 3 tem-se uma representação esquemática dessa malha de síntese (ZHANG, 2005).



- 1-Alimentação líquida: amônia, água, ureia e carbamato
- 2-Alimentação gasosa: amônia e dióxido de carbono
- 3-Amônia líquida
- 4-Saída de gases: amônia e dióxido de carbono
- 5-Produtos e reagentes remanescentes: ureia, carbamato, amônia e água
- 6-Dióxido de carbono
- 7-Solução de ureia para concentração
- 8-Produtos e reagentes remanescentes: ureia, carbamato, amônia e água
- 9-Amônia, dióxido de carbono e vapor d'água
- 10-Solução de carbamato de amônio
- 11-gases: Amônia e dióxido de carbono

Figura 3: Esquema da malha de síntese de ureia. Adaptado de Zhang et al. (2005).

Conforme ilustrado na Figura 3, os reagentes, amônia e dióxido de carbono, são alimentados no condensador e na coluna de esgotamento, respectivamente. Esta configuração é um esquema típico de um processo “stamicarbon”. O dióxido de carbono alimentado na torre de esgotamento escoia em contracorrente com a solução de síntese, advinda do reator, promovendo o arraste de amônia e do dióxido de carbono que são desabsorvidos da solução de síntese. A desabsorção dos reagentes da solução de síntese é intensificada com o aquecimento desta solução na própria torre de esgotamento. A corrente líquida que eflui da torre pelo fundo, contendo o produto ureia, é enviada para a seção de evaporação com o

intuito de remover a água ainda presente na mistura. Após a evaporação da água a ureia segue para a seção de granulação. A corrente gasosa contendo amônia e dióxido de carbono eflui pelo topo da torre de esgotamento. Esta corrente é parcialmente condensada a carbamato de amônio e, em seguida, juntamente com o carbamato, retorna ao reator como reciclo. O reator recebe duas correntes de reciclo, sendo uma líquida e outra gasosa. Estas correntes são alimentadas no fundo da coluna reacional. A mistura reacional reage no interior da coluna e eflui pelo topo da mesma. A corrente que deixa o reator, contendo produtos e reagentes remanescentes, passa por um tambor de “flash” com o intuito de promover a separação das fases líquida e gasosa. A corrente líquida que sai do tambor alimenta a torre de esgotamento, cujo processo já foi discutido anteriormente; e a corrente gasosa, contendo amônia e dióxido de carbono, é lavada em um vaso com uma solução diluída de carbamato de amônio com o intuito de reduzir a concentração destes gases na corrente que será enviada para a seção de recuperação dos gases. Este vaso de lavagem possui duas seções distintas. Uma delas funciona como uma torre de absorção, na qual os gases serão absorvidos pela solução diluída de carbamato de amônio e a outra seção funciona como um trocador de calor para refrigerar a solução absorvedora. A solução diluída de carbamato, ao absorver os gases provenientes do tambor de “flash”, segue para o condensador, fechando o ciclo da malha de síntese (ZHANG, 2005; HAMIDIPOUR et al., 2005; SATYRO et al., 2001).

A seção de purificação recebe a corrente advinda da seção de síntese, a qual contém o produto ureia, carbamato de amônio, amônia e dióxido de carbono. O objetivo desta seção é promover a decomposição do carbamato em amônia e dióxido de carbono. A corrente purificada segue para a seção de concentração, onde parte da água vai ser removida em evaporadores. A solução concentrada que sai dos evaporadores segue para a seção de granulação; e o evaporado é enviado para a seção de tratamento de efluentes. Na seção de recuperação a amônia e o dióxido de carbono são recuperados, através de um processo de absorção, e enviados para a seção de síntese (SATYRO et al., 2001; TOYO ENGINEERING CORPORATION, 2013).

A malha de síntese mostrada na Figura 3 é uma configuração característica do processo “stamicarbon”. Pode-se notar que nesta malha o reciclo é feito via duas correntes, sendo uma corrente líquida e outra gasosa. A empresa japonesa “Toyo Engineering Corporation” tem desenvolvido a tecnologia “ACES21” (Advanced process for cost and energy saving). Nesta tecnologia, o reciclo é feito apenas via uma corrente líquida. A Figura 4

mostra a malha de síntese para esta tecnologia do processo de ureia (TOYO ENGINEERING CORPORATION, 2013).

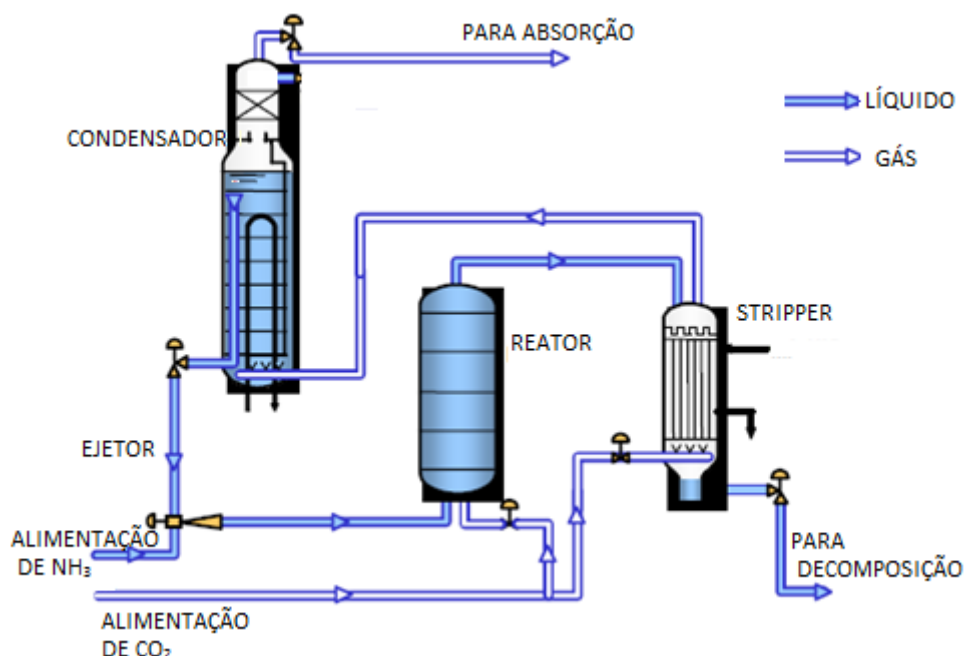


Figura 4: Malha de síntese de ureia utilizando a tecnologia ACES21. Adaptado de Toyo Engineering Corporation (2013).

2.2.1. REATOR DE UREIA

O reator de síntese de ureia, como ocorre em qualquer processo químico, é o equipamento mais importante da unidade de seção de síntese, onde ocorre a transformação química dos reagentes nos produtos (FOGLER, 2006).

Segundo Dente et al. (1988, 1992), Hamidipour et al. (2005), Zhang et al. (2005) e Toyo Engineering Corporation (2013), o reator de ureia é uma coluna de geometria cilíndrica, podendo ser constituído de pratos ou não, sendo que os reatores mais modernos são de pratos perfurados igualmente espaçados no seu interior. Na Figura 5 mostra-se o esquema do reator de ureia modelado por Dente et al. (1992) e a configuração das suas respectivas correntes. Conforme destacado na Figura 6, as correntes de alimentação do reator modelado por Hamidipour et al. (2005) são inseridas no fundo do reator, ao contrário do reator modelado por Dente et al. (1992). Os trabalhos desenvolvidos por Zhang et al. (2005) e Dente et al.

(1988) utilizam esta mesma configuração apresentada por Hamidipour et al. (2005), representada na Figura 6.

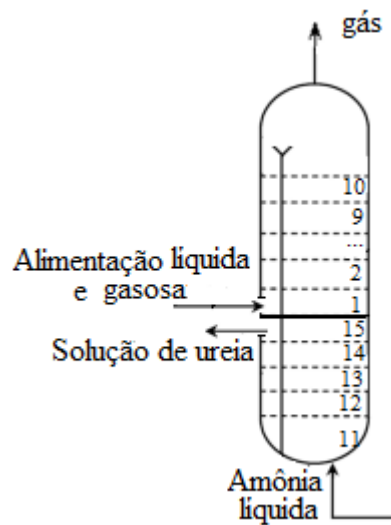


Figura 5: Esquema de um reator de ureia apresentado por Dente et al. (1992).

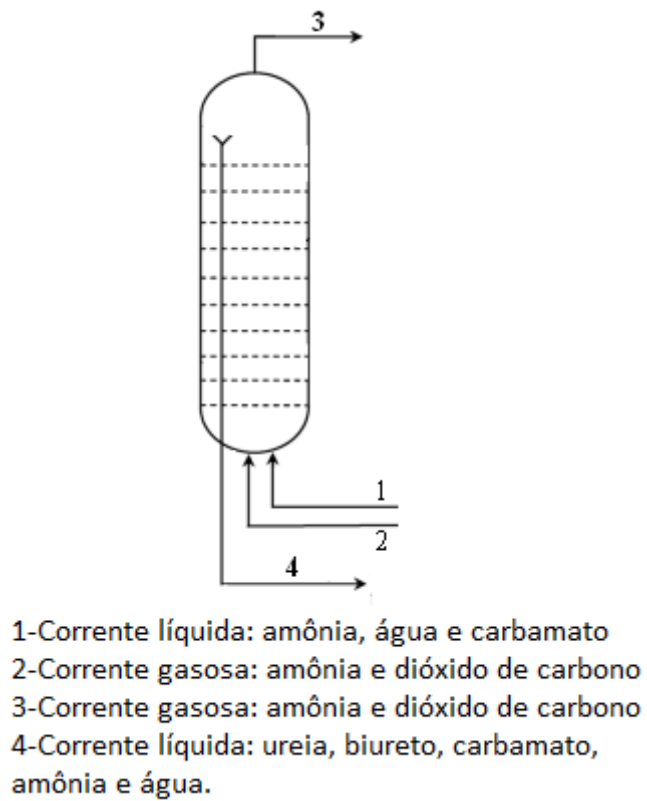


Figura 6: Esquema do reator de ureia apresentado por Hamidipour et al. (2005).

Irazoqui e Isla (1993) apresentaram um reator com configurações diferentes das configurações exibidas nas Figuras 5 e 6. Segundo eles, o reator é constituído por dois tubos concêntricos, onde o tubo interno possui um diâmetro bem menor que o tubo externo. O tubo externo representa a cavidade principal do reator, região em que ocorrem todas as possíveis reações do sistema químico; e o tubo interno é chamado por ele de serpentina interna, região onde ocorrem apenas as reações instantâneas devido ao pequeno tempo de residência dos reagentes.

Segundo Irazoqui e Isla (1993), a amônia é alimentada no fundo a uma temperatura diferente da temperatura da amônia alimentada no topo, com o objetivo de promover o controle da temperatura dentro do reator.

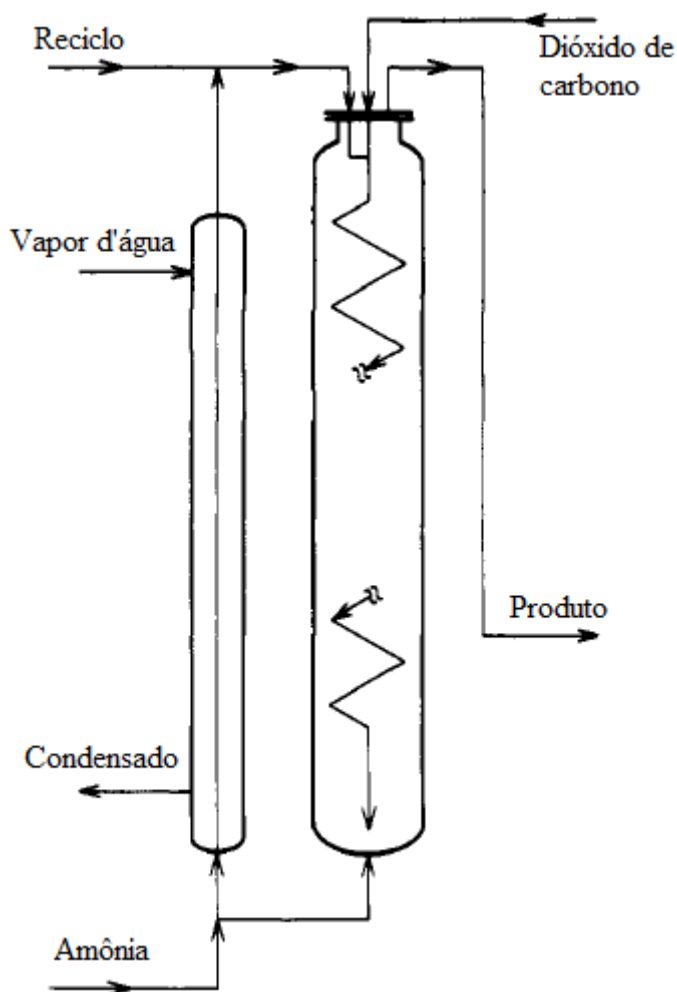


Figura 7: Configuração do reator apresentado por Irazoqui e Isla (1993).

2.2.2. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE UREIA

As condições operacionais necessárias para viabilizar aspectos cinéticos e termodinâmicos no processo de ureia são condições de altas pressões e altas temperaturas. Os valores específicos da pressão e temperatura de operação dependerão da tecnologia usada no processo de produção de ureia. A temperatura geralmente encontra-se na faixa de 443 a 473 K e a pressão na faixa de 130 a 300 bar (HAMIDIPOUR et al., 2005, ZHANG et al., 2005, SATYRO et al., 2001, IRAZOQUI e ISLA, 1993).

Existem diversas tecnologias para a produção de ureia. Dentre as mais comuns estão: “Stamicarbon”, “Snamprogetti” e “Toyo”. A primeira é a mais utilizada pelas indústrias petroquímicas no mundo. Estas tecnologias diferem nas condições de operação, no material de construção dos equipamentos, na forma de separação da ureia dos reagentes remanescentes da corrente que deixa o reator, etc. Na tecnologia “Stamicarbon” o CO₂ é usado como agente de separação na coluna desabsorvedora, e após passar por esta coluna ele retorna ao reator como reciclo total. Na tecnologia “Snamprogetti” a amônia é o agente de separação e após passar pela coluna esta retorna ao reator como reciclo total (SATYRO et al., 2001).

A tecnologia da “Toyo Engineering Corporation” é utilizada pela FAFEN-SE na produção de ureia. Atualmente, 94 plantas em 24 países operam com as tecnologias desenvolvidas pela “Toyo”; sendo que 80 plantas utilizam a tecnologia convencional, 12 plantas utilizam a tecnologia “ACES” e 2 plantas utilizam a tecnologia “ACES21” (TOYO ENGINEERING CORPORATION, 2013).

A tecnologia convencional da “Toyo” começou a ser desenvolvida na década de 1950. A partir daí, aperfeiçoamentos foram feitos. Na primeira versão da tecnologia os reagentes remanescentes que saíam do reator eram reciclados parcialmente, porém, após aperfeiçoamentos, os reagentes remanescentes passaram a ser reciclados totalmente para o reator.

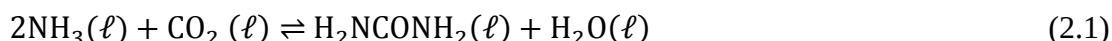
Na década de 1980 a “Toyo” desenvolveu a tecnologia “ACES” com o intuito de reduzir os custos do processo e minimizar o consumo de energia. A principal diferença entre a tecnologia “ACES” e a tecnologia convencional está no fato de que esta última não envolve o processo de desabsorção. Outra diferença está na corrente de reciclo. Na tecnologia

convencional esta corrente é apenas líquida. Por outro lado, na tecnologia “ACES” os reagentes são reciclados via uma corrente gasosa e outra líquida.

A tecnologia “ACES21” foi desenvolvida no início do século XXI com o intuito de minimizar ainda mais o consumo de energia e tornar mais compacta a malha de síntese de ureia. Ela é uma tecnologia de reciclo total, assim como a “ACES”. Uma diferença evidente entre elas está na forma de reciclo dos reagentes remanescentes que é feito apenas na fase líquida, conforme esquema mostrado na Figura 4.

2.2.3. PRINCIPAIS REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO SISTEMA

A reação global de formação da ureia em condições elevadas de pressão e temperatura tem sido considerada por Irazoqui e Isla (1993), Dente et al. (1988, 1992) e Zhang et al. (2005) como sendo uma reação homogênea, cuja equação global é dada por:

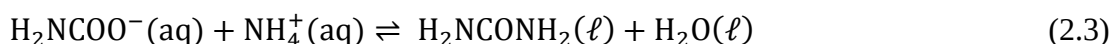


Estudos cinéticos comprovam que esta reação ocorre em duas etapas distintas, sendo uma endotérmica e a outra exotérmica. A primeira é a reação de formação do carbamato de amônio, altamente exotérmica; e a segunda é a de formação de ureia a partir da desidratação do carbamato, endotérmica (KIYAMA e SUZUKI, 1950). Estas reações são indicadas a seguir:

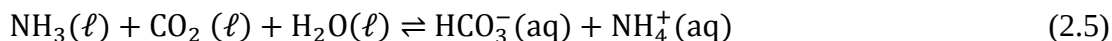
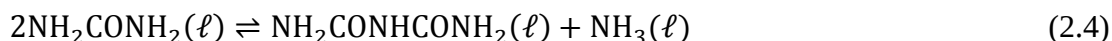
- Reação de formação do carbamato de amônio:



- Reação de formação da ureia a partir do carbamato:



As reações descritas acima são aquelas que conduzem à formação do produto desejado. Porém, ocorrem também as reações secundárias de formação do biureto e bicarbonato, representadas por (KAASENBROOD et al., 1963; HAMIDIPOUR et al., 2005; ISLA e IRAZOQUI, 1993):



A primeira reação secundária é endotérmica e lenta, enquanto que a segunda é exotérmica e instantânea (KAASENBROOD et al., 1963; HAMIDIPOUR et al., 2005; ISLA e IRAZOQUI, 1993).

2.3. DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA

Pelo fato do processo exigir alta pressão e alta temperatura para viabilizar aspectos cinéticos e termodinâmicos, fica evidente que se deve levar em consideração a não idealidade das fases líquida e gasosa na modelagem termodinâmica do sistema químico envolvido na reação de formação da ureia.

O estudo desenvolvido por Isla e Irazoqui (1993) apresenta o desenvolvimento das equações termodinâmicas associadas à modelagem matemática de um reator de síntese de ureia, usando a tecnologia “Stamicarbon”. Estes autores trataram simultaneamente o equilíbrio químico e o de fases, levando-se em conta que para as condições do processo há a presença das fases gasosa e líquida.

A estrutura termodinâmica desenvolvida por Isla e Irazoqui (1993) é usada nos trabalhos de Hamidipour et al. (2005) e Zhang et al. (2005) na modelagem da seção de síntese de ureia. Esta mesma estrutura é usada nos trabalhos de Rahimpour (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009) na modelagem da seção de tratamento de efluente da planta de ureia. Diferentemente da estrutura termodinâmica supracitada, a qual possui um embasamento teórico, a estrutura termodinâmica desenvolvida por Dente et al. (1988, 1992) é de cunho totalmente empírico.

2.3.1. EQUILÍBRIO DE FASES

Conforme destacado na literatura técnica, a malha do processo de ureia envolve espécies na fase líquida e espécies na fase gasosa. Neste sistema químico estão contidas as seguintes espécies iônicas: carbamato, amônio e bicarbonato; e as seguintes espécies

moleculares: amônia, dióxido de carbono, água, ureia e biureto. As espécies químicas como amônia, dióxido de carbono e água, as quais apresentam uma volatilidade considerável, podem migrar entre as fases líquida e gasosa. Tal distribuição depende das condições de temperatura e pressão. As demais espécies presentes possuem uma volatilidade desprezível, mantendo-se apenas na fase líquida (DENTE et al., 1988, 1992; ISLA e IRAZOQUI, 1993; PIOTROWSKI et al., 2003; ZHANG, 2005; HAMIDIPOUR et al., 2005).

As equações que representam o equilíbrio de fases são dadas por:



O modelo termodinâmico gama-phi tem sido utilizado por Isla e Irazoqui (1993) para a predição do comportamento do equilíbrio líquido-vapor (ELV) destas espécies. Para a representação das espécies envolvidas no equilíbrio de fases adota-se a convenção indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Convenção para a representação das espécies que podem coexistir nas fases líquida e gasosa.

Espécie	i
NH ₃	1
CO ₂	2
H ₂ O	3

A expressão matemática para representar o ELV da amônia e da água tem sido descrita por Isla e Irazoqui (1993), como:

$$x_i \gamma_i f_i^0 \exp\left(\frac{v_i P}{RT}\right) = P y_i \phi_i, \quad (2.9)$$

Sendo x_i a fração molar da espécie i na fase líquida, γ_i o coeficiente de atividade, f_i^0 a fugacidade padrão, v_i o volume molar, P a pressão absoluta do sistema, R a constante

universal dos gases, T a temperatura absoluta do sistema, y_i a fração molar da espécie i na fase vapor e φ_i o coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor.

A fugacidade no estado padrão para a amônia, f_1^0 , tem a seguinte dependência com a temperatura (ISLA e IRAZOQUI, 1993):

$$\ln f_1^0 = \frac{-2514,1}{T} + 0,28417 \ln T - 0,0025795 T + 14,6460 \quad (2.10)$$

Porém, a fugacidade no estado padrão para a água, f_3^0 , não tem sido mencionada por Isla e Irazoqui (1993). Os trabalhos desenvolvidos por Zhang et al. (2005), Rahimpour (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009) utilizaram a estrutura termodinâmica desenvolvida por Isla e Irazoqui (1993), mas sem mencionar a fugacidade padrão para a água.

O trabalho de Hamidipour et al. (2005), apesar de ser baseado na estrutura termodinâmica desenvolvida por Isla e Irazoqui (1993), utiliza a equação de Wilson para representar a fase líquida. Agarwal et al. (2002) utilizaram a equação UNIQUAC para representar a fase líquida e a equação dos gases ideais para a fase gasosa (*apud* Hamidipour et al., 2005).

A expressão matemática para representar o ELV do componente CO_2 tem sido descrita por Isla e Irazoqui (1993), como:

$$x_2 \gamma_2^0 H_2 \exp\left(\frac{v_2^\infty (P - P_s)}{RT}\right) = P y_2 \varphi_2 \quad (2.11)$$

Sendo γ_2^0 o coeficiente de atividade do CO_2 pela convenção assimétrica, H_2 a constante de Henry do CO_2 dissolvido na água, P_s a pressão de saturação da água e v_2^∞ o volume molar do CO_2 em diluição infinita.

A constante de Henry, H_2 , tem a seguinte dependência com a temperatura (Isla e Irazoqui, 1993):

$$\ln H_2 = -\frac{2656}{T} - 0,3505 \ln T - 0,0063216 T + 18,1575 - q_2 \tau_{2,3} \quad (2.12)$$

Sendo q_2 um parâmetro do modelo UNIQUAC associado ao dióxido de carbono; e $\tau_{2,3}$ um parâmetro do modelo UNIQUAC que se refere à interação entre as moléculas de água e dióxido de carbono. Na Seção 2.3.3 mostra-se como este parâmetro é estimado.

O trabalho desenvolvido por Satyro et al. (2001) utiliza a equação de Margules a quatro parâmetros para estimar o coeficiente de atividade das espécies da fase líquida. Estes autores não mencionam nada a respeito da fase gasosa.

2.3.2. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE FUGACIDADE

O coeficiente de fugacidade pode ser estimado usando uma equação de estado. A literatura é ampla com relação a equações de estado para gases apolares, como por exemplo: Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, etc. (SMITH et al., 2007; PRAUSNITZ et al., 1999). Porém, para gases polares a situação torna-se mais complicada, uma vez que a teoria básica envolvendo compostos polares não está completamente compreendida. Assim sendo, faz-se necessário o uso de equações semiempíricas para sistemas envolvendo compostos polares.

Uma equação de estado, baseada na teoria da esfera rígida perturbada (PHS) foi proposta por Nakamura et al. (1976) para sistemas envolvendo vários compostos polares e apolares. Dentre estes compostos estudados estão os compostos de interesse do presente trabalho, envolvidos no equilíbrio de fases associado à reação de formação da ureia: CO₂, NH₃ e H₂O. A equação de estado proposta é de natureza semiempírica; e segundo Nakamura et al. (1976) a mesma apresenta um bom resultado para condições distantes da região crítica.

Os trabalhos desenvolvidos por Isla e Irazoqui (1993), Zhang et al. (2005), Barmaki et al. (2009), Rahimpour et al. (2004, 2009, 2010a, 2010b) envolvem o sistema químico: CO₂, NH₃ e H₂O. Todos estes autores utilizam a equação semiempírica proposta por Nakamura et al. (1976) para prever o comportamento dos componentes da fase gasosa.

Hamidipour et al. (2005) consideram que os componentes da fase gasosa exibem um comportamento de gás ideal.

A seguinte equação semiempírica, proposta por Nakamura et al. (1976), é válida para compostos polares e apolares:

$$P = \frac{RT}{v} \left[\frac{1+\xi+\xi^2-\xi^3}{(1-\xi)^3} \right] - \frac{a}{v(v+c)} \quad (2.13)$$

Sendo ξ a densidade reduzida, definida como:

$$\xi = \frac{b}{4v} \quad (2.14)$$

Com a , b e c representando parâmetros associados a aspectos moleculares.

O primeiro parâmetro é inerente às forças atrativas, o segundo ao tamanho do núcleo rígido da molécula e o terceiro é uma constante positiva relacionada à polaridade da molécula. Os dois primeiros parâmetros são correlacionados da seguinte forma:

$$a = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (2.15)$$

$$\log b = -\gamma - \delta T \quad (2.16)$$

Sendo α , β , γ , e δ constantes empíricas.

Os valores destas constantes, incluindo a constante c , são obtidos a partir da regressão de dados de pressão, volume e temperatura (PVT) para cada componente. A Tabela 2 mostra os valores destes parâmetros para os componentes envolvidos no equilíbrio de fases da reação de formação da ureia.

Tabela 2: Parâmetros da equação de estado para as espécies CO₂, NH₃ e H₂O, de acordo com Nakamura et al. (1976).

Espécie	$c(\text{l/mol})$	$\alpha(\text{atm.L}^2/\text{mol}^2)$	$\beta(\text{atm.K.L}^2/\text{mol}^2)$	γ	$\delta \times 10^4 (\text{K}^{-1})$
CO ₂	0	3,1693	253,17	1,2340	0,467
NH ₃	0,01	2,6435	561,63	1,3884	1,470
H ₂ O	0,01	3,1307	1161,7	1,5589	0,593

Fonte: Nakamura et al. (1976).

A equação de estado proposta por Nakamura et al. (1976) é válida para substâncias puras e misturas. No entanto, regras de mistura adequadas devem ser usadas para a obtenção dos parâmetros da equação quando a mesma é aplicada a uma mistura (PRAUSNITZ et al., 1999).

Uma relação linear para os parâmetros de mistura b_M e c_M e uma relação quadrática para o parâmetro a_M , têm sido usadas por Nakamura et al. (1976), dadas pelas relações:

$$b_M = \sum_{i=1}^m y_i b_i \quad (2.17)$$

$$c_M = \sum_{i=1}^m y_i c_i \quad (2.18)$$

$$a_M = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m y_i y_j a_{ij} \quad (2.19)$$

Sendo:

$$a_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{\beta_{ij}}{T} \quad (2.20)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \alpha_{ij}^{(1)} \quad (2.21)$$

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \beta_{ij}^{(1)} \quad (2.22)$$

As constantes α_{ij} e β_{ij} estão relacionadas às forças de atração entre uma molécula do tipo i e outra do tipo j. Os sobrescritos (0) e (1) denotam forças de dispersão e forças polares, respectivamente.

Quando se dispõe de muitos dados experimentais para os componentes do sistema, os quatro parâmetros, $\alpha_{ij}^{(0)}$, $\alpha_{ij}^{(1)}$, $\beta_{ij}^{(0)}$ e $\beta_{ij}^{(1)}$, são determinados empiricamente. Dados experimentais para misturas binárias envolvendo espécies químicas polares são muito raros; fato este que impõe, na maioria das vezes, fazer algumas simplificações. Uma simplificação feita por Nakamura et al. (1976) foi a de ajustar somente o parâmetro $\alpha_{ij}^{(0)}$, e os demais parâmetros são obtidos através de regras arbitrárias, pelas relações seguintes:

$$\alpha_{ij}^{(1)} = \left[\alpha_i^{(1)} \alpha_j^{(1)} \right]^{0,5} \quad (2.23)$$

$$\beta_{ij}^{(1)} = \left[\beta_i^{(1)} \beta_j^{(1)} \right]^{0,5} \quad (2.24)$$

$$\beta_{ij}^{(0)} = \frac{\beta_i^{(0)} + \beta_j^{(0)}}{2} \quad (2.25)$$

A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros para as substâncias puras.

Tabela 3: Valores dos parâmetros α e β para as espécies puras envolvidas no sistema.

Componente	$\alpha_i^{(0)}$	$\alpha_i^{(1)}$	$\beta_i^{(0)}$	$\beta_i^{(1)}$
CO ₂	3,1693	0	253,17	0
NH ₃	1,83	0,81	13,3	548,3
H ₂ O	1,06	2,07	8,4	1153,3

Fonte: Nakamura et al. (1976).

Uma vez que os parâmetros são obtidos a partir da regressão de dados PVT, ao usá-los deve-se, obrigatoriamente, respeitar os limites de pressão e temperatura para cada componente. A Tabela 4 mostra a limitação de temperatura e de pressão para a validade dos parâmetros.

Tabela 4: Limites de pressão e temperatura para a validade dos parâmetros.

Componente	Faixa de temperatura (K)	Pressão máxima (atm)
CO ₂	313-1073	1380
NH ₃	420-560	1100
H ₂ O	653-1073	7895

Fonte: Nakamura et al. (1976).

Conforme indicado na Tabela 4, a faixa de temperatura da água, em que os parâmetros da equação de estado são válidos, não abrange a faixa de operação do reator de ureia, a qual se situa entre 443 e 473 K.

A equação para o cálculo do coeficiente de fugacidade da amônia, dióxido de carbono e da água, tem sido descrita por Nakamura et al. (1976) como:

$$\ln \varphi_k = \left[\frac{4\xi - 3\xi^2}{(1-\xi)^2} \right] + \left(\frac{b_k}{b_M} \right) \left[\frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \right] - \frac{2}{vRT} \left[\sum_{j=1}^3 y_j a_{kj} \right] \ln \left[\frac{v}{(v+c_M)} \right] + \frac{a_M c_k}{v^2 RT} \left[\frac{1}{(v+c_M)} \right] - \ln Z \quad (2.26)$$

Nakamura et al. (1976) propuseram uma expansão em série de Taylor dos seguintes termos da equação anterior: $\ln \left[\frac{v}{(v+c_M)} \right]$ e $\left[\frac{1}{(v+c_M)} \right]$. A expressão resultante obtida por substituição da expansão é a seguinte:

$$\ln \varphi_k = \left[\frac{4\xi - 3\xi^2}{(1-\xi)^2} \right] + \left(\frac{b_k}{b_M} \right) \left[\frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \right] - \frac{2}{vRT} \left[\sum_{j=1}^3 y_j a_{kj} \right] \left[\sum_{n=1}^5 \frac{(-1)^n}{(n+1)} \left(\frac{c_M}{v} \right)^n + 1 \right] + \frac{a_M c_k}{v^2 RT} \left[\sum_{n=1}^4 \frac{(-1)^n (n+1)}{(n+2)} \left(\frac{c_M}{v} \right)^n + \frac{1}{2} \right] - \ln Z \quad (2.27)$$

Sendo os índices j e k referentes aos componentes da mistura, e o índice n referente ao número de termos da série de Taylor.

2.3.3. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE

O coeficiente de atividade de qualquer espécie pode ser estimado a partir de um modelo termodinâmico que permita obter uma expressão para a energia livre de Gibbs em excesso (SMITH et al., 2007; PRAUSNITZ et al., 1999).

O coeficiente de atividade e a energia livre de Gibbs em excesso se relacionam da seguinte forma (SMITH et al., 2007; PRAUSNITZ et al., 1999):

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (2.28)$$

Sendo $\bar{G}_i^E$ a energia livre de Gibbs em excesso associada a um componente genérico i.

Dentre os diversos modelos termodinâmicos apresentados na literatura clássica de termodinâmica podem ser citados: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc. Cada modelo tem a sua respectiva expressão para a energia livre de Gibbs, e, consequentemente, para o coeficiente de atividade (SMITH et al., 2007; PRAUSNITZ et al., 1999).

A teoria envolvida nos modelos termodinâmicos supracitados não contempla as espécies iônicas, sendo os mesmos limitados às espécies moleculares.

Como o sistema químico em estudo envolve tanto espécies moleculares quanto espécies iônicas, estes modelos disponíveis na literatura clássica não são suficientes para prever o comportamento das espécies químicas envolvidas no processo de síntese de ureia.

Sander et al. (1986) e Bernadis et al. (1989) desenvolveram a partir da equação UNIQUAC uma equação estendida a eletrólitos para a estimativa do coeficiente de atividade de espécies iônicas e moleculares.

Os trabalhos desenvolvidos por Zhang et al. (2005), Irazoqui e Isla (1993), referentes ao processo de síntese de ureia, e os trabalhos desenvolvidos por Rahimpour et al., (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009), referentes ao tratamento de efluentes da planta de ureia, utilizam a equação desenvolvida por Sander et al. (1986) e Bernadis et al. (1989) para estimar o coeficiente de atividade das espécies envolvidas no sistema.

A equação desenvolvida por Sander et al. (1986) e Bernadis et al. (1989) contempla três termos e é dada pela relação:

$$\ln \gamma_i(T, x) = \ln \gamma_i^C(x) + \ln \gamma_i^R(T, x) + \ln \gamma_i^{DH}(T, x) \quad (2.29)$$

Sendo $\gamma_i^C(x)$ a contribuição combinatorial, $\gamma_i^R(T, x)$ a contribuição residual e $\gamma_i^{DH}(T, x)$ a contribuição de Debye-Hückel para as espécies iônicas e moleculares.

Estes termos são dados a seguir.

- Termo combinatorial:

$$\ln \gamma_i^C(x) = \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{zq_i}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + l_i - \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j l_j \quad (2.30)$$

- Termo Residual

$$\ln \gamma_i^R(T, x) = -q_i \left\{ \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_j \left[\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \right\} \quad (2.31)$$

- Termo de Debye-Hückel para espécies moleculares:

$$\ln \gamma_i^{DH}(T, x) = \frac{2AM_i}{b^3} \left[1 + bI^{0,5} - \frac{1}{(1+bI^{0,5})} - 2 \ln(1 + bI^{0,5}) \right] \quad (2.32)$$

- Termo de Debye-Hückel para espécies iônicas:

$$\ln \gamma_i^{\text{DH}}(T, x) = -\frac{Az_i^2 I^{0,5}}{(1+bI^{0,5})} \quad (2.33)$$

Sendo:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.34)$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.35)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.36)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (2.37)$$

Para $a_{ij} \neq a_{ji}$ e $a_{ii} = a_{jj} = 0$.

$$I = \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_i x_i z_i^2}{\sum_i M_i} \right) \quad (2.38)$$

Sendo x_i a fração molar das espécies, M_i a massa molecular das espécies, z_i o número da carga das espécies, b um parâmetro de Debye-Hückel (o valor $b = 1,5(\text{kg.kmol}^{-1})^{0,5}$ foi escolhido por Sander et al. (1986)), z o número de coordenação (geralmente, $z = 10$), a_{ij} um parâmetro de interação binária ajustado a partir de dados experimentais.

O parâmetro A , de Debye-Huckel, tem sido correlacionado com a temperatura da seguinte forma:

$$A = 1,131 + 1,335 \times 10^{-3} \theta + 1,164 \times 10^{-5} \theta^2 \quad (2.39)$$

Sendo θ a temperatura em °C.

O parâmetro q_i tem conotação de área de superfície da espécie pura, r_i é um parâmetro com conotação de volume da espécie pura. A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros q_i e r_i para as espécies moleculares: amônia, dióxido de carbono, água e ureia; e as espécies iônicas: amônio, carbamato e carbonato, presentes na fase líquida.

Tabela 5: Parâmetros do modelo UNIQUAC das espécies envolvidas no equilíbrio químico.

Componente (i)	r_i	q_i
NH ₃ (1)	1,00	1,00
CO ₂ (2)	1,32	1,12
H ₂ O (3)	0,92	1,40
NH ₄ ⁺ (4)	0,91	0,99
HCO ₃ ⁻ (5)	1,54	1,44
H ₂ NCOO ⁻ (6)	1,71	1,58
NH ₂ CONH ₂ (7)	2,16	2,00

Fonte: Sander et al. (1986).

Os parâmetros de interação binária das espécies foram apresentados por Isla e Irazoqui (1993), conforme indicado na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetro de interação binária, a_{ij} .

i/j	1	2	3	4	5	6	7
1	0,0	-291,4	847,3	-190,7	-41,5	335,0	357,1
2	-610,0	0,0	2623,7	836,1	825,3	204,8	670,5
3	-626,3	-401,5	0,0	355,6	-18,2	0,9	-110,0
4	-12,4	-653,6	-272,8	0,0	-907,8	1476,5	272,8
5	844,7	-637,1	-2,6	284,9	0,0	1158,4	-0,9
6	-62,3	-302,6	-96,6	-337,2	-632,5	0,0	221,6
7	-532,5	269,0	91,7	-162,2	2,3	-166,2	0,0

Fonte: Isla e Irazoqui (1993).

Conforme já mencionado, o trabalho de Isla e Irazoqui (1993) não contempla o componente biureto no sistema químico de síntese de ureia.

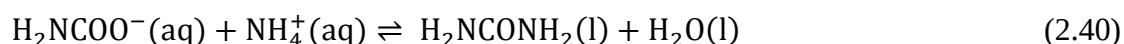
2.4. CINÉTICA DAS REAÇÕES CONTROLADORAS DO PROCESSO

As reações envolvidas no equilíbrio químico no processo de produção da ureia foram mostradas na Seção 2.2.3. Dentre elas, apenas a reação de desidratação do carbamato de amônio e a reação de formação do biureto são controladoras do processo; as demais reações são instantâneas.

Os trabalhos de Irazoqui e Isla (1993), Zhang et al. (2005) e Dente et al. (1988, 1992), sobre modelagem do processo de síntese de ureia, assumem que as reações químicas ocorrem predominantemente na fase líquida.

No entanto, Hamidipour et al. (2005) consideram que a reação de formação do carbamato de amônio envolve as fases líquida e gasosa, enquanto que a reação de desidratação do carbamato para produzir ureia envolve apenas a fase líquida.

A equação de desidratação do carbamato de amônio, previamente mostrada, é a seguinte:



Kummel et al. (1981), considerando que as espécies estão somente na fase líquida, propuseram a seguinte equação da taxa para a reação de formação da ureia:

$$\frac{dC_{urea}}{dt} = k_1 C_T \left(x_6 - \frac{1}{K_1} \frac{x_7 x_3}{x_4} \right) \quad (2.41)$$

Sendo C_T a concentração total, K_1 a constante de equilíbrio da reação de desidratação do carbamato de amônio, k_1 a constante de reação, x_i a fração molar da espécie i .

A constante da taxa de reação, k_1 , é expressa na forma da lei de Arrhenius:

$$k_1 = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (2.42)$$

Sendo o fator pré-exponencial, A , igual a $2,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ e a energia de ativação, E , a 100 kJ mol^{-1}

A equação da taxa de reação, proposta por Kummel et al. (1981), tem sido utilizada por Dente et al. (1988, 1992), Irazoqui e Isla (1993) e Zhang et al. (2005).

Claudel et al. (1986) propuseram a seguinte equação para a velocidade de formação da ureia:

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X)(a + X) \quad (2.43)$$

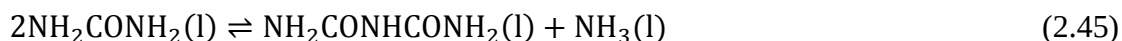
Sendo X a conversão de carbamato de amônio a ureia; a a razão molar entre água e carbamato de amônio, e k a constante cinética.

A constante cinética é dada na forma da lei de Arrhenius, como segue:

$$k = 1,9 \times 10^5 \exp\left(\frac{4,2 \times 10^4}{RT}\right) \quad (2.44)$$

A equação proposta por Claudel et al. (1986) foi utilizada por Hamidipour et al. (2005) na modelagem da malha de síntese de ureia.

Quando a ureia está a uma temperatura maior que a sua temperatura de fusão (132°C sob pressão normal), a amônia pode ser despreendida da ureia conduzindo à formação do biureto como composto secundário, conforme a seguinte equação química (REDEMANN et al., 1958):



A equação da taxa de reação de formação do biureto foi proposta por Shen et al. (1959), sendo expressa por:

$$\frac{dC_U}{dt} = k'(C_{U0} - C_U)^2 \quad (2.46)$$

Sendo C_U a concentração de ureia em mol L⁻¹, C_{U0} a concentração inicial de ureia em mol L⁻¹ e k' a constante da taxa de reação em L mol⁻¹ h⁻¹.

A constante da taxa de reação é expressa na forma da lei de Arrhenius:

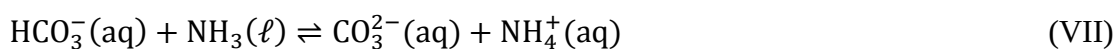
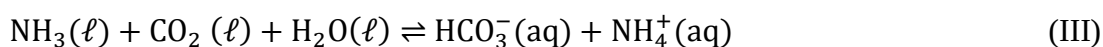
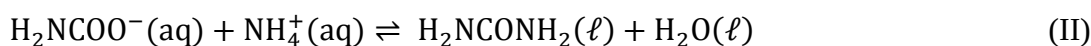
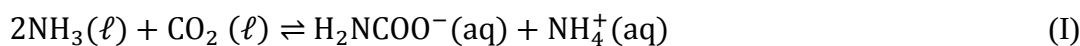
$$k' = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.47)$$

Para esta reação, o fator pré-exponencial, k_0 , é igual a $2,1 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, e a energia de ativação, E , é igual a $8,5 \times 10^4 \text{ kJ kmol}^{-1}$.

A equação da taxa de reação de formação do biureto proposta por Shen et al. (1959) foi utilizada no trabalho de Hamidipour et al. (2005) na modelagem da malha de síntese de ureia.

2.5. CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES

O equilíbrio químico do sistema envolvido na síntese de ureia tem sido apresentado por Isla e Irazoqui (1993) e Goharrokhi e Otadi (2011). Segundo estes autores, as seguintes reações podem ocorrer:



Porém, Isla e Irazoqui (1993) constataram que nas condições de síntese de ureia apenas as reações I, II e III apresentam extensão de reação significativa.

As seguintes equações foram apresentadas por Isla e Irazoqui (1993), Irazoqui e Isla (1993), Goharrokhi e Otadi (2011) e Zhang et al. (2005):

$$K_I = \frac{[x_4 x_6]}{[x_1^2 x_2]} \frac{[\gamma_4(T, x) \gamma_6(T, x)]}{[\gamma_1^2(T, x) \gamma_2(T, x)]} \quad (2.48)$$

$$K_{II} = \frac{[x_3 x_7]}{[x_4 x_6]} \frac{[\gamma_3(T, x) \gamma_7(T, x)]}{[\gamma_4(T, x) \gamma_6(T, x)]} \quad (2.49)$$

$$K_{III} = \left[\frac{x_4 x_5}{x_1 x_2 x_3} \right] \left[\frac{\gamma_4(T,x) \gamma_5(T,x)}{\gamma_1(T,x) \gamma_2(T,x) \gamma_3(T,x)} \right] \quad (2.50)$$

Sendo que o índice se refere à reação química, isto é, I, II, III.

A constante de equilíbrio para as reações de formação de carbamato de amônio, ureia e bicarbonato de amônio foi correlacionada com a temperatura por Anderson et al. (1978), sendo dada pela relação:

$$\ln K_r(T) = \frac{C_{1,r}}{T} + C_{2,r} \ln T + C_{3,r} T + C_{4,r} \quad (2.51)$$

As constantes da Equação (2.51) foram obtidas empiricamente por Anderson et al. (1978), e encontram-se indicadas na Tabela 6.

Tabela 7: Parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio.

Reação r	$10^{-3} \times C_{1,r}$	$10^2 \times C_{2,r}$	$10^3 \times C_{3,r}$	$C_{4,r}$
r = I	9,9068	7,4296	-5,3985	-20,2220
r = II	-1,7352	-4,7506	9,3576	5,6601
r = III	8,8226	0,8404	1,8736	-21,6135

Fonte: Anderson et al. (1978).

Redemann et al. (1958) e Kaasenbrood et al. (1963) destacam que a reação de formação de biureto também faz parte do sistema químico de produção de ureia.

Diferentemente dos trabalhos de Isla e Irazoqui (1993), Zhang et al. (2005), Dente et al. (1988, 1992) e Goharrokhi e Otadi (2011), o trabalho desenvolvido por Hamidipour et al. (2005) leva em consideração da reação de formação de biureto, conforme apresentada por Redemann et al. (1958) e Kaasenbrood et al. (1963), na modelagem do processo de síntese de ureia.

A literatura não traz correlação com o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio da reação de formação de biureto. Apesar do trabalho feito por Hamidipour et al. (2005) contemplar esta reação, estes autores não indicam nenhum valor ou expressão para o cálculo da constante de equilíbrio correspondente.

2.6. MODELAGEM MATEMÁTICA

Há poucos trabalhos na literatura com foco na modelagem e simulação do processo de ureia, o que pode ser relacionado à grande complexidade do sistema químico envolvido. Além disso, os trabalhos encontrados na literatura se limitam à proposição de um modelo matemático e à comparação com dados reais, sem apresentarem um estudo sistemático dos efeitos isolados e combinados das variáveis operacionais determinantes do desempenho do reator.

O modelo do reator descrito por Dente et al. (1988, 1992) se baseia no uso de equações empíricas resultantes de conjuntos reduzidos de dados experimentais para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema reacional formado por NH_3 , CO_2 , H_2O , fato este que pode comprometer a representatividade do modelo.

Os modelos do reator desenvolvidos por Irazoqui e Isla (1993) e Zhang et al. (2005) possuem um maior embasamento teórico quando comparado ao modelo descrito por Dente et al. (1988, 1992). Irazoqui e Isla (1993) e Zhang et al. (2005) utilizaram a estrutura termodinâmica desenvolvida por Isla e Irazoqui (1993) para o desenvolvimento de seus modelos.

O modelo desenvolvido por Irazoqui e Isla (1993) considera que a pressão de saturação da mistura reacional é inferior à pressão de operação da mistura, de modo que se considera que o interior do reator é ocupado apenas pela fase líquida.

Tanto os modelos desenvolvidos por Dente et al. (1988, 1992) quanto os de Irazoqui e Isla (1993) e Zhang et al. (2005) não consideram, na descrição do equilíbrio químico, a ocorrência da reação secundária que conduz à formação do biureto e, conseqüentemente, não permitem determinar o teor deste componente na mistura líquida reacional.

Já o estudo desenvolvido por Hamidipour (2005) considera a reação de formação do biureto, mas trata a fase gasosa como ideal. Este autor utiliza a equação de Wilson para o cálculo dos coeficientes de atividade associados à fase líquida, negligenciando, desta forma, a influência de espécies iônicas no sistema, uma vez que o modelo de Wilson é válido somente para espécies moleculares.

Segundo Piotrowski et al. (2003), uma das grandes dificuldades inerentes à modelagem do processo de ureia está associada ao fato da composição analítica da corrente líquida que alimenta o reator não ser claramente conhecida. Isto acontece devido à presença das espécies iônicas, com suas composições dependendo do equilíbrio químico.

Rahimpour et al. (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009) desenvolveram modelos matemáticos para hidrolisadores térmicos, os quais são empregados na seção de tratamento de efluentes. O hidrolisador térmico, assim como o reator de ureia, é uma coluna cilíndrica. Isto significa que a modelagem de um hidrolisador segue o mesmo esquema da modelagem de um reator de ureia, no que tange à geometria do equipamento e aos componentes do sistema.

Conforme já referido em seções anteriores, o reator de ureia é uma coluna cilíndrica. No entanto, todos os trabalhos encontrados na literatura, referentes à modelagem do reator de ureia, consideram a coluna reacional como uma série de CSTR's (*Continuous stirred tank reactor*) (DENTE et al., 1992; IRAZOQUI E ISLA, 1993; HAMIDIPOUR et al., 2005; ZHANG et al., 2005).

A descrição fluidodinâmica dos hidrolisadores modelados por Rahimpour et al (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009) também foi feita considerando-se uma representação por série de CSTR's.

2.6.1 BALANÇO DE ENERGIA NO REATOR

A equação resultante do balanço de energia no reator de ureia foi apresentada por Hamidipour et al. (2005), como sendo:

$$\sum_i N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} = \sum_i F_i C_{pi} (T - T_0)_{Entrada} - \sum_i F_i C_{pi} (T - T_0)_{Saída} - r_{carb} V_{reator} \Delta H_{carb} - r_{diox} V_{reator} (-\Delta H_{diox}) - 0,5 r_{urea} V_{reator} \Delta H_{urea} \quad (2.52)$$

Sendo N_i o número de mols da espécie i ; C_{pi} a capacidade térmica da espécie i ; T_0 a temperatura de referência; F_i a vazão molar da espécie i ; r_{carb} , r_{ureia} , r_{diox} as taxas das reações

de consumo de carbamato, ureia e dióxido de carbono, respectivamente; ΔH_{carb} , ΔH_{diox} e ΔH_{urea} as entalpias das respectivas reações.

Para estimar as entalpias dentro do reator e nas correntes, utilizando-se a equação apresentada por Hamidipour et al. (2005), deve-se conhecer necessariamente a capacidade térmica de todas as espécies do sistema. Conforme já mencionado em seções anteriores, o sistema químico em estudo envolve espécies iônicas e moleculares. Este autor não apresenta nenhuma informação a respeito das capacidades térmicas das espécies. A literatura clássica da termodinâmica, a exemplo de Smith et al. (2007) e Prausnitz et al. (1999), não traz nenhuma metodologia para estimar capacidade térmica de espécies iônicas.

Os trabalhos desenvolvidos por Rahimpour et al. (2004, 2009, 2010a, 2010b) e Barmaki et al. (2009) sobre modelagem de hidrolisadores térmicos, também utilizam a Equação (2.52) apresentada por Hamidipour et al. (2005) para calcular as entalpias. Porém, estes autores justificam que não há necessidade de conhecer as capacidades térmicas das espécies iônicas, alegando que estas espécies são consumidas rapidamente no processo da hidrólise térmica da solução efluente da malha de ureia, e, portanto, pode-se fazer a omissão do termo de energia referente às espécies iônicas, devido ao pequeno tempo de residência destas espécies no hidrolisador.

O reator modelado por Irazoqui e Isla (1993), conforme destacado na Seção 2.2.1, é constituído por dois tubos concêntricos. Cada tubo é representado por uma série de CSTR's. A Figura 8 mostra a representação esquemática do reator apresentada por estes autores, e utilizada para efetuar os balanços de massa e energia.

Na Figura 8, a sequência de CSTR's do lado esquerdo foi nomeada por Irazoqui e Isla (1993) como sequência de carbamato; e a do lado direito como sequência de ureia.

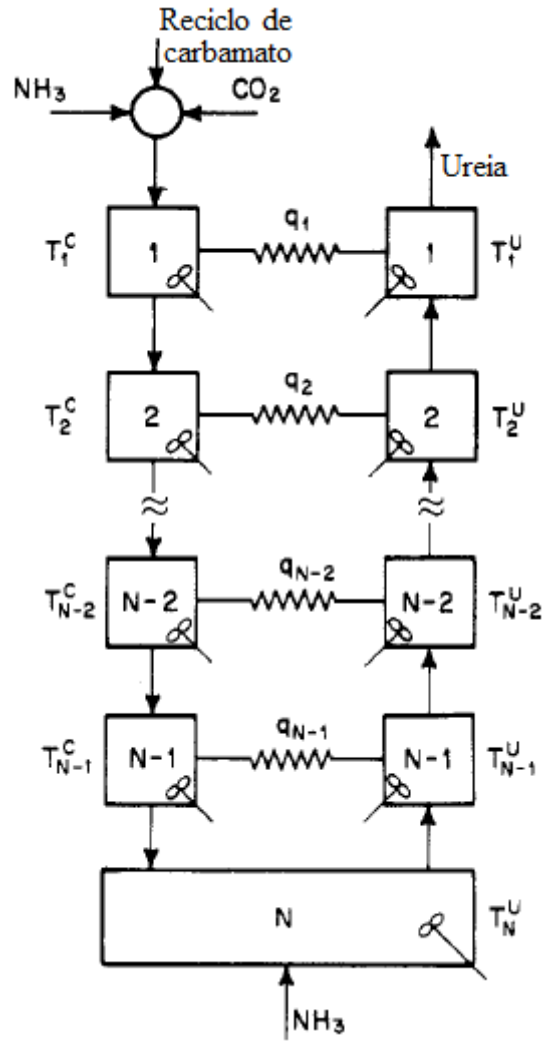


Figura 8: Representação do reator de ureia modelado por Irazoqui e Isla (1993).

A equação resultante do balanço de energia, para a sequência de carbamato, é apresentada por Irazoqui e Isla (1993) na forma:

$$\sum_{i=1}^8 F_{j-1,i}^C (H_{j,i}^C - H_{j-1,i}^C) + V_{CSTR} \sum_r R_{C,j}^r \Delta H_{C,j}^r = -q_j \quad (2.53)$$

A equação resultante do balanço de energia, para a sequência de ureia, é dada por:

$$\sum_{i=1}^8 F_{j-1,i}^U (H_{j,i}^U - H_{j-1,i}^U) + V_{reator} \sum_r R_{U,j}^r \Delta H_{U,j}^r = q_j \quad (2.54)$$

Os sobrescritos C e U se referem às sequências de carbamato e ureia, respectivamente; q_j é o calor trocado entre os respectivos CSTR's das sequências; $R_{C,j}^r$ é a taxa da reação na sequência de carbamato; $\Delta H_{C,j}^r$ é a entalpia de reação da sequência de carbamato; $R_{U,j}^r$ é a taxa da reação na sequência de ureia; $\Delta H_{U,j}^r$ é a entalpia de reação da sequência de ureia.

Isla e Irazoqui (1993) desenvolveram uma metodologia para estimar as entalpias das espécies do sistema de síntese de ureia sem ser necessário conhecer a capacidade térmica das espécies.

As entalpias parciais, da amônia e da água foram estimadas da seguinte forma:

$$\bar{H}_i(T, x) = H_i^0 - RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T}, \quad i = 1, 3 \quad (2.55)$$

$$H_i^0 = H_i^*(T) - RT^2 \frac{\partial(\ln f_i^0)}{\partial T} \quad i = 1, 3 \quad (2.56)$$

Para a entalpia do dióxido de carbono e da ureia, a solução diluída em água pura foi escolhida por Isla e Irazoqui (1993) como referência. A expressão correspondente para a entalpia parcial molar do dióxido de carbono e da ureia é dada por:

$$\bar{H}_i(T, x) = \bar{H}_i^0 - RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_i^0)}{\partial T}, \quad i = 2, 7 \quad (2.57)$$

Para o dióxido de carbono, $\bar{H}_i^0$ é dado por:

$$\bar{H}_i^0 = H_i^*(T) - RT^2 \frac{\partial(\ln H_2)}{\partial T}, \quad i = 2 \quad (2.58)$$

Para a ureia, $\bar{H}_i^0$ é dado por:

$$\bar{H}_7^0(T) = H_3^0(T) + 2H_1^0(T) + \bar{H}_2^0(T) + RT^2 \frac{\partial(\ln K_{II})}{\partial T} \quad i = 7 \quad (2.59)$$

Sendo γ_i o coeficiente de atividade; f_i^0 a fugacidade da espécie no estado padrão; R a constante dos gases; T a temperatura absoluta; H_i^0 a entalpia molar da espécie i como líquido puro hipotético na pressão zero e temperatura do sistema; H_i^* a entalpia molar da espécie i como gás puro hipotético na pressão zero e temperatura do sistema; H_2 a constante de Henry

do dióxido de carbono dissolvido na água e K_{II} a constante de equilíbrio da reação de formação da ureia.

Como ânions e cátions não são espécies independentes, segundo Isla e Irazoqui (1993) é mais conveniente escrever a equação de entalpia para o par de eletrólitos dissociado em vez de escrever para uma única espécie iônica.

- Entalpia das espécies iônicas: amônio e carbonato:

$$\bar{H}_{4,5}(T, x) = \bar{H}_{4,5}^0(T) - RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_4^0)}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_5^0)}{\partial T} \quad (2.60)$$

Sendo:

$$\bar{H}_{4,5}^0(T) = H_1^0(T) + \bar{H}_2^0(T) + H_3^0(T) + RT^2 \frac{\partial(\ln K_{III})}{\partial T} \quad (2.61)$$

K_{III} é a constante de equilíbrio da reação de hidrólise dos reagentes.

- Entalpia das espécies iônicas: amônio e carbamato:

$$\bar{H}_{4,6}(T, x) = \bar{H}_{4,6}^0(T) - RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_4^0)}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_6^0)}{\partial T} \quad (2.62)$$

Sendo:

$$\bar{H}_{4,6}^0(T) = 2H_1^0(T) + \bar{H}_2^0(T) + RT^2 \frac{\partial(\ln K_I)}{\partial T} \quad (2.63)$$

K_I é a constante de equilíbrio da reação de formação de carbamato.

Finalmente, tem-se a entalpia da mistura, expressa como:

$$H(T, x) = \sum_j x_j \bar{H}_j(T, x) \quad (2.64)$$

Dente et al. (1988) e Zhang et al. (2005) desenvolveram modelos para a malha de síntese de ureia, porém não apresentam a equação do balanço de energia.

Dente et al. (1992) propuseram um modelo para o reator bifásico de ureia, em que se utiliza uma correlação empírica para a estimativa da entalpia em excesso da mistura líquida. No caso da fase gasosa, os autores informam que a entalpia foi estimada utilizando-se a equação de Soave-Redlich-Kwong.

2.6.2 BALANÇO DE MASSA NO REATOR

Hamidipour et al. (2005) apresentaram as seguintes equações para o balanço molar das espécies, em regime transiente:

- Balanço molar para o dióxido de carbono:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{CO}_2}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{CO}_2} - F_{0,\text{CO}_2} - r_{\text{CO}_2} V_{\text{reator}} \quad (2.65)$$

- Balanço molar para a amônia:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{NH}_3}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{NH}_3} - F_{0,\text{NH}_3} - 2r_{\text{CO}_2} V_{\text{reator}} + 0,5r_{\text{ureia}} V_{\text{reator}} \quad (2.66)$$

- Balanço molar para o carbamato de amônio:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{carb}}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{carb}} - F_{0,\text{carb}} + r_{\text{CO}_2} V_{\text{reator}} - r_{\text{carb}} V_{\text{reator}} \quad (2.67)$$

- Balanço molar para a ureia:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{ureia}}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{ureia}} - F_{0,\text{ureia}} + r_{\text{carb}} V_{\text{reator}} - r_{\text{ureia}} V_{\text{reator}} \quad (2.68)$$

- Balanço molar para a água:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{H}_2\text{O}}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{H}_2\text{O}} - F_{0,\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{carb}} V_{\text{reator}} \quad (2.69)$$

- Balanço molar para o biureto:

$$V_{\text{reator}} \frac{d}{dt} \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \frac{F_{0,\text{biureto}}}{F_0} \right) = F_{\text{I},\text{biureto}} - F_{0,\text{biureto}} + 0,5r_{\text{ureia}} V_{\text{reator}} \quad (2.70)$$

$F_{\text{I},i}$ é a vazão molar de entrada da espécie i ; e $F_{0,i}$ é a vazão molar de saída da espécie i ; $\bar{\rho}$ é a massa específica da mistura e $\bar{M}$ é a massa molar da mistura.

O esquema de célula apresentado na Figura 9 foi considerado por Zhang et al. (2005) para desenvolver o balanço molar, em cada estágio da coluna reacional.

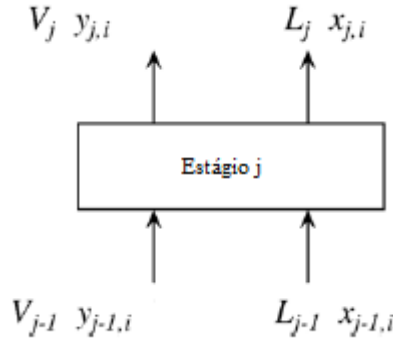


Figura 9: Representação feita por Zhang et al. (2005) do estágio j do reator de ureia.

A seguinte equação foi apresentada por Zhang et al. (2005):

$$V_j y_{j,i} + L_j x_{j,i} = V_{j-1} y_{j-1,i} + L_{j-1} x_{j-1,i} + V_{reator} \vartheta_i r_{r,i} \quad (2.71)$$

Com i indicando a espécie química, j o estágio de equilíbrio; $x_{j,i}$ e $y_{j,i}$ as frações molares das fases líquida e gasosa, respectivamente; $L_{i,j}$ a vazão molar da espécie i no estágio j na fase líquida; $V_{i,j}$ a vazão molar da espécie i no estágio j na fase gasosa; $r_{r,i}$ a taxa de reação da espécie i na reação r e ϑ_i o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação r.

Irazoqui e Isla et al. (1993) apresentaram a equação do balanço molar para os CSTR's da sequência de carbamato e de ureia, ilustrados na Figura 8, da seguinte forma:

$$\varepsilon_{C,j}^r - \varepsilon_{C,j-1}^r = \frac{V_{CSTR} R_{C,j}^r}{F_1^C} \quad (2.72)$$

$$\varepsilon_{U,j}^r - \varepsilon_{U,j+1}^r = \frac{V_{CSTR} R_{U,j}^r}{F_1^U + F_2^U} \quad (2.73)$$

$\varepsilon_{C,j}^r$ e $\varepsilon_{U,j}^r$ são as extensões das reações que ocorrem na sequência de carbamato e ureia, respectivamente; F_1^C e F_2^U são as vazões molares da amônia alimentada no topo e no fundo da coluna, respectivamente.

Dente et al. (1988) indicaram o balanço molar para os componentes elementares: carbono, nitrogênio e oxigênio, conforme mostrado a seguir:

- Balanço para o carbono:

$$m_{\text{CO}_2}^0 + m_{\text{ureia}}^0 = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{ureia}} + m_{\text{HCO}_3} \quad (2.74)$$

- Balanço para o nitrogênio:

$$m_{\text{NH}_3}^0 + 2m_{\text{ureia}}^0 = m_{\text{NH}_4^+} + m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + 2m_{\text{ureia}} + m_{\text{NH}_3} \quad (2.75)$$

- Balanço para o oxigênio:

$$2m_{\text{CO}_2}^0 + m_{\text{ureia}}^0 + m_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 3m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{ureia}} + m_{\text{HCO}_3} + 2m_{\text{NH}_2\text{COO}^-} + m_{\text{ureia}} + m_{\text{H}_2\text{O}} + 2m_{\text{CO}_2} \quad (2.76)$$

Sendo m_i^0 e m_i as concentrações inicial e final do componente i.

2.7 CONSIDERAÇÕES PARA O PRESENTE TRABALHO

Com exceção do trabalho de Hamidipour et al. (2005), todos os trabalhos disponíveis na literatura deixam de contemplar o componente biureto no sistema químico de síntese de ureia.

Apesar de Hamidipour et al. (2005) considerarem a presença do biureto, a descrição termodinâmica feita não é tão rigorosa, uma vez que não se leva em conta a influência das espécies iônicas na estimativa do coeficiente de atividade dos componentes do sistema.

Neste trabalho de dissertação, considera-se a presença do componente biureto no sistema reacional, e, além disso, leva-se em conta também a influência das espécies iônicas nos coeficientes de atividade das espécies.

O modelo termodinâmico utilizado para estimar os coeficientes de atividade foi aquele descrito por Isla e Irazoqui et. al. (1993), o qual é baseado no estudo feito por Sander et al. (1986) e Bernadis et al. (1989). Conforme já mencionado, este modelo termodinâmico, UNIQUAC estendido a eletrólitos, requer o conhecimento dos seguintes parâmetros para todas as espécies: a_{ij} , q_i e r_i .

O sistema químico estudado por Sander et al. (1986) e Bernadis et al. (1989) não contempla o componente biureto.

Os parâmetros r_i e q_i para o componente biureto não têm sido apresentados na literatura. No entanto, o método UNIFAC é usado para fazer a estimativa destes parâmetros. O método UNIFAC consiste em dividir a molécula em subgrupos, denominados unidades estruturais, que compõem a molécula. Os parâmetros inerentes aos subgrupos que compõem a molécula de biureto são indicados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros dos subgrupos da molécula de biureto.

Subgrupo	Q_k	R_k
CONH ₂	1,3360	1,4661
NH ₂ CONH	1,7320	1,9987

Fonte: Kang et al (2002).

Os parâmetros r_i e q_i para a molécula do biureto foram estimados pelas seguintes relações:

$$r_i = \sum_k k R_k \quad (2.77)$$

$$q_i = \sum_k k Q_k \quad (2.78)$$

Com k representando a quantidade de subgrupos presentes na molécula.

Através de um cálculo simples, chega-se aos seguintes valores para os parâmetros do biureto: $r_i = 3,4648$ e $q_i = 3,068$.

O parâmetro de interação binária do biureto com as demais espécies do sistema não pode ser estimado. Tal parâmetro só pode ser obtido experimentalmente.

Conforme já mencionado, a literatura técnica que usa a equação UNIQUAC como modelo termodinâmico não contempla a espécie biureto.

Neste trabalho adotou-se seguinte simplificação: o parâmetro de interação binária do biureto é semelhante ao da molécula de ureia. Isto não significa dizer que a ureia e o biureto irão apresentar, necessariamente, o mesmo desvio da idealidade; uma vez que, os outros dois parâmetros, q_i e r_i , destas duas espécies são distintos.

A estrutura termodinâmica, desenvolvida por Isla e Irazoqui et. al. (1993) para estimativa de entalpia parcial dos componentes da mistura, não contempla a espécie biureto. Neste trabalho de dissertação faz-se uma analogia com esta metodologia para estimar a entalpia parcial deste componente presente na mistura reacional.

3. FORMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

3.1 METODOLOGIA

O trabalho aqui proposto, de desenvolvimento de um modelo matemático para representar um reator de síntese de ureia, é de cunho teórico e computacional.

A modelagem do reator de síntese de ureia foi feita aplicando-se os princípios de conservação de massa e de energia ao sistema, juntamente com as leis físico-químicas pertinentes. O balanço de quantidade de movimento não foi levado em conta, pois o efeito de gradientes de pressão, na maioria dos reatores químicos, pode ser desconsiderado frente aos efeitos mássicos e térmicos do processo.

O sistema químico considerado no processo de síntese de ureia envolve três reações na fase líquida, a saber: a reação de formação de carbamato, a reação de formação de ureia a partir da desidratação do carbamato e a reação de formação de biureto a partir de ureia.

O modelo matemático, considerando-se regime transiente, constitui um sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares. Tal sistema foi resolvido usando o método numérico de *Runge-Kutta de quarta ordem*, o qual foi implementado na linguagem de programação *Matlab*. O programa desenvolvido permite estudar perfis de temperatura e concentração. Este estudo é feito através de várias simulações de diferentes situações, alterando-se apenas as variáveis de entrada, tais como temperatura e as seguintes razões molares: razão entre amônia e dióxido de carbono e a razão entre água e dióxido de carbono.

O modelo matemático, considerando-se regime estacionário, envolve um sistema de equações não lineares, o qual foi resolvido utilizando-se a função *fsolve* do *Matlab*.

3.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

Conforme já mencionado na Seção 2.2.1, o reator de ureia é uma coluna cilíndrica, podendo ser constituída ou não de pratos. Todos os trabalhos desenvolvidos no âmbito da modelagem de tal equipamento utilizam uma abordagem via modelo de células de mistura perfeita. Isto é, a coluna de reação é representada por uma série de estágios, com cada estágio correspondendo a um CSTR. No caso de colunas constituídas por pratos, cada prato pode ser

representado como um CSTR. Neste trabalho de dissertação utiliza-se também a abordagem de série de células de mistura perfeita, conforme descrito na literatura técnica, para representar a coluna de reação.

O reator de ureia modelado neste trabalho é semelhante ao reator apresentado por Irazoqui e Isla (1993), ilustrado na Figura 8; e ao reator apresentado por Toyo Engineering Corporation (2013), ilustrado na Figura 4, com relação às fases envolvidas.

Os balanços de massa e energia são formulados levando-se em conta a série de CSTR's que representa a coluna reacional, conforme ilustrado na Figura 10. A seguir são apresentados os balanços, molar e de energia, no estágio j , com base no esquema representado na Figura 10.

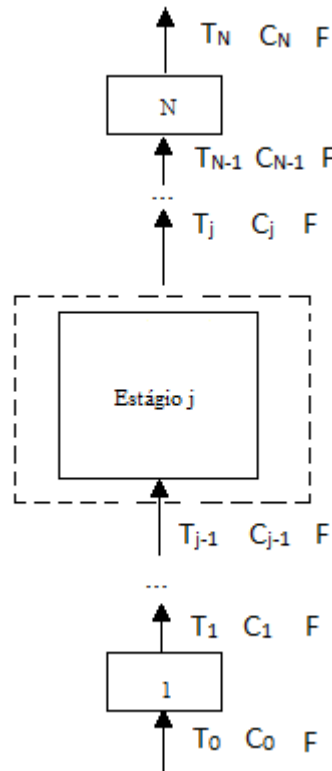


Figura 10: Esquema da série de CSTR's. Adaptado de Zhang et al. (2005).

As variáveis exibidas na Figura 10 representam: temperatura (T), concentração molar (C) e vazão volumétrica (F).

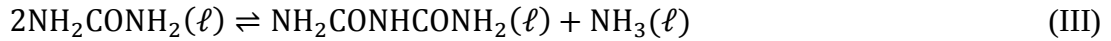
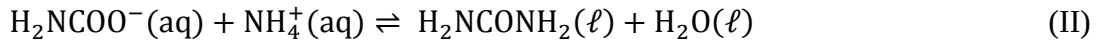
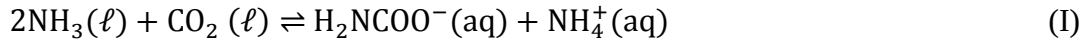
3.2.1 EQUAÇÕES DO BALANÇO MOLAR

Semanticamente, a equação geral do balanço molar, em regime transiente, para cada estágio de mistura perfeita pode ser enunciada da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de mols} \\ \text{da espécie i} \\ \text{acumulada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de mols} \\ \text{da espécie i} \\ \text{que entra no estágio j} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de mols} \\ \text{da espécie i} \\ \text{que sai do estágio j} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de mols} \\ \text{da espécie i} \\ \text{gerada} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de mols} \\ \text{da espécie i} \\ \text{consumida} \end{array} \right\}$$

Matematicamente, as equações do balanço molar para cada espécie envolvida no sistema reacional são descritas a seguir.

Neste trabalho, os balanços, molar e térmico, foram efetuados considerando a ocorrência das seguintes reações químicas:



A Tabela 9 exhibe as espécies do sistema químico em estudo e o seu respectivo número de representação.

Tabela 9: Espécies químicas presentes no sistema de síntese de ureia.

Espécie	Fórmula molecular	Número de representação
Água	H ₂ O	(1)
Amônia	NH ₃	(2)
Dióxido de carbono	CO ₂	(3)
Amônio	NH ₄ ⁺	(4)
Carbamato	H ₂ NCOO ⁻	(5)
Ureia	NH ₂ CONH ₂	(6)
Biureto	NH ₂ CONHCONH ₂	(7)

Balanço molar para a água:

$$V_R \frac{dC_1}{dt} = L_{1,j} - L_{1,j+1} + V_R(-r_{II}) \quad (3.1)$$

Balanço molar para a amônia:

$$V_R \frac{dC_2}{dt} = L_{2,j} - L_{2,j+1} - 2V_R(-r_I) + V_R(-r_{III}) \quad (3.2)$$

Balanço molar para o dióxido de carbono:

$$V_R \frac{dC_3}{dt} = L_{3,j} - L_{3,j+1} - V_R(-r_I) \quad (3.3)$$

Balanço molar para o íon amônio:

$$V_R \frac{dC_4}{dt} = L_{4,j} - L_{4,j+1} + V_R(-r_I) - V_R(-r_{II}) \quad (3.4)$$

Balanço molar para o íon carbamato:

$$V_R \frac{dC_5}{dt} = L_{5,j} - L_{5,j+1} + V_R(-r_I) - V_R(-r_{II}) \quad (3.5)$$

Balanço molar para a ureia:

$$V_R \frac{dC_6}{dt} = L_{6,j} - L_{6,j+1} + V_R(-r_{II}) - V_R(-r_{III}) \quad (3.6)$$

Balanço molar para o biureto:

$$V_R \frac{dC_7}{dt} = L_{7,j} - L_{7,j+1} + V_R(-r_{III}) \quad (3.7)$$

Sendo V_R o volume de cada estágio; r a taxa de reação (os sobrescritos de r : I, II, III se referem à taxa da respectiva reação); $L_{i,j}$ a vazão molar; C_i a concentração molar da espécie e t o tempo.

A taxa da reação instantânea, $(-r_I)$, não é apresentada na literatura. Neste trabalho, considerou-se uma taxa de reação elementar com uma constante cinética relativamente elevada, de modo a simular uma reação instantânea. Esta equação é dada como:

$$(-r_I) = 1,0 \times 10^{-4} C_3 C_2^2 \quad (3.8)$$

A taxa de reação proposta por Claudel et al. (1986), para a reação II, foi utilizada neste trabalho. Esta equação em termos das concentrações das espécies tem a seguinte forma:

$$(-r_{II}) = k_{II} C_4 \left(1 + \frac{C_{10}}{C_{40}} - \frac{C_4}{C_{40}} \right) \quad (3.9)$$

Sendo k_{II} dada na forma da lei de Arrhenius, pela expressão:

$$k_{II} = 1,9 \times 10^5 \exp \left(-\frac{4,2 \times 10^4}{8,314T} \right) \quad (3.10)$$

A taxa de reação proposta por Shen et al. (1959), para a reação III, foi utilizada neste trabalho. Esta equação em termos das concentrações das espécies tem a seguinte forma:

$$(-r_{III}) = k_{III} (C_{60} - C_6)^2 \quad (3.11)$$

A constante de reação é expressa na forma da lei de Arrhenius:

$$k_{III} = 2,1 \times 10^7 \exp \left(-\frac{8,5 \times 10^4}{8,314T} \right) \quad (3.12)$$

A variável C_{i0} , que aparece nas Equações (3.9) e (3.11), é a concentração de alimentação das referidas espécies.

3.2.2 EQUAÇÃO DO BALANÇO DE ENERGIA

Considerando-se regime transiente, e que cada célula de mistura perfeita opera adiabaticamente, a seguinte equação do balanço de energia pode ser aplicada para cada estágio de mistura perfeita:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de energia} \\ \text{que acumula} \\ \text{no estágio} \\ j \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de energia} \\ \text{que entra} \\ \text{no estágio} \\ j \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de energia} \\ \text{que sai} \\ \text{do estágio} \\ j \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de energia} \\ \text{gerada} \\ \text{no estágio} \\ j \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa} \\ \text{de energia} \\ \text{consumida} \\ \text{no estágio} \\ j \end{array} \right\}$$

Matematicamente, para o sistema de reação descrito anteriormente, tem-se:

$$\frac{d(\Delta H_j)}{dt} = [\Delta H_{j-1} - \Delta H_j] + V_r \Delta H_I r^I - V_r \Delta H_{II} r^{II} - V_r \Delta H_{III} r^{III} \quad (3.13)$$

Sendo ΔH_j a variação de entalpia da corrente que deixa o estágio j , ΔH_{j-1} a variação da entalpia da corrente que entra no estágio j e ΔH_r a variação de entalpia da reação “r”.

A variação de entalpia da mistura reacional foi calculada utilizando a metodologia termodinâmica apresentada por Isla e Irazoqui (1993). Como o sistema químico estudado por Isla e Irazoqui (1993) não contempla o biureto, fez-se uma analogia com esta metodologia para estimar a variação de entalpia incluindo o componente biureto.

As entalpias parciais para as espécies químicas apresentadas na Tabela 9 são descritas, detalhadamente, a seguir:

As variações de entalpias da amônia e da água são dadas por:

$$\Delta \bar{H}_i = \Delta H_i^{\text{hip}} - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right], \quad i = 1, 2 \quad (3.14)$$

Sendo

$$\Delta H_i^{\text{hip}} = \Delta H_i^{\text{Gi}} - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln f_i^0)}{\partial T} \right] \quad (3.15)$$

A variação de entalpia molar do dióxido de carbono é dada por:

$$\Delta \bar{H}_3 = \Delta H_3^{\text{hip}} - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_3)}{\partial T} \right], \quad (3.16)$$

Sendo

$$\Delta H_3^{\text{hip}} = \Delta H_3^{\text{Gi}} - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln H_3)}{\partial T} \right] \quad (3.17)$$

Nas equações acima, ΔH_i^{Gi} é a variação de entalpia da espécie i como gás puro em um estado hipotético; ΔH_i^{hip} é a variação de entalpia da espécie como líquido puro em um estado hipotético e $\Delta \bar{H}_i$ é a variação de entalpia parcial molar da espécie nas condições do sistema.

Das equações dadas, tem-se que para estimar $\Delta \bar{H}_i$ deve-se conhecer os seguintes termos: $\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T}$, $\frac{\partial(\ln f_i^0)}{\partial T}$, $\frac{\partial(\ln H_3)}{\partial T}$ e ΔH_i^{Gi} . A seguir, será mostrado todo o desenvolvimento para a obtenção de tais termos.

Conforme descrito na Seção 2.3.3, os coeficientes de atividade das espécies, γ_i , são estimados pela seguinte relação:

$$\ln \gamma_i(T, x) = \ln \gamma_i^{\text{C}}(x) + \ln \gamma_i^{\text{R}}(T, x) + \ln \gamma_i^{\text{DH}}(T, x) \quad (3.18)$$

- Termo combinatorial:

$$\ln \gamma_i^C(x) = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z q_i}{2} \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j l_j \quad (3.19)$$

- Termo Residual

$$\ln \gamma_i^R(T, x) = -q_i \left\{ \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}(T) \right) - 1 + \sum_j \left[\frac{\theta_j \tau_{ij}(T)}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}(T)} \right] \right\} \quad (3.20)$$

Com,

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (3.21)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{a_{ji}}{T} \right) \quad (3.22)$$

$$\tau_{kj} = \exp \left(- \frac{a_{kj}}{T} \right) \quad (3.23)$$

Para

$$i = j = k = 1, 2 \dots 7$$

- Termo de Debye-Hückel para espécies moleculares:

$$\ln \gamma_i^{DH}(T, x) = \frac{2M_i}{b^3} \left[1 + bI^{0,5} - \frac{1}{(1+bI^{0,5})} - 2 \ln(1 + bI^{0,5}) \right] A(T) \quad (3.24)$$

- Termo de Debye-Hückel para espécies iônicas:

$$\ln \gamma_i^{DH}(T, x) = - \frac{z_i^2 I^{0,5}}{(1+bI^{0,5})} A \quad (3.25)$$

$$A = 1,131 + 1,335 \times 10^{-3} (T - 273) + 1,164 \times 10^{-5} (T - 273)^2 \quad (3.26)$$

A derivada parcial do coeficiente de atividade com relação à temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i(T, x))}{\partial T} = \frac{\partial(\ln \gamma_i^C(x))}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_i^R(T, x))}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_i^{DH}(T, x))}{\partial T} \quad (3.27)$$

Com,

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i^C(T, x))}{\partial T} = 0 \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i^R(T, x))}{\partial T} = -q_i \left\{ \frac{\sum_j \left(\frac{\theta_j a_{ji} \tau_{ji}(T)}{T^2} \right)}{\sum_j (\theta_j \tau_{ji}(T))} + \sum_j \left[\frac{\frac{\theta_j a_{ij} \tau_{ij}(T)}{T^2} \sum_k (\theta_k \tau_{kj}(T)) - \theta_j \tau_{ij}(T) \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}(T)}{T^2} \right)}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}(T)) \right]^2} \right] \right\} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i^{DH}(T, x))}{\partial T} = \frac{2M_i}{b^3} \left[1 + bI^{0,5} - \frac{1}{(1+bI^{0,5})} - 2 \ln(1 + bI^{0,5}) \right] \frac{dA}{dT} \quad (3.30)$$

Sendo

$$\frac{dA}{dT} = (1,335 \times 10^{-3} T + 1,164 \times 10^{-5} (T - 273)) \quad (3.31)$$

A fugacidade padrão para a amônia e a constante de Henry para o dióxido de carbono em função da temperatura foram consideradas por Isla e Irazoqui (1993), sendo dadas pelas relações:

$$\ln f_2^0 = \frac{-2514,1}{T} + 0,28417 \ln T - 0,0025795 T + 14,6460 \quad (3.32)$$

$$\ln H_3 = -\frac{2656}{T} - 0,3505 \ln T - 0,0063216 T + 18,1575 - 1,12 \exp \left(-\frac{2623,7}{T} \right) \quad (3.33)$$

A pressão de saturação da água, expressa pela equação de Antoine, foi utilizada como fugacidade padrão da água (com os parâmetros dados por Smith et al. (2007)):

$$\ln f_1^0 = 16,2620 - \frac{3799,89}{T-46,80} \quad (3.34)$$

As derivadas da constante de Henry e das fugacidades padrão são:

$$\frac{\partial(\ln f_2^0)}{\partial T} = \frac{2514,1}{T^2} + \frac{0,28417}{T} - 0,0025795 \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial(\ln H_3)}{\partial T} = \frac{2656}{T^2} - \frac{0,3505}{T} - 0,0063216 - \frac{2938,544}{T^2} \exp\left(-\frac{2623,7}{T}\right) \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial(\ln f_1^0)}{\partial T} = \frac{3799,89}{(T-46,80)^2} \quad (3.37)$$

A variação de entalpia molar das espécies: água, amônia e dióxido de carbono, como gás ideal, ΔH_i^{Gi} , é estimada da seguinte forma (SMITH et al., 2007):

$$\Delta H_i^{Gi} = R \int_{T_{ref}}^T \left(\frac{C_{pi}}{R} \right) dT \quad (3.38)$$

Sendo,

$$\frac{C_{pi}}{R} = A + BT + \frac{D}{T^2} \quad (3.39)$$

Os parâmetros para a capacidade térmica da água, amônia e dióxido de carbono são dados na Tabela 10:

Tabela 10: Parâmetros de capacidade térmica.

Espécies	A	B	D
H ₂ O	3,470	1,450x10 ⁻³	0,121x10 ⁵
NH ₃	3,578	3,020x10 ⁻³	0,186x10 ⁵
CO ₂	5,457	0,450 x10 ⁻³	1,157 x10 ⁵

Fonte: SMITH et al. (2007).

No caso das espécies iônicas, carbamato e amônio, a equação de entalpia relaciona o par de eletrólitos dissociado em vez de uma única espécie iônica. A variação de entalpia do carbamato de amônio, conforme descrito por Isla e Irazoqui (1993), pode ser relacionada com as entalpias de amônia e dióxido de carbono, no estado de líquido puro hipotético, da seguinte forma:

$$\Delta \bar{H}_{4,5} = 2\Delta H_2^{\text{hip}} + \Delta H_3^{\text{hip}} + \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln K_I)}{\partial T} \right] - \Delta \left[RT^2 \left(\frac{\partial(\ln \gamma_4)}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_5)}{\partial T} \right) \right] \quad (3.40)$$

K_I , constante de equilíbrio da reação de formação de carbamato de amônio, é expressa da seguinte forma:

$$\ln K_I = \frac{9,9068 \times 10^3}{T} + 7,4296 \times 10^{-2} \ln T - 5,3985 \times 10^{-3} T - 20,2220 \quad (3.41)$$

Tem-se que a derivada de K_I em relação à temperatura é dada por:

$$\frac{\partial(\ln K_I)}{\partial T} = -\frac{9,9068 \times 10^3}{T^2} + \frac{7,4296 \times 10^{-2}}{T} - 5,3985 \times 10^{-3} \quad (3.42)$$

A variação de entalpia parcial molar da ureia é expressa em termos das entalpias da amônia, água e dióxido de carbono no estado de líquido puro hipotético.

$$\Delta \bar{H}_6 = \Delta H_1^{\text{hip}} + 2\Delta H_2^{\text{hip}} + \Delta H_3^{\text{hip}} + \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln K_{II})}{\partial T} \right] - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_6)}{\partial T} \right] \quad (3.43)$$

Sendo K_{II} , constante de equilíbrio da reação de formação de ureia, expressa da seguinte forma:

$$\ln K_{II} = -\frac{1,7352 \times 10^3}{T} - 4,7506 \times 10^{-2} \ln T + 9,3576 \times 10^{-3} T + 5,6601 \quad (3.44)$$

A derivada de K_{II} com relação à temperatura é dada por:

$$\frac{\partial(\ln K_{II})}{\partial T} = \frac{1,7352 \times 10^3}{T^2} - \frac{4,7506 \times 10^{-2}}{T} + 9,3576 \times 10^{-3} \quad (3.45)$$

Conforme destacado acima, a metodologia de Isla e Irazoqui (1993) mostra que a entalpia de algumas espécies é representada em função da entalpia de espécies mais simples.

Assim, por analogia, apresenta-se a seguir a variação de entalpia parcial molar do biureto, expressa em termos das entalpias da ureia e da amônia no estado de líquido puro hipotético.

$$\Delta \bar{H}_7 = \Delta H_2^{\text{hip}} + 2\Delta H_5^{\text{hip}} + \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln K_{III})}{\partial T} \right] - \Delta \left[RT^2 \frac{\partial(\ln \gamma_7)}{\partial T} \right] \quad (3.46)$$

Com K_{III} , constante de equilíbrio da reação de formação de biureto, expressa da seguinte forma:

$$\ln K_{III}(x_i, T) = \left(\frac{x_2 x_6}{x_5^2} \right) \left(\frac{\gamma_2(x_i, T) \gamma_6(x_i, T)}{\gamma_5^2(x_i, T)} \right) \quad (3.47)$$

A derivada de $\ln K_{III}(x_i, T)$ com relação à temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial(\ln K_{III})}{\partial T} = \frac{\partial(\ln \gamma_2)}{\partial T} - \frac{\partial(\ln \gamma_5)}{\partial T} + \frac{\partial(\ln \gamma_6)}{\partial T} \quad (3.48)$$

Finalmente, a variação de entalpia da mistura é obtida por:

$$\Delta H = \sum_i x_i \Delta \bar{H}_i \quad (3.49)$$

As entalpias de reação (ΔH_I , ΔH_{II} e ΔH_{III}) apresentadas na Equação (3.13) foram estimadas utilizando a lei de Hess, seguindo a metodologia apresentada por Smith et al. (2007).

A equação de balanço de energia juntamente com as equações de balanço molar, foram implementadas na linguagem de programação *Matlab*, para gerar módulos computacionais de simulação do sistema considerado. As listagens completas dos programas com os módulos para simulação estacionária e transiente do reator são apresentadas nos Apêndices F e G, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte do trabalho, são apresentados e discutidos os resultados dos cálculos termodinâmicos e os resultados do modelo matemático do reator, obtidos através de simulações dos módulos computacionais implementados no *Matlab*.

4.1. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

O modelo termodinâmico, necessário para o desenvolvimento do modelo matemático do reator de ureia, foi implementado computacionalmente na linguagem de programação *Matlab*. A listagem do código do programa é apresentada no Apêndice D.

Apesar do modelo matemático do reator levar em consideração apenas a fase líquida, a estrutura termodinâmica construída permite o estudo do desvio da idealidade tanto da fase líquida quanto da fase gasosa. A listagem do código desenvolvido para estimar o desvio da idealidade da fase gasosa é apresentada no Apêndice E.

A seguir, apresenta-se um estudo da influência da pressão no coeficiente de fugacidade e da temperatura no coeficiente de atividade, mantendo-se a composição constante.

O gráfico mostrado na Figura 11 representa o comportamento do coeficiente de fugacidade das duas espécies da fase gasosa, amônia e dióxido de carbono, em função da pressão. A simulação foi feita supondo uma mistura equimolar e uma temperatura de 443 K. A faixa de pressão, apresentada nos gráficos da Figura 11, corresponde à faixa de operação de um reator de ureia.

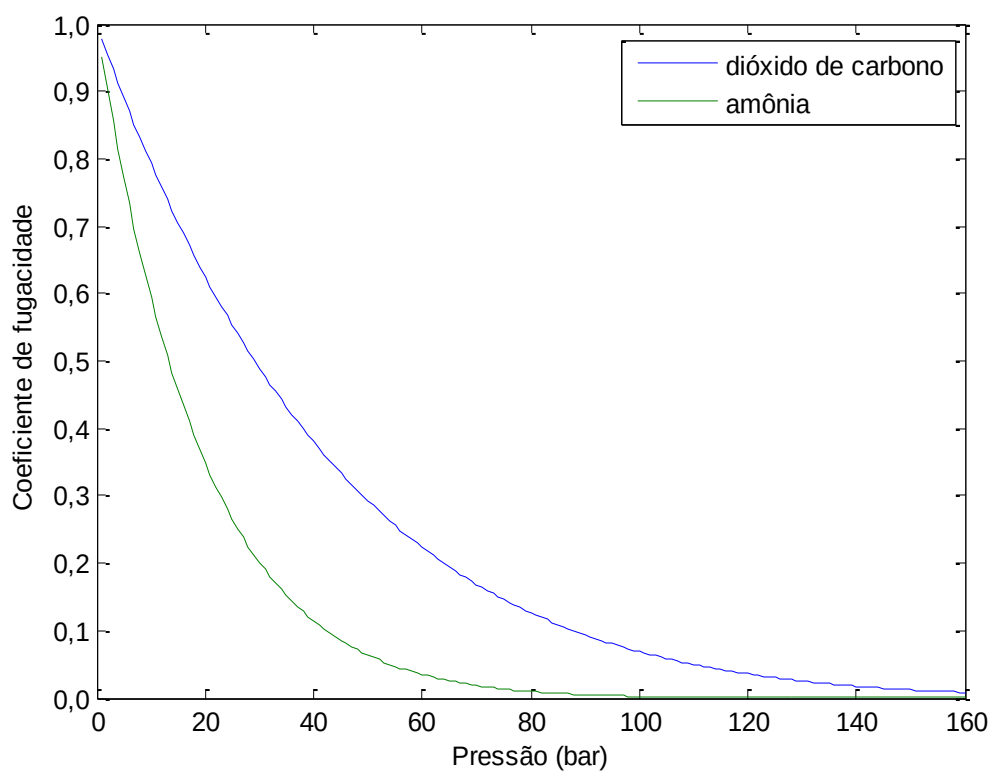


Figura 11: Coeficiente de fugacidade da amônia e do dióxido de carbono a 443 K.

Pode-se observar que para pressões baixas o coeficiente de fugacidade tende à unidade. Isto significa que em baixas pressões os gases têm comportamento de gás ideal, conforme prevê a teoria.

Com base nos gráficos da Figura 11, pode-se concluir que a amônia apresenta um maior desvio da idealidade, uma vez que o seu coeficiente de fugacidade se distancia mais da unidade, quando comparado com o do dióxido de carbono. Isto pode ser atribuído à polarizabilidade da amônia.

Nos gráficos das Figuras 12, 13 e 14 é mostrado o comportamento do coeficiente de atividade em função da temperatura para a composição indicada na Tabela 11.

Tabela 11: Fração molar dos componentes da fase líquida.

H ₂ O	NH ₃	CO ₂	NH ₄ ⁺	H ₂ NCOO ⁻	N ₂ H ₄ CO	N ₃ H ₅ C ₂ O ₂
0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1

A faixa de temperatura considerada nos gráficos das Figuras 12, 13 e 14 corresponde à faixa de operação industrial de um reator de ureia.

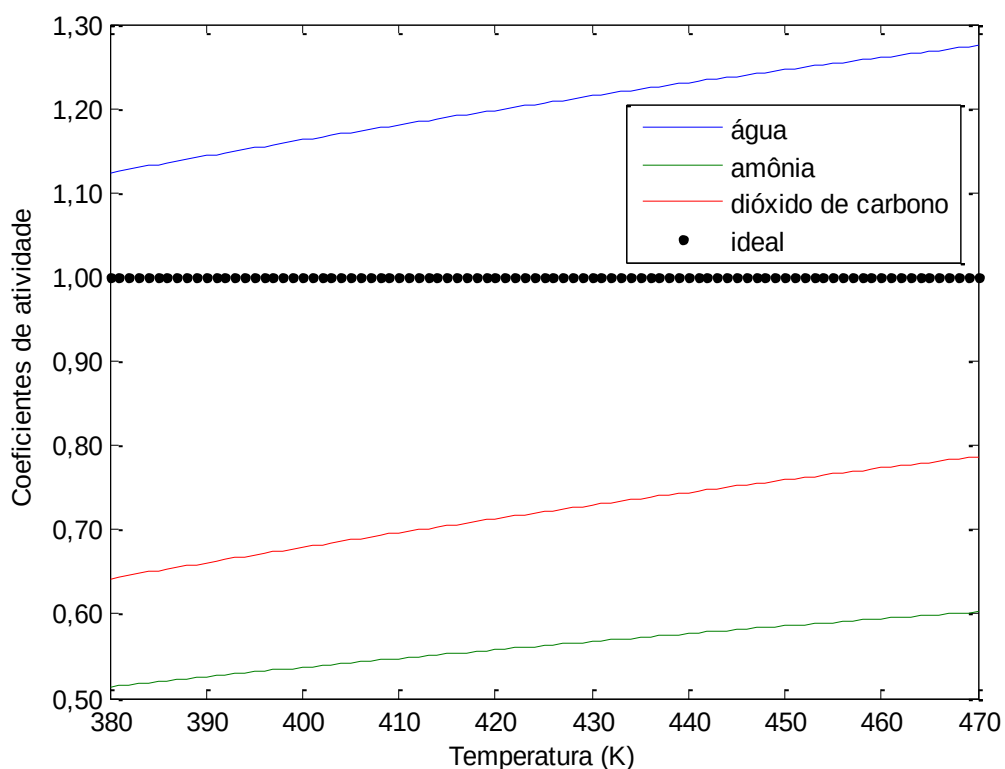


Figura 12: Coeficientes de atividade da água, amônia e dióxido de carbono a 150 bar.

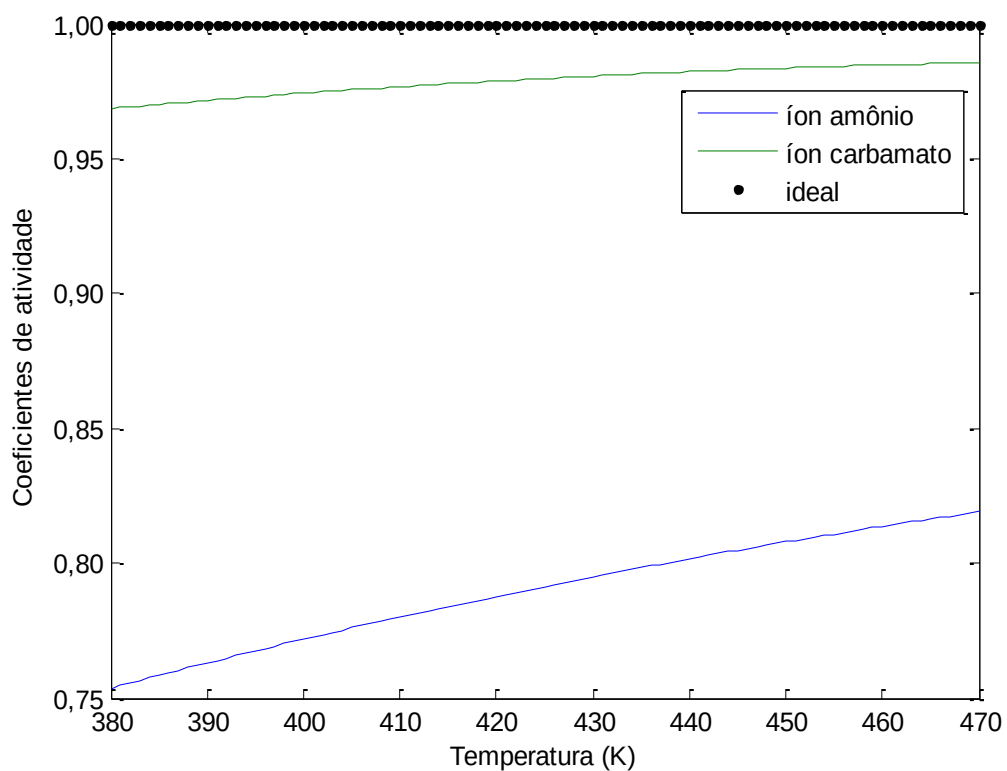


Figura 13: Coeficientes de atividade das espécies iônicas a 150 bar.

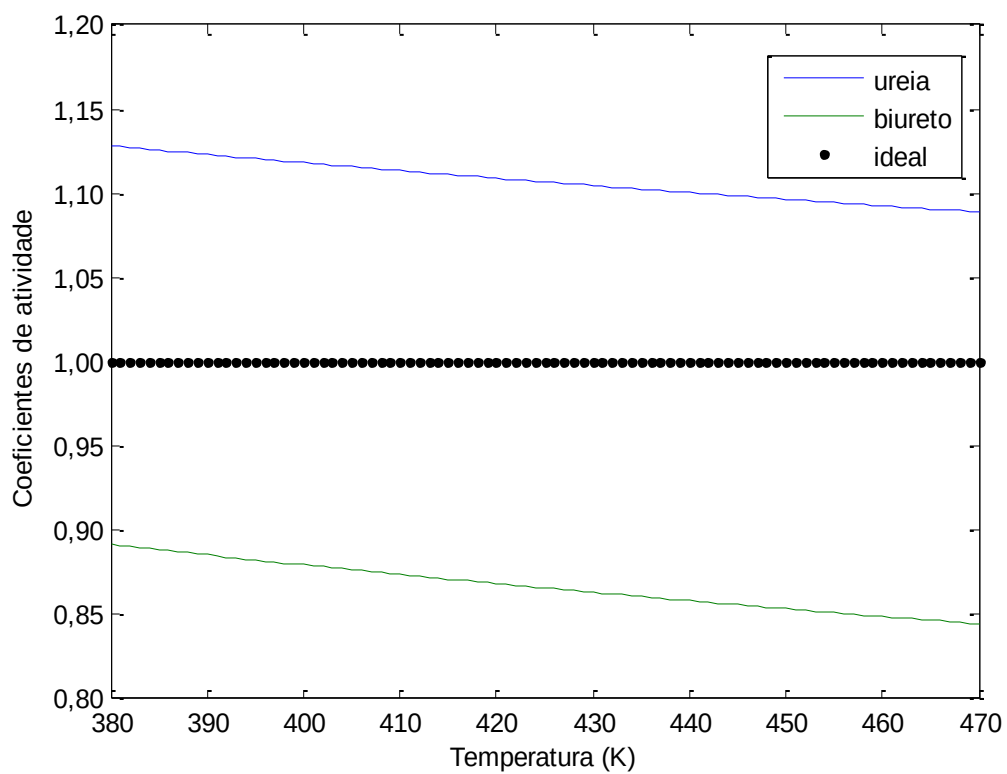


Figura 14: Coeficientes de atividade da ureia e do biureto a 150 bar.

A mistura se comportaria como ideal se cada componente contido nela apresentasse o valor unitário para o seu respectivo coeficiente de atividade. Com base nos gráficos das Figuras 12, 13 e 14, pode-se observar o quanto cada espécie se desvia da idealidade.

Foi feito um estudo de consistência dos dados termodinâmica com o intuito de validar o modelo termodinâmico utilizado para as espécies da fase líquida. A descrição detalhada deste estudo é apresentada nos Apêndices A e C.

4.2. SIMULAÇÃO DO REATOR

O modelo matemático do reator de ureia foi implementado computacionalmente na linguagem de programação *Matlab*. A listagem do código do programa é apresentada no Apêndice G.

Na Seção 4.2.1 é apresentado o estudo detalhado do número de estágios teóricos necessários para representar o reator de ureia.

Na Seção 4.2.2 é apresentado o estudo do perfil de concentração ao longo da coluna e do perfil de temperatura, analisando a sensibilidade destas variáveis, variando-se os seguintes parâmetros: temperatura de entrada, razão molar entre água e dióxido de carbono e razão molar entre amônia e dióxido de carbono.

Na Seção 4.2.3 é apresentado o estudo do comportamento dinâmico do reator frente a perturbações nas variáveis de entrada do sistema.

Na Seção 4.2.4 faz-se a comparação dos resultados obtidos a partir do modelo transiente com aqueles resultantes do modelo estacionário.

4.2.1. NÚMERO DE ESTÁGIOS TEÓRICOS

Conforme descrito por Dente et. al. (1992), o número de estágios teóricos para representar o reator de ureia varia entre 10 e 15 estágios.

Os gráficos da Figura 15 mostram que a coluna reacional pode ser bem representada por uma série constituída de dez estágios teóricos.

No entanto, os gráficos das Figuras 16 e 17 exibem uma distorção maior quando comparados aos gráficos da Figura 15. Este fato permite concluir que cada variável do modelo possui sensibilidade diferente com relação ao número de estágios utilizados para representar o reator de ureia.

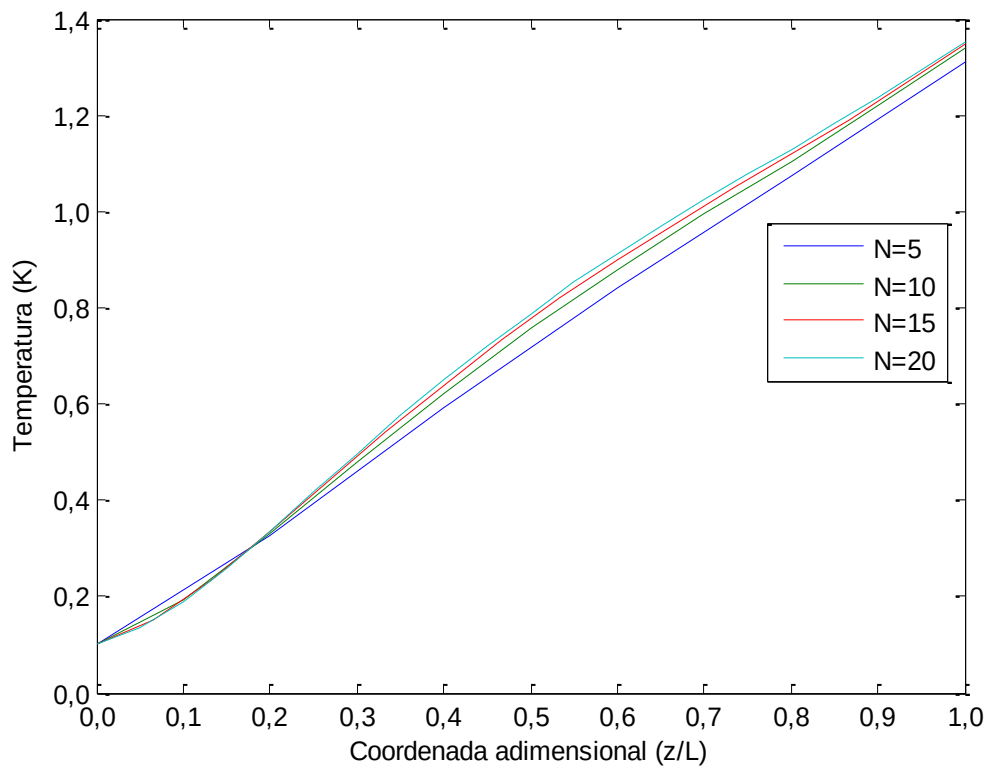


Figura 15: Influência do número de estágios teóricos na concentração de ureia.

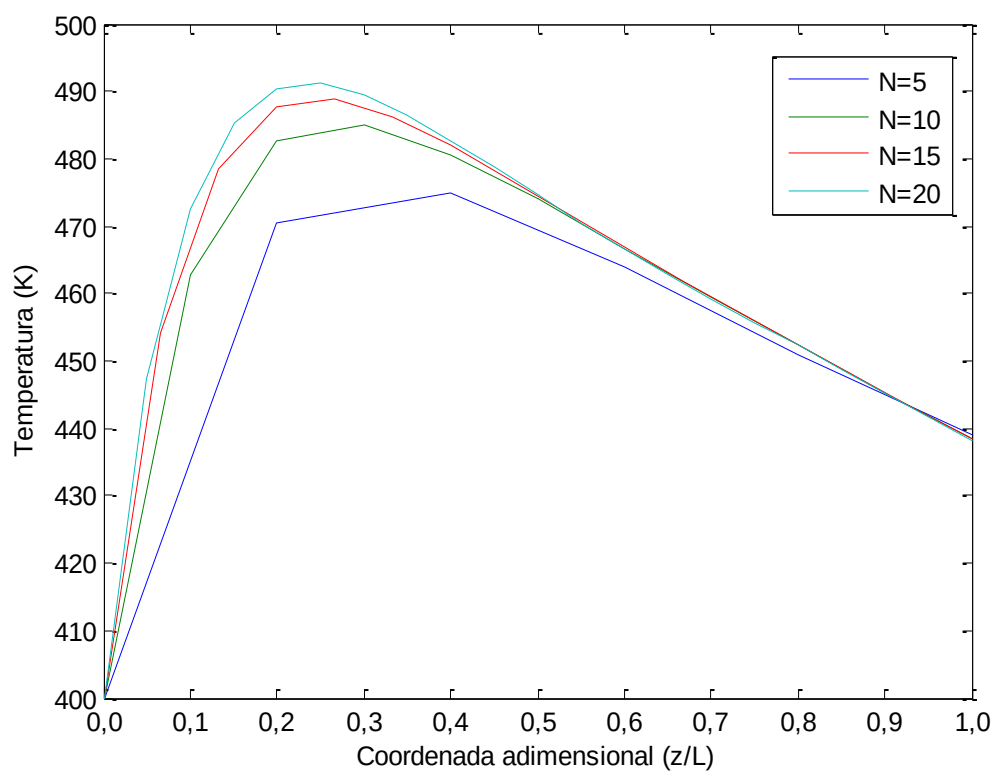


Figura 16: Influência do número de estágios teóricos na temperatura.

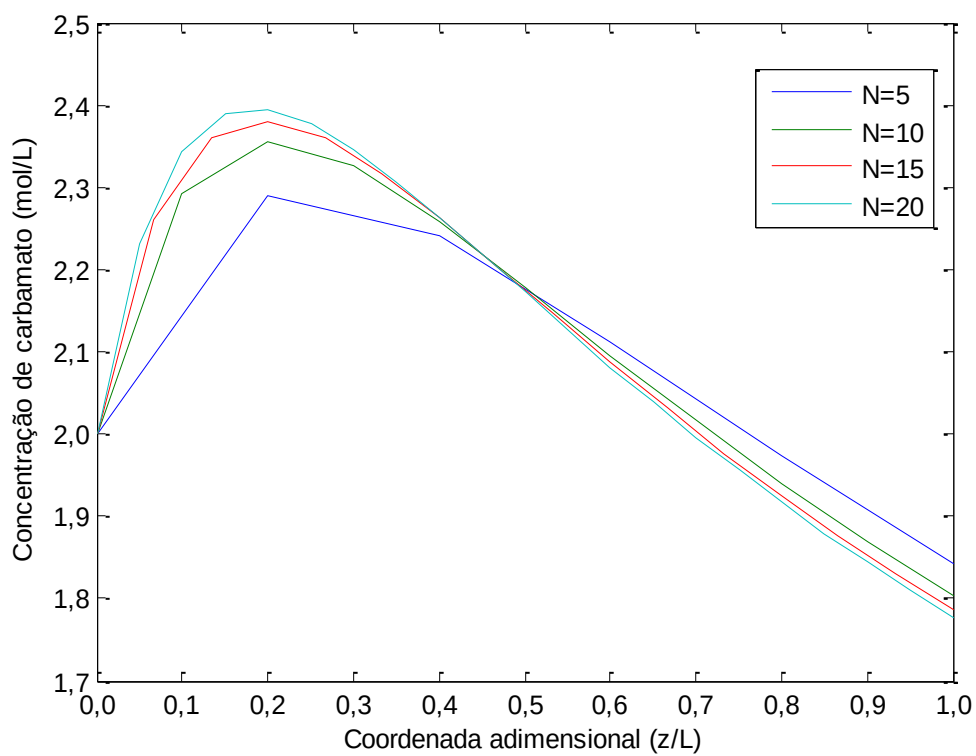


Figura 17: Influência do número de estágios teóricos na concentração de carbamato de amônio.

Conforme constatado, nos gráficos das Figuras 15, 16 e 17, as variáveis, temperatura, concentração de ureia e concentração de carbamato, apresentaram um diferente comportamento frente ao número de estágios teóricos tomados para representar o reator. Porém, deve-se ressaltar que o número de estágios necessários para representar a coluna deve convergir assintoticamente para todas as variáveis. As concentrações das demais espécies do sistema químico apresentaram um comportamento semelhante ao exibido nos gráficos da Figura 15. Tem-se que uma série de quinze estágios exibe uma representação satisfatória para o reator de ureia.

A coordenada adimensional, apresentada no eixo das abscissas das Figuras 15, 16 e 17, é a razão entre a posição na direção longitudinal do estágio de mistura perfeita e o comprimento total da coluna reacional.

4.2.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

A simulação no regime estacionário é importante para conhecer quais variáveis exercem maior influência no comportamento do reator em uma determinada condição de operação. É fundamental, também, para um posterior estudo dinâmico do reator, bem como para definir condições operacionais de desempenho ótimo.

Com o objetivo de verificar a influência dos parâmetros de operação no comportamento do reator, estes foram modificados como mostrado na Tabela 12.

Tabela 12: Variação dos parâmetros de operação.

Parâmetros	Valores para simulação		
a	0,7	0,9	1,1
b	3,00	3,50	4,00
T ₀ (K)	380	400	420

O parâmetro “a” é a razão molar entre água e dióxido de carbono, “b” é a razão molar entre amônia e dióxido de carbono e “T₀” a temperatura da corrente de entrada do reator.

Dente et al. (1992) consideraram as dimensões de um reator de ureia com capacidade para produzir 1500 toneladas de ureia. As dimensões do reator modelado neste trabalho, conforme mostrado na Tabela 13, são idênticas às descritas por Dente et al. (1992).

Tabela 13: Parâmetros de projeto do reator.

Parâmetros	Valor
D (m)	2,5
L (m)	38

4.2.2.1. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO DO REATOR

Os gráficos das Figuras 18, 19, 20, 21 e 22 mostram a influência da temperatura da corrente de entrada do reator, fixando-se a razão molar entre água e dióxido de carbono em 1,1 e a razão molar entre amônia e dióxido de carbono em 4,0.

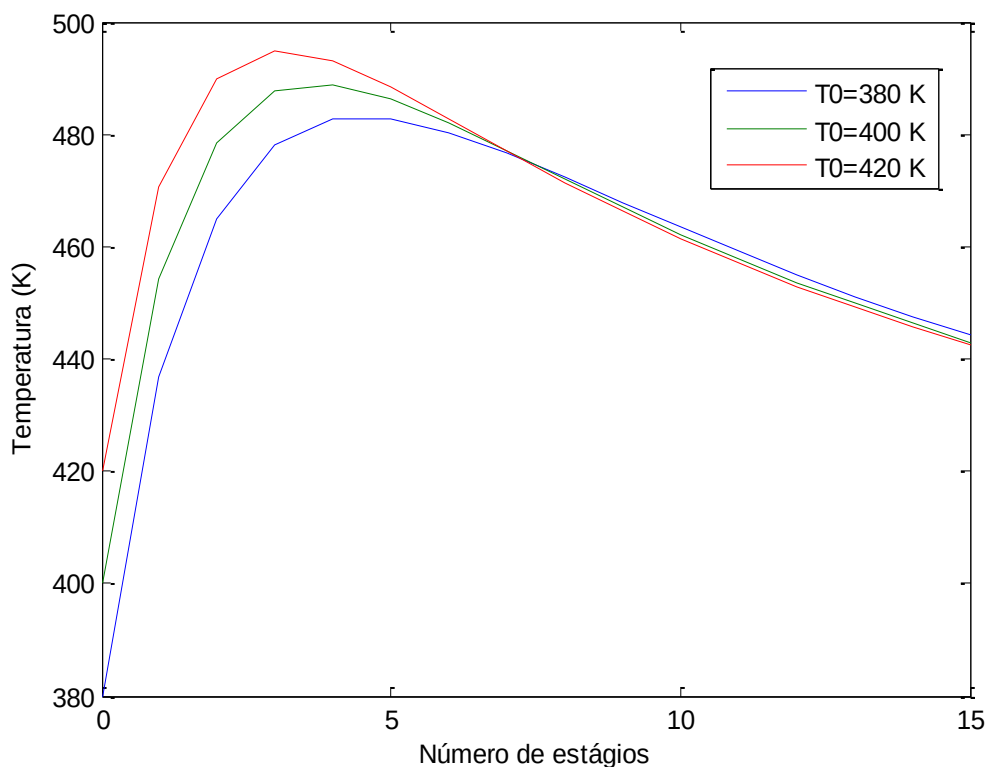


Figura 18: Influência da variável T_0 na temperatura do reator.

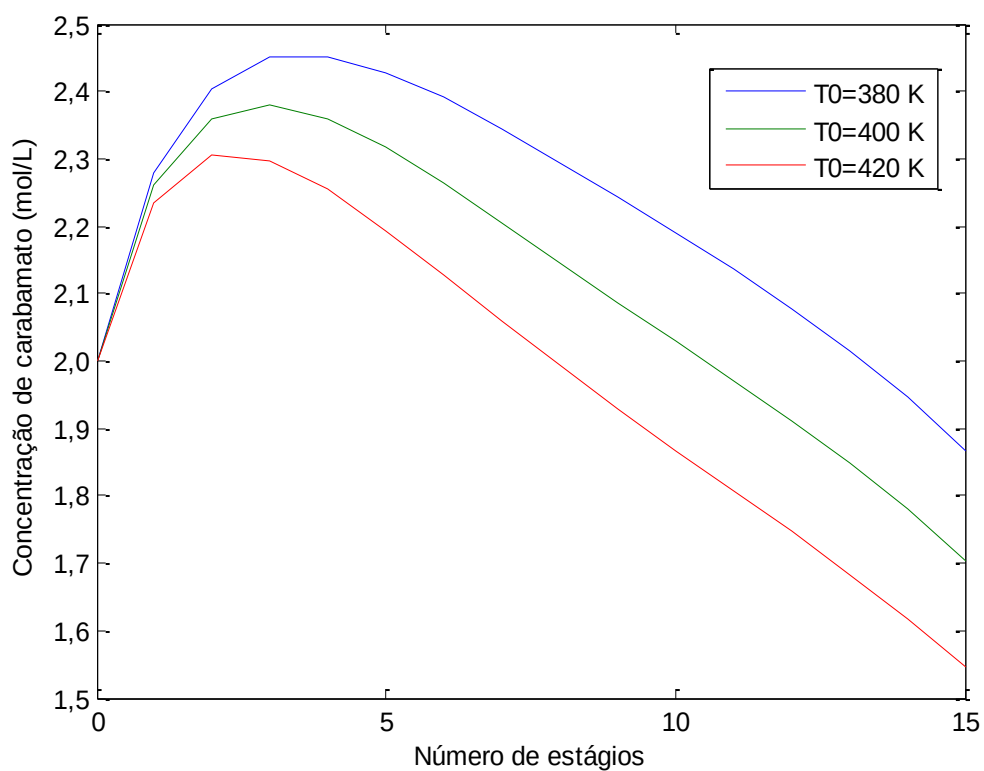


Figura 19: Influência de T_0 na concentração de carbamato de amônio.

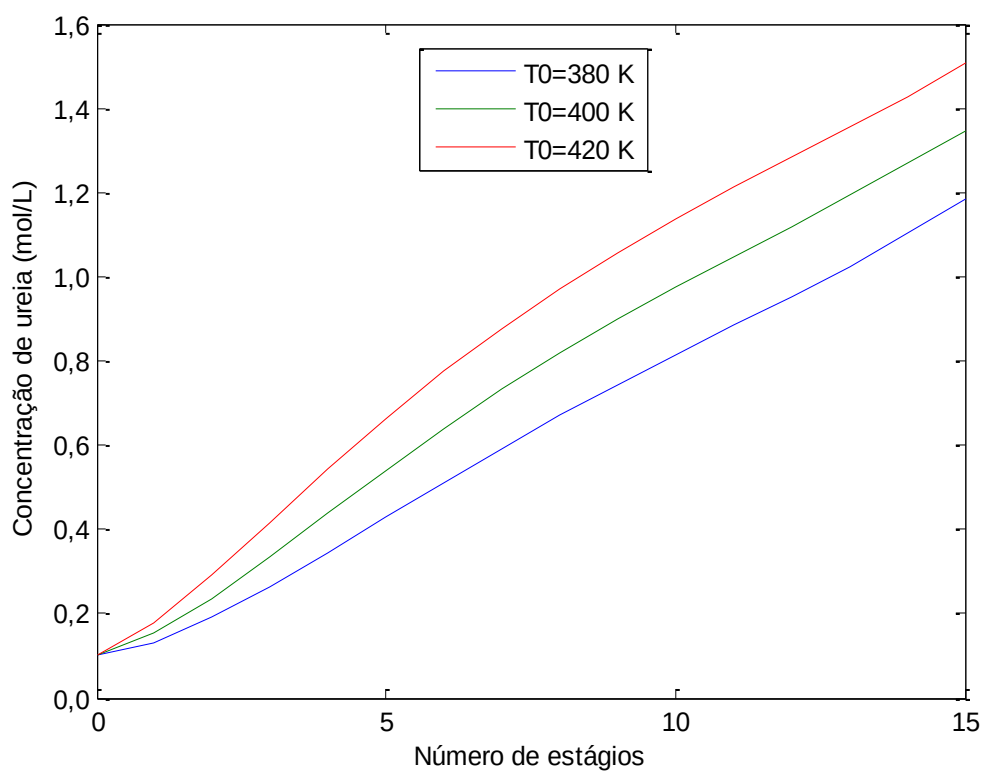


Figura 20: Influência de T_0 na concentração de ureia.

Os gráficos da Figura 18 mostram que a temperatura da corrente de saída do reator não foi alterada com o aumento da temperatura de entrada. O consumo da energia adicional, associada ao aumento da temperatura, é atribuído ao progresso das reações endotérmicas. Nos estágios iniciais, o aumento na temperatura de entrada aumenta a temperatura ao longo do reator. Este fato pode ser atribuído à predominância da reação exotérmica e instantânea frente às reações lentas e endotérmicas.

Os gráficos da Figura 19 mostram que o aumento de temperatura na corrente de entrada promove uma diminuição na formação de carbamato de amônio; obedecendo, desta forma, ao princípio de Le Châtelier, uma vez que a reação de formação desta espécie é exotérmica e a de consumo endotérmica.

Pode-se constatar a partir dos gráficos da Figura 19, que a concentração de carbamato de amônio aumenta nos estágios iniciais e depois começa a decrescer. Isto pode ser atribuído ao fato do carbamato ser formado instantaneamente através de uma reação exotérmica, e consumido lentamente por meio de uma reação endotérmica. Pode-se observar ainda uma menor influência da temperatura na concentração do carbamato, nos estágios iniciais do reator, indicando que a reação instantânea é menos afetada quando comparada à reação lenta.

Os gráficos da Figura 20 mostram que o aumento da temperatura favorece uma maior conversão de carbamato de amônio a ureia. A etapa de reação de formação de ureia, a partir de carbamato, é uma reação endotérmica, conforme descrito na literatura. Os gráficos apresentados ratificam que tal reação segue o princípio de Le Châtelier.

A literatura técnica relata que o processo global de síntese de ureia é exotérmico. Porém, o equilíbrio químico deste sistema exhibe um comportamento mais complexo, contrariando o princípio de Le Châtelier. Isla e Irazoqui (1993) destacam que diferentes autores com dados experimentais independentes constataram um aumento na formação de ureia para uma faixa de temperatura entre 433-453 K.

Os gráficos da Figura 21 mostram que a reação endotérmica de formação de biureto segue o princípio de Le Châtelier.

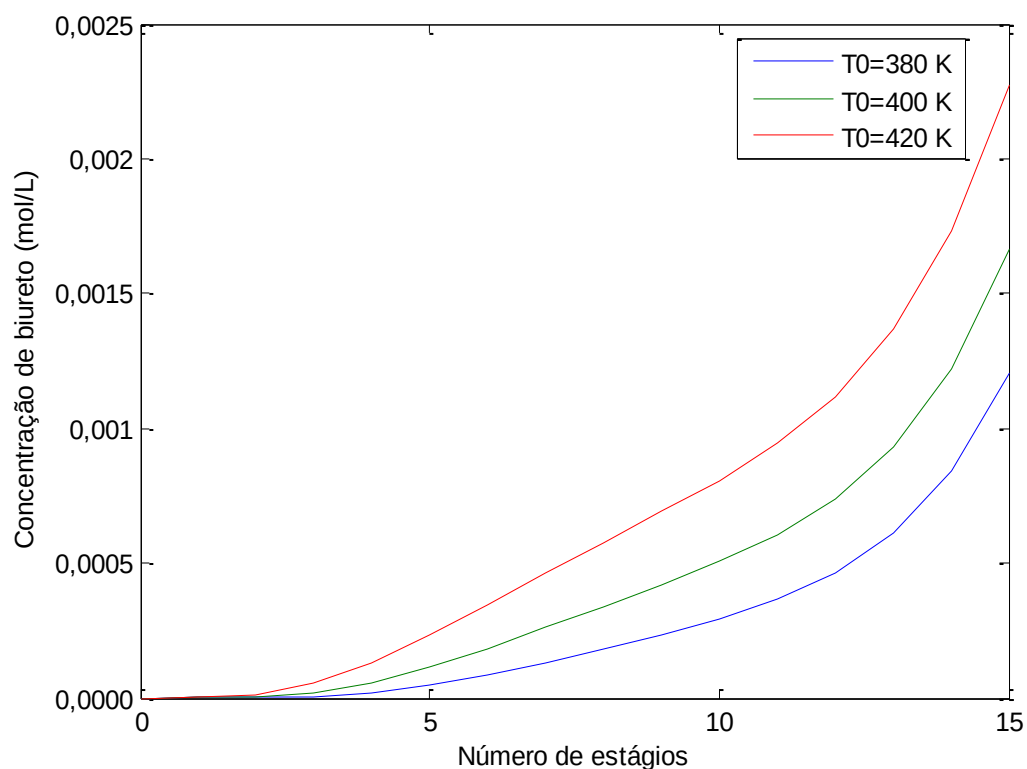


Figura 21: Influência de T_0 na concentração de biureto.

A amônia é consumida pela reação instantânea e exotérmica para formação do carbamato, e produzida através da reação lenta e endotérmica juntamente com o biureto. Os gráficos da Figura 22 mostram que o aumento da temperatura de entrada não influenciou, significativamente, a concentração de amônia. Conforme constatado também nos gráficos da Figura 19, a temperatura influencia pouco a reação instantânea. Já a concentração de amônia, formada na reação lenta, apresenta uma ordem de grandeza desprezível.

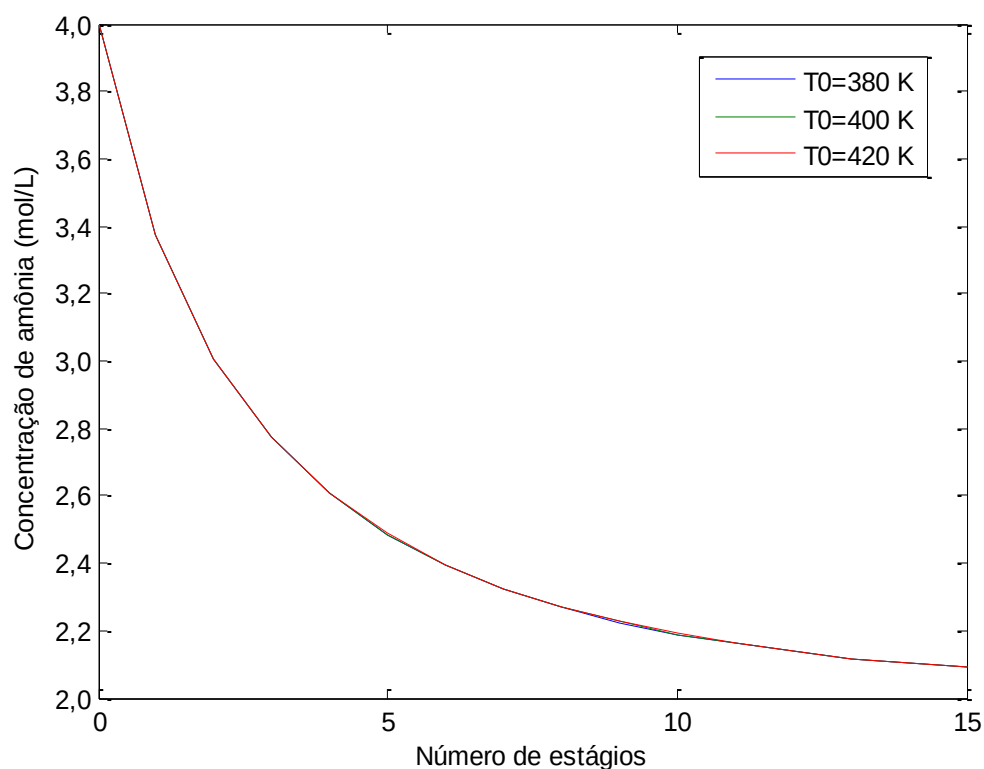


Figura 22: Influência de T_0 na concentração de amônia.

Os trabalhos existentes na literatura não apresentam resultados com relação ao estudo da influência dos parâmetros aqui estudados nas variáveis de processo. Este fato impossibilita uma comparação dos resultados obtidos com aqueles apresentados em modelos de estudos anteriores. Tais modelos são simulados para uma condição específica com o intuito de validá-los com dados operacionais de uma planta real.

Além disso, os modelos matemáticos desenvolvidos para a malha de síntese de ureia são construídos utilizando uma abordagem simultânea para os equipamentos da malha. Como a corrente de alimentação principal do reator é advinda do condensador de carbamato, as concentrações de entrada do reator de ureia dependerão do equilíbrio químico de tal corrente. Exemplo disso são os modelos para a malha de síntese, apresentados por Dente et al. (1988), Zhang et al. (2005) e Hamidipour et al. (2005).

No modelo do reator apresentado por Irazoqui e Isla (1993) a concentração das espécies iônicas na corrente de reciclo não é dada, sendo a composição de tal corrente expressa em termos de amônia, dióxido de carbono, água e ureia.

Apesar de não ser possível fazer uma comparação quantitativa com os modelos supracitados, o modelo desenvolvido neste trabalho apresentou um perfil de temperatura com um comportamento semelhante ao reator apresentado por Irazoqui e Isla (1993), Dente et al. (1992), Zhang et al. (2005) e Hamidipour et al. (2005).

4.2.2.2 ANÁLISE DA RAZÃO MOLAR ENTRE ÁGUA E DIÓXIDO DE CARBONO

Os gráficos das Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram a influência da razão molar entre água e dióxido de carbono, fixando-se a razão molar entre amônia e dióxido de carbono em 4,0 e a temperatura de entrada em 400 K.

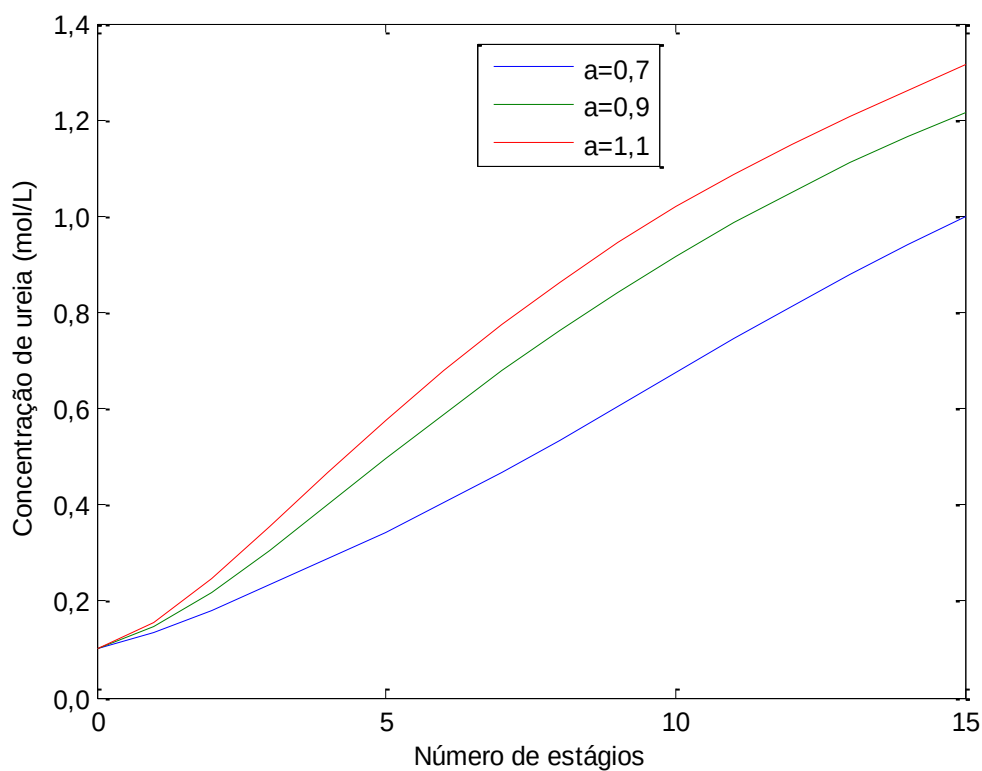


Figura 23: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de ureia.

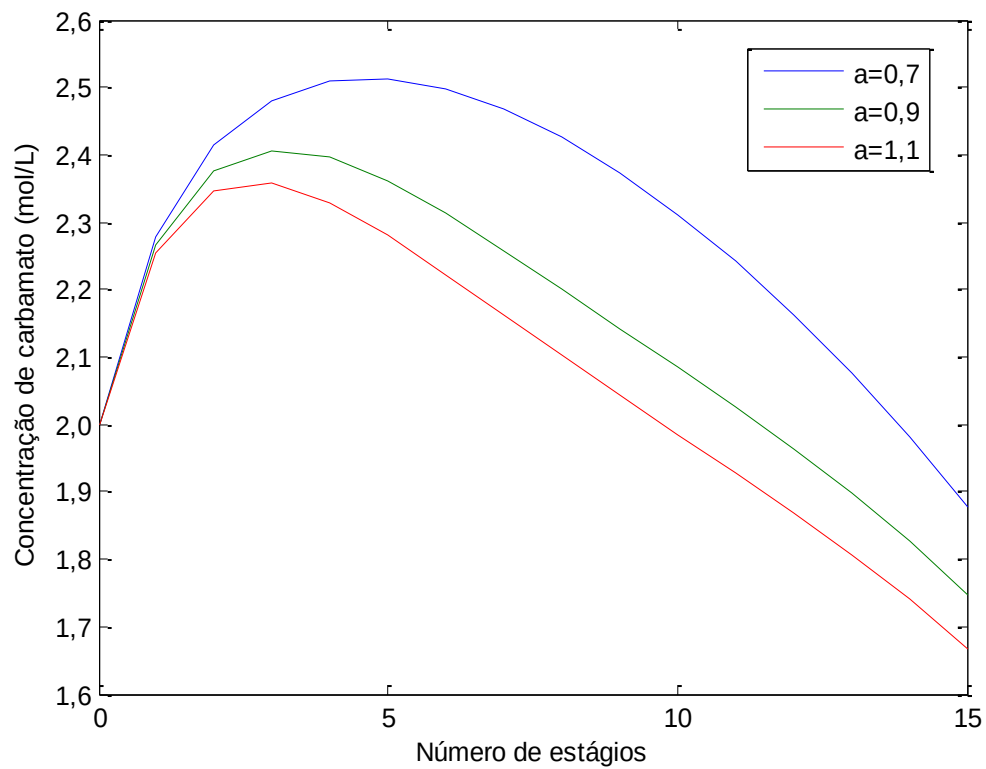


Figura 24: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de carbamato de amônio

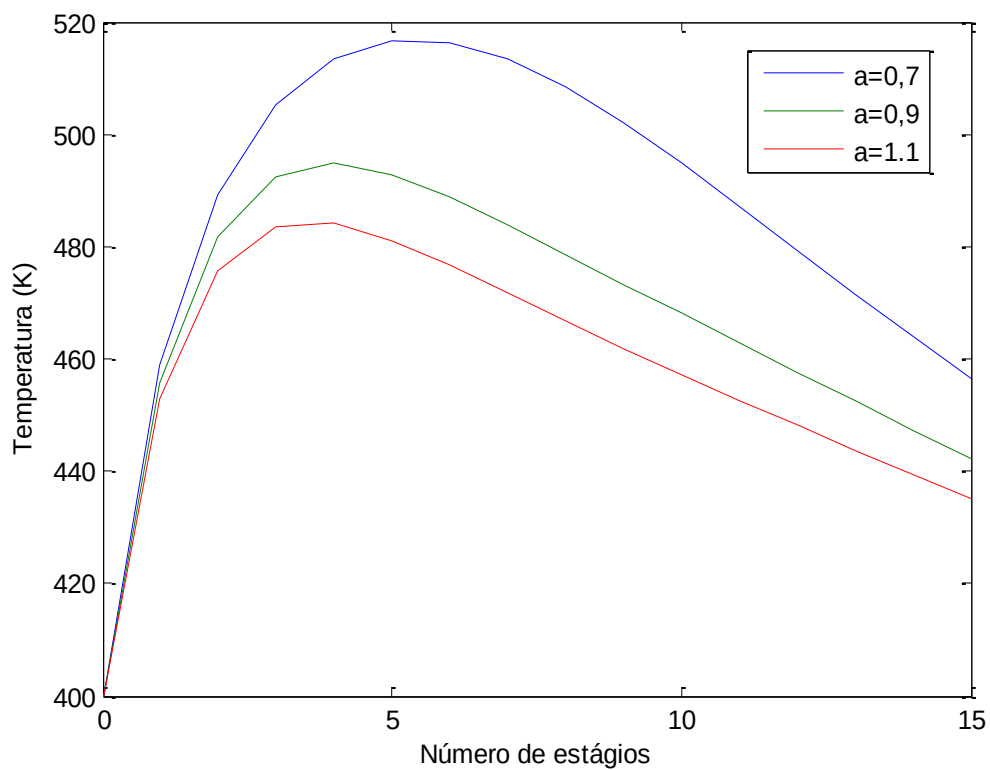


Figura 25: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na temperatura do reator.

Conforme exibido nos gráficos das Figuras 23 e 24, o aumento da quantidade de água na alimentação do reator favorece um aumento na concentração de ureia e uma redução na concentração de carbamato de amônio, contrariando o princípio de Le Châtelier. Porém, este mesmo comportamento foi constatado por Claudel et al. (1986) em um estudo feito por ele sobre a cinética da reação de desidratação do carbamato de amônio. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que a água não é apenas um produto de reação, ela está associada também ao carbamato de amônio.

Como já destacado, o aumento de água no reator provoca um aumento no progresso da reação endotérmica de formação de ureia, de modo que uma maior quantidade de energia é consumida do meio reacional por esta reação endotérmica, o que diminui a temperatura do reator, conforme constatado nos gráficos da Figura 25.

O progresso da reação endotérmica de formação de biureto é favorecido pelo aumento da concentração de ureia e pelo aumento da temperatura. Conforme constatado nas Figuras 23 e 25, quanto maior o valor do parâmetro em análise maior a concentração de ureia e menor a temperatura do reator. Os gráficos da Figura 26 mostram que o efeito da temperatura suplanta o efeito da concentração de ureia na reação de formação de biureto.

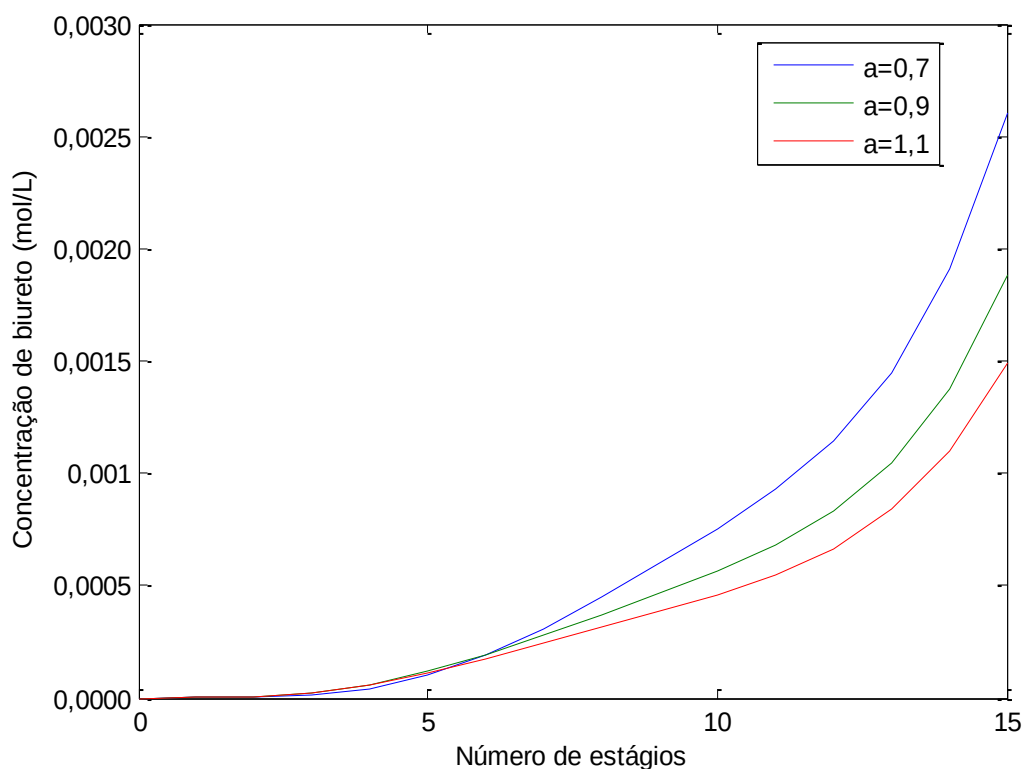


Figura 26: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de biureto.

Com base nos gráficos da Figura 27 e 28, constatou-se que o parâmetro “a” não afeta a concentração de amônia nem a concentração de dióxido de carbono. Isto ocorre porque a taxa da reação instantânea considera apenas a reação direta. Isto significa dizer que a amônia e o dióxido de carbono reagem instantaneamente via uma reação irreversível.

Mas, como já mencionado anteriormente, a amônia também é produto da reação de formação do biureto. No entanto, a quantidade de amônia formada através desta reação é tão pequena que não influencia na concentração de amônia dentro do reator. A magnitude da amônia formada é semelhante à magnitude do biureto, conforme mostrado na Figura 26.

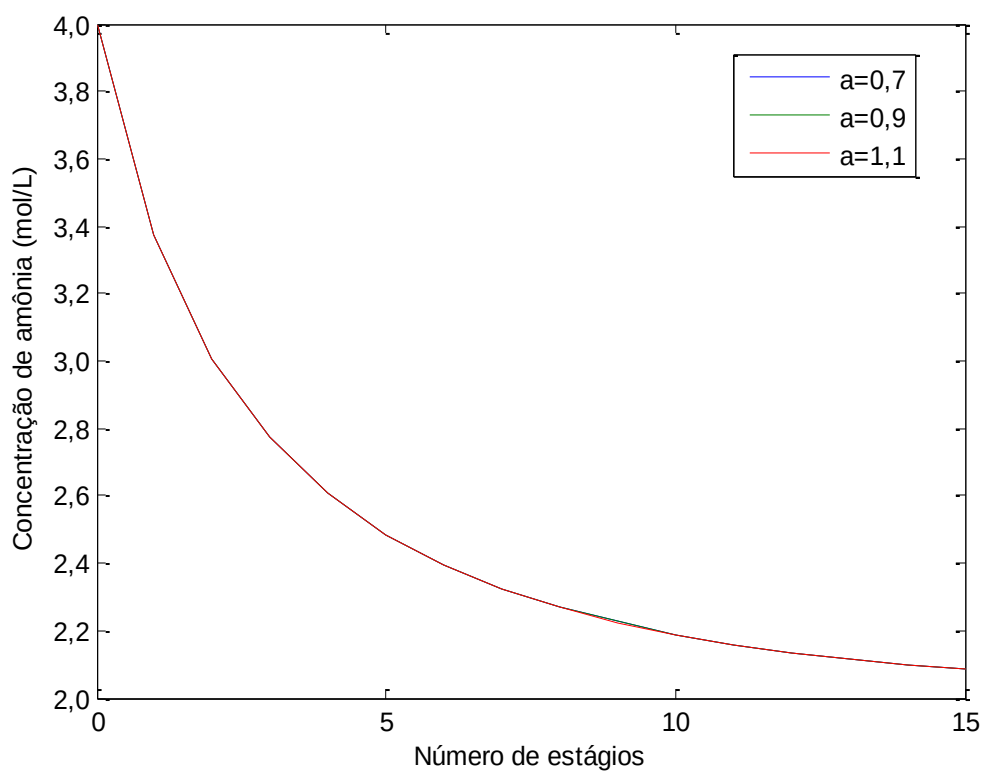


Figura 27: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de NH_3 .

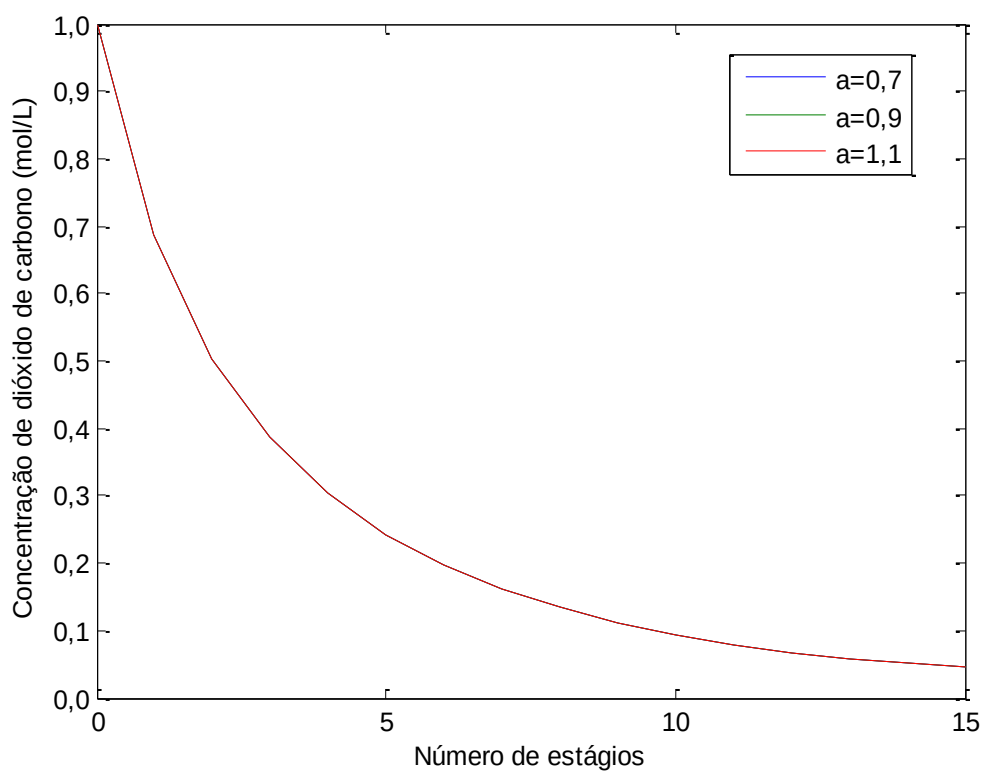


Figura 28: Influência da razão molar entre H_2O e CO_2 na concentração de CO_2 .

4.2.2.3 ANÁLISE DA RAZÃO MOLAR ENTRE AMÔNIA E DIÓXIDO DE CARBONO

Os gráficos das Figuras 29, 30, 31, 32 e 33 mostram a influência da razão molar entre amônia e dióxido de carbono, fixando-se a razão molar entre água e dióxido de carbono em 1,1 e a temperatura de entrada em 400 K.

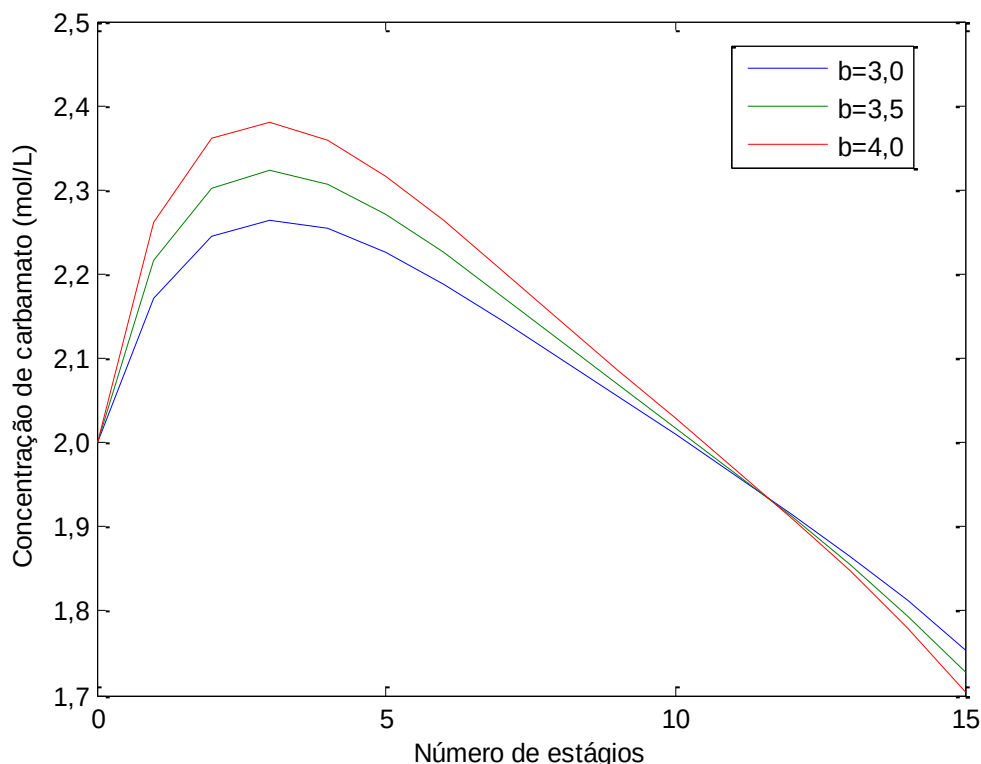


Figura 29: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de carbamato de amônio.

O carbamato de amônio é um composto intermediário. Isto é, ele é produto da reação instantânea e reagente da reação lenta. Os gráficos da Figura 29 mostram que em grande parte do reator, o aumento da quantidade de amônia promove um aumento na concentração de carbamato, mostrando-se de acordo com o princípio de Le Châtelier. Porém, a partir do quinto estágio, o aumento na quantidade de amônia minimiza a influência, à medida que aumenta o número de estágios, na concentração de carbamato. A partir do décimo segundo estágio o aumento da quantidade de amônia tem um efeito inverso, diminuindo a concentração de carbamato. Este efeito é atribuído ao fato de que a partir deste estágio a reação endotérmica está ocorrendo em uma temperatura mais elevada para o maior valor do parâmetro “b”.

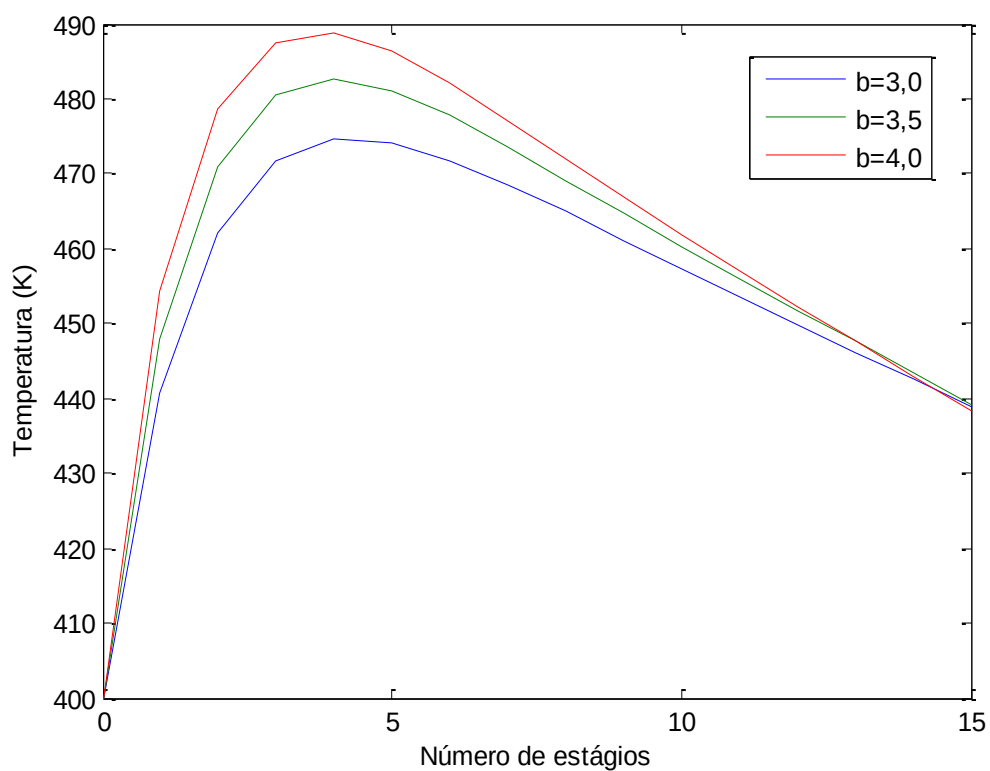


Figura 30: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na temperatura do reator.

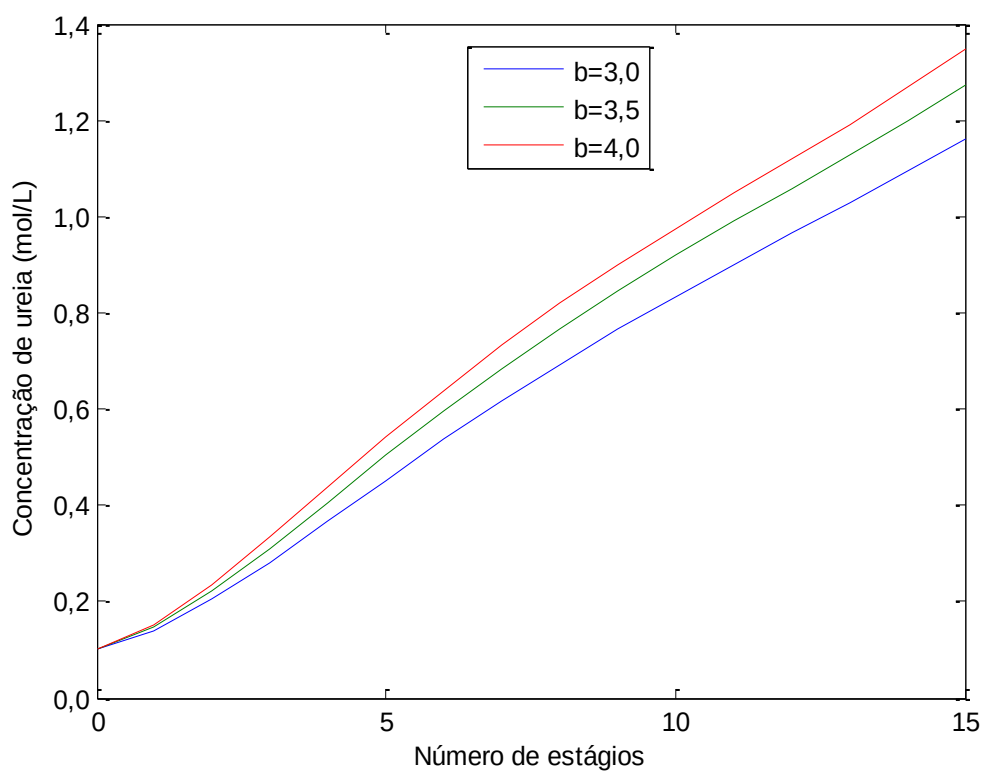


Figura 31: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de ureia.

O aumento da quantidade de amônia desloca a reação instantânea para a direita, liberando, conseqüentemente, mais energia para o meio reacional. Isto pode ser constatado nos gráficos da Figura 30. Porém, na saída do reator a temperatura apresenta o mesmo valor para os três valores deste parâmetro. Isso ocorre porque a energia liberada pela reação exotérmica é absorvida pelas reações endotérmicas para formar mais ureia e biureto, como mostram os gráficos das Figuras 31 e 32.

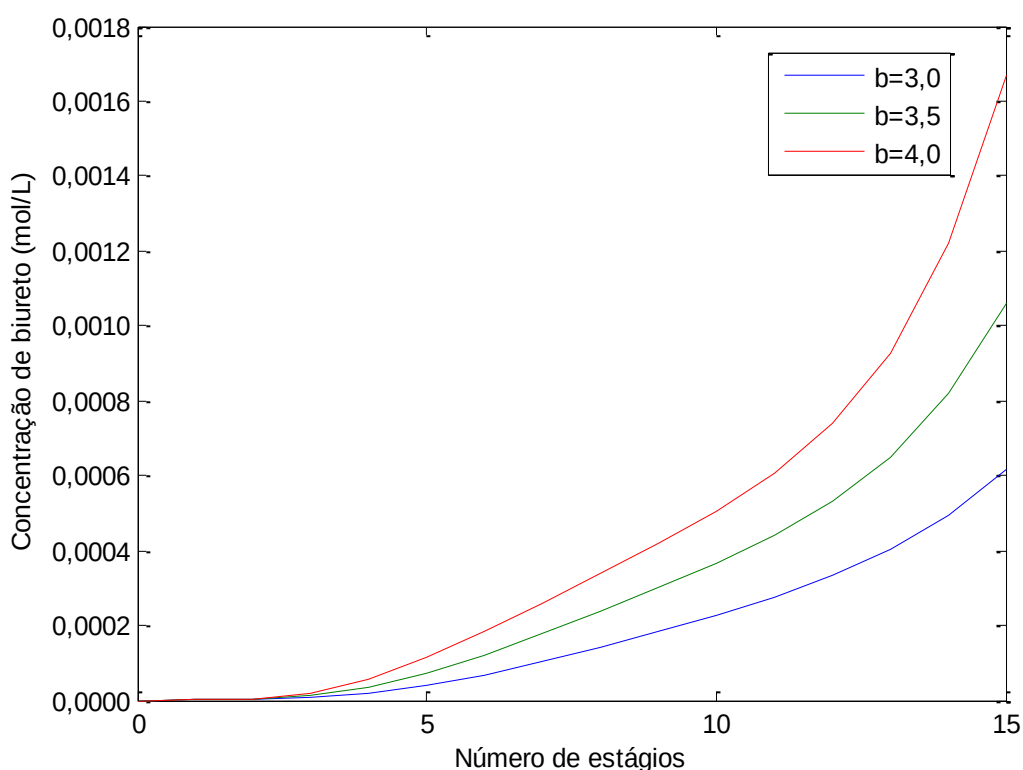


Figura 32: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de biureto.

Os gráficos da Figura 33 mostram que quanto mais amônia é adicionada ao reator mais dióxido de carbono é consumido para formar carbamato de amônio, obedecendo assim ao princípio de Le Châtelier.

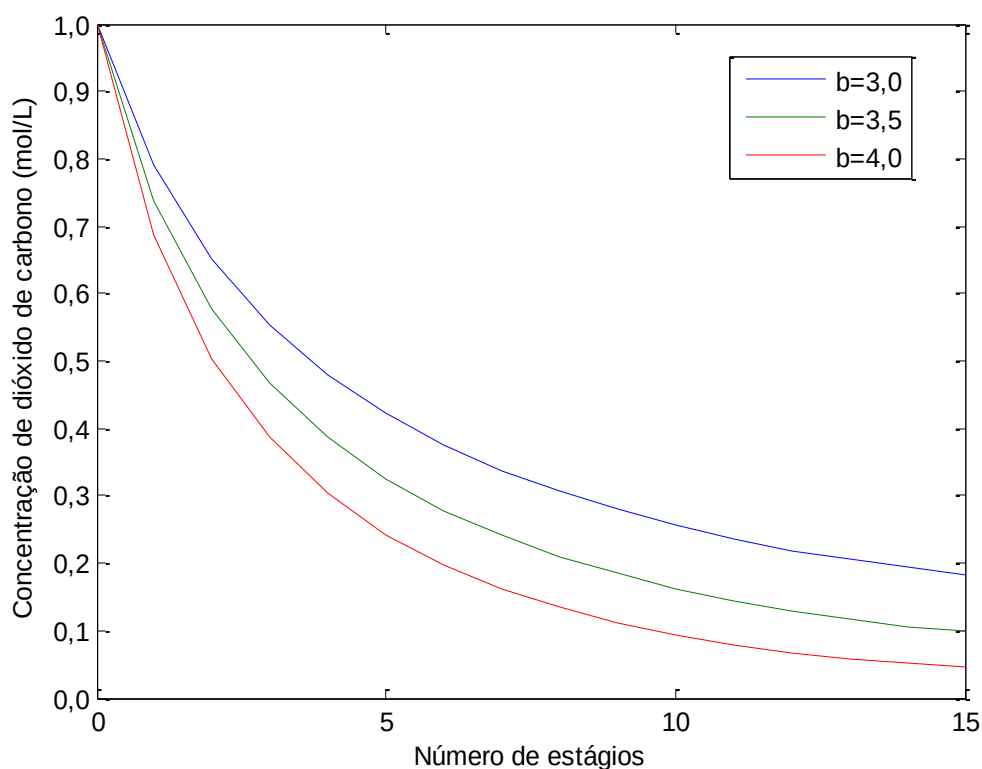


Figura 33: Influência da razão molar entre NH_3 e CO_2 na concentração de CO_2 .

4.2.3. COMPORTAMENTO DINÂMICO DO REATOR

O estudo do comportamento dinâmico de um sistema é indispensável quando o intuito é definir estratégias de controle de processos.

A seguir faz-se uma análise dos perfis de temperatura e concentrações frente a perturbações na temperatura de entrada do reator.

Foram consideradas as concentrações molares de alimentação do reator, conforme dado na Tabela 14, como condição referencial para a simulação do comportamento transiente.

Tabela 14: Concentração molar das espécies em mol L^{-1} .

H_2O	NH_3	CO_2	NH_4^+	NH_2CO_2^-	$\text{N}_2\text{H}_4\text{CO}$	$\text{N}_3\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2$
1,0	4,0	1,0	2,0	2,0	0,1	0,0

Os gráficos das Figuras 34, 35 e 36 exibem o comportamento da temperatura no primeiro, quinto e décimo quinto estágios de representação do reator, respectivamente, após

uma perturbação positiva e negativa de 5% na temperatura de referência da corrente de entrada que é de 400 K.

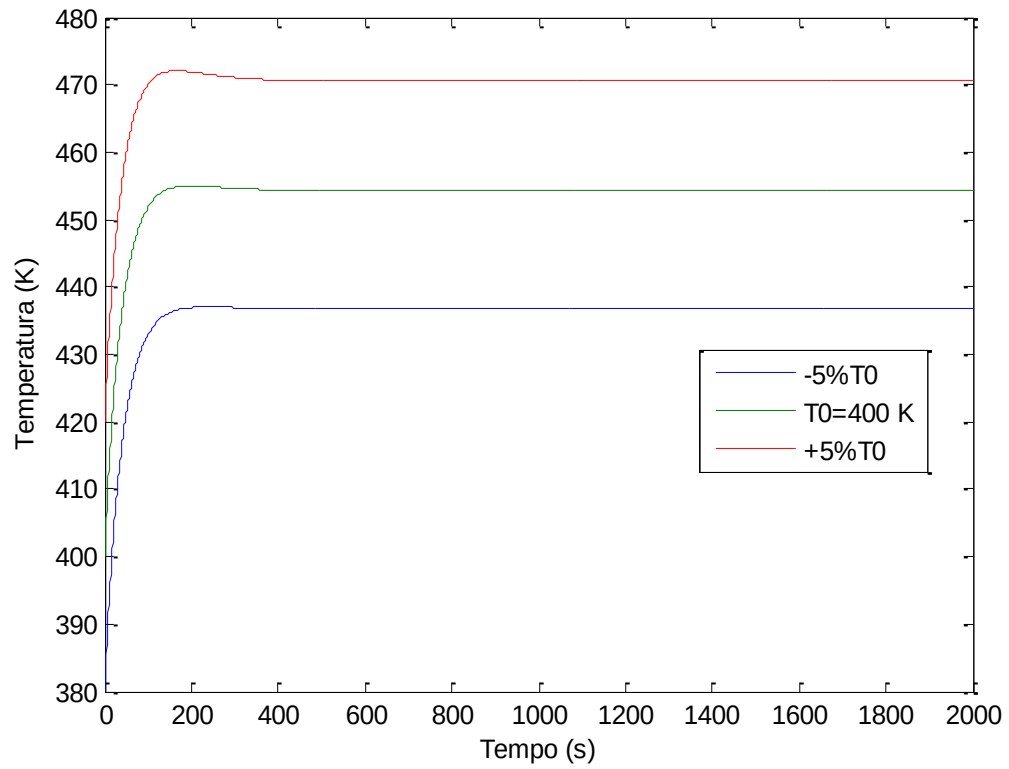


Figura 34: Perfis de temperatura no primeiro estágio ao longo do tempo.

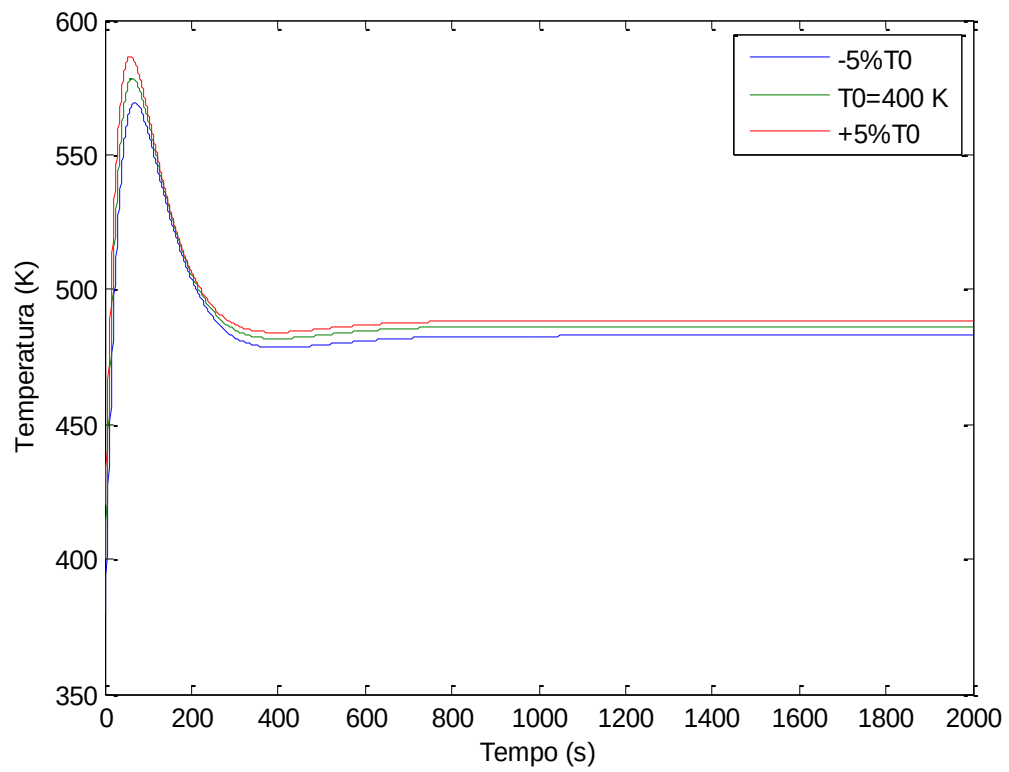


Figura 35: Perfis de temperatura no quinto estágio ao longo do tempo.

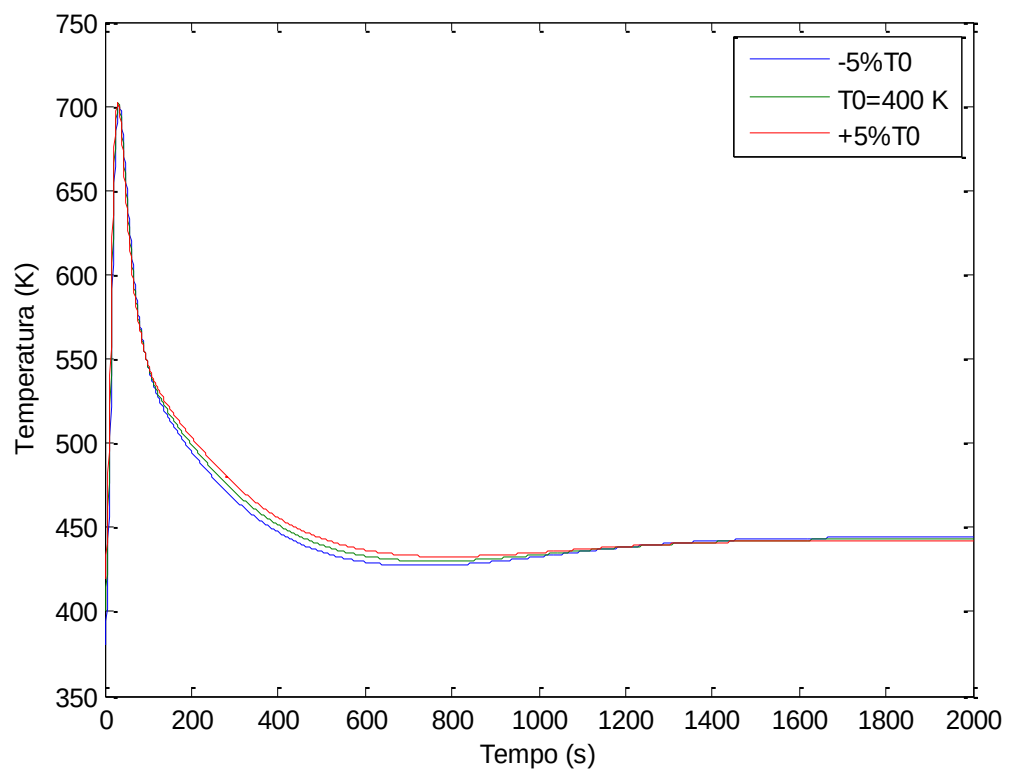


Figura 36: Perfis de temperatura no décimo quinto estágio ao longo do tempo.

Os gráficos das Figuras 34 e 35 mostram que o primeiro e o quinto estágios encontram um novo estado estacionário após perturbações, positivas e negativas de 5%, feitas na temperatura de entrada do reator.

Conforme já mostrado na Figura 18, a partir do sétimo estágio as simulações feitas com as temperaturas de entrada de 380, 400 e 420 K não indicam nenhuma alteração na temperatura de saída do reator. Isso corrobora o fato constatado nos gráficos da Figura 36, onde as perturbações de 5% não interferiram na temperatura de saída do reator.

Os gráficos das Figuras 37, 38 e 39 exibem o comportamento da concentração de ureia no primeiro, quinto e décimo quinto estágio do reator, respectivamente, após uma perturbação positiva e negativa de 5% na temperatura de referência da corrente de entrada que é de 400 K.

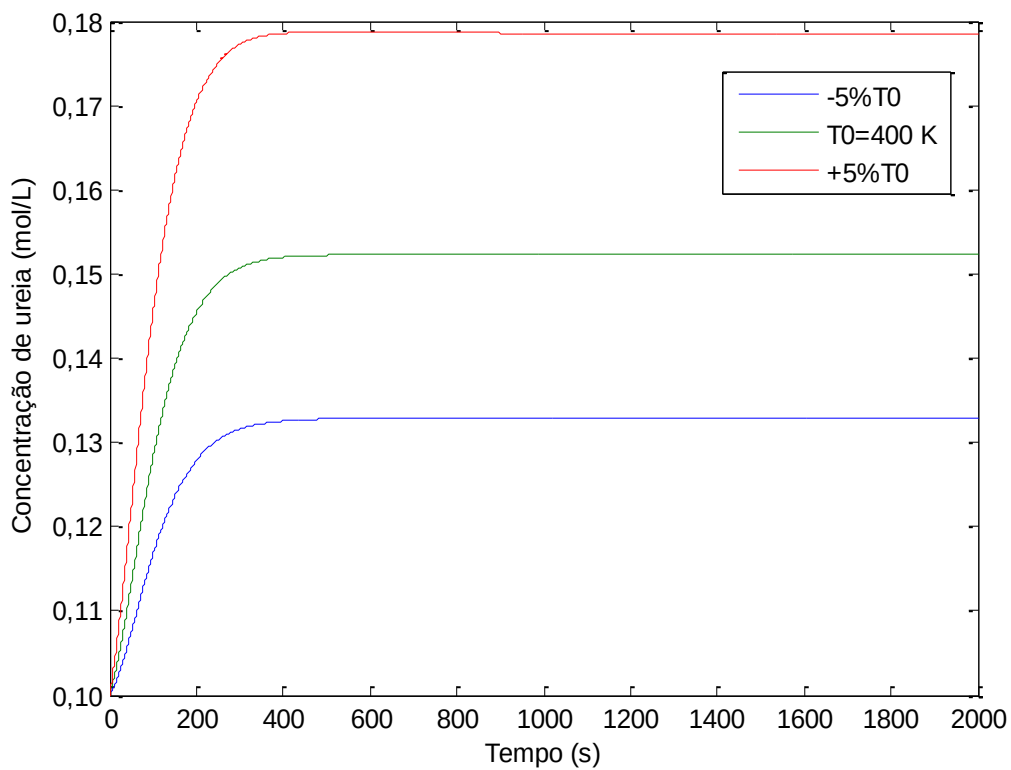


Figura 37: Perfis de concentração de ureia no primeiro estágio.

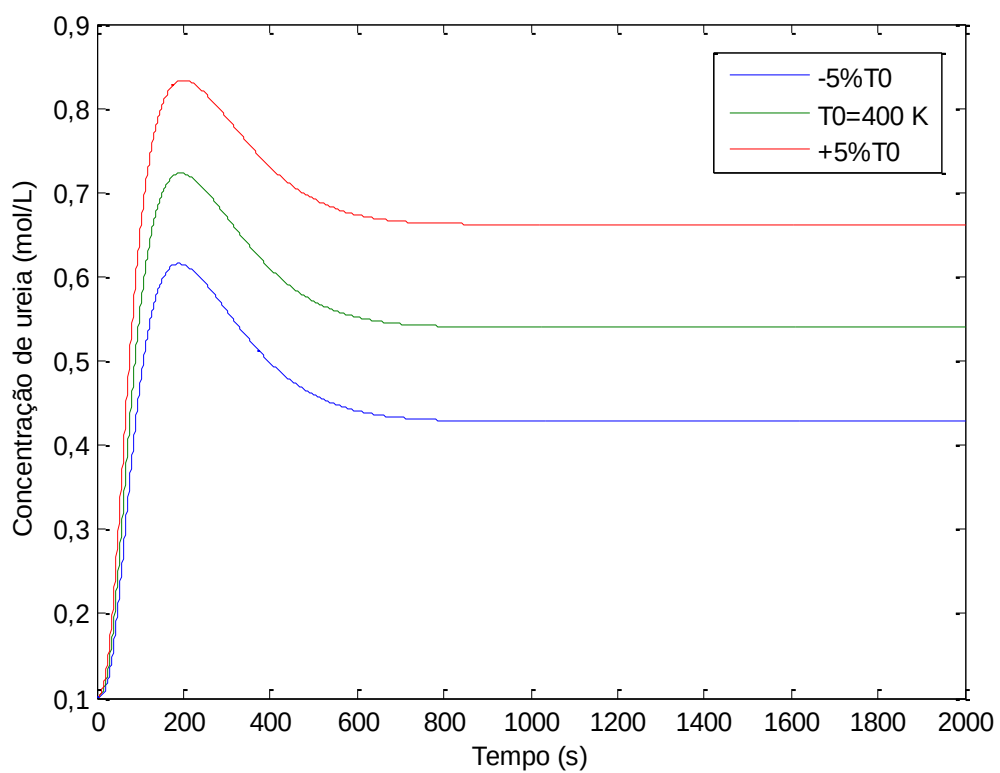


Figura 38: Perfis de concentração de ureia no quinto estágio.

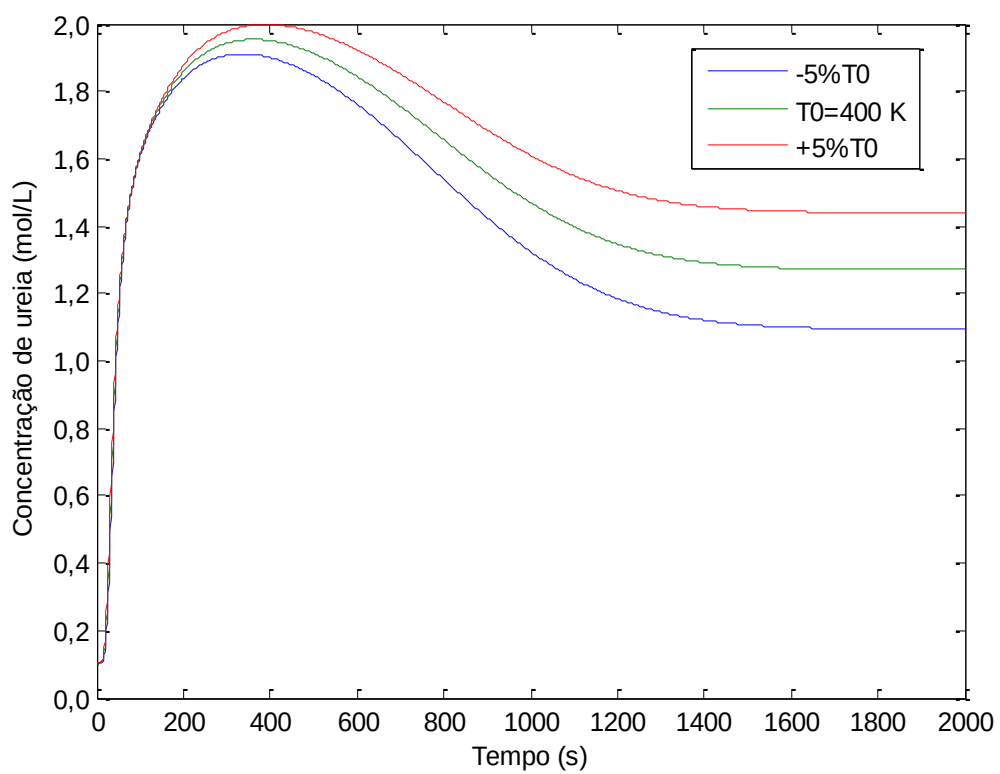


Figura 39: Perfis de concentração de ureia no décimo quinto estágio.

Conforme mostram os gráficos das Figuras 37, 38 e 39, uma perturbação negativa de 5%, feita na temperatura de entrada do reator, provoca uma redução na formação de ureia. Por outro lado, uma perturbação positiva de 5% provoca um aumento na concentração de ureia.

Os gráficos das Figuras 40, 41 e 42 exibem o comportamento da concentração de biureto no primeiro, quinto e décimo quinto estágio do reator, respectivamente, após uma perturbação positiva e negativa de 5% na temperatura referencial da corrente de entrada que é de 400 K.

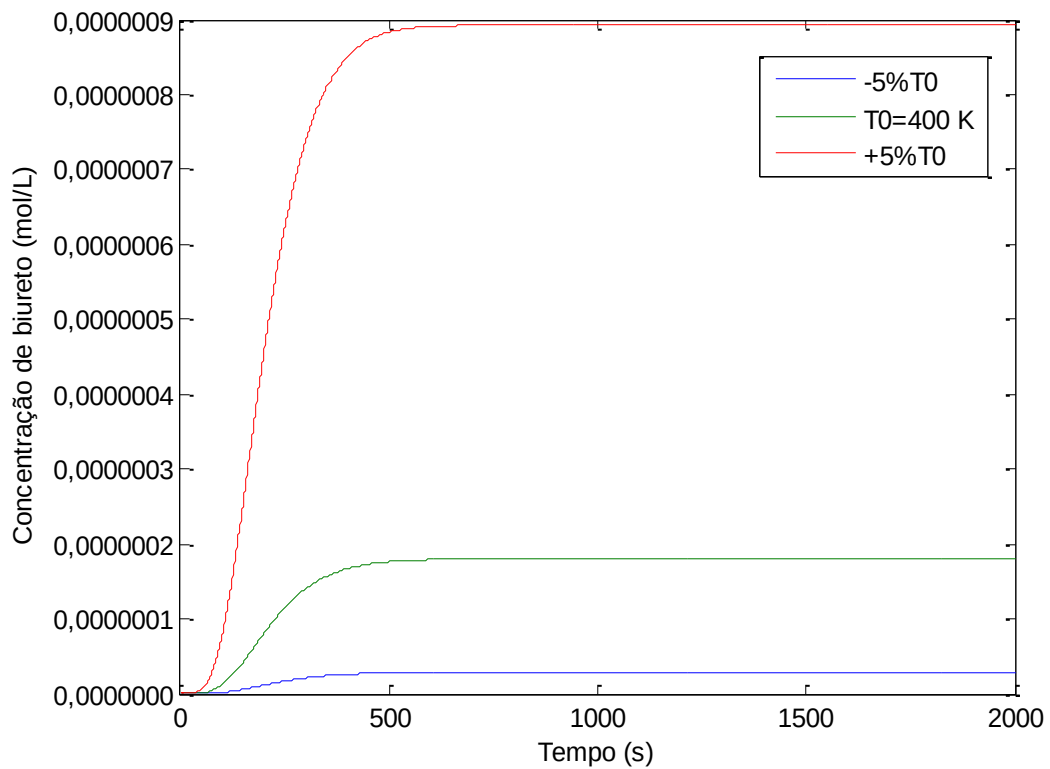


Figura 40: Perfis de concentração de biureto no primeiro estágio.

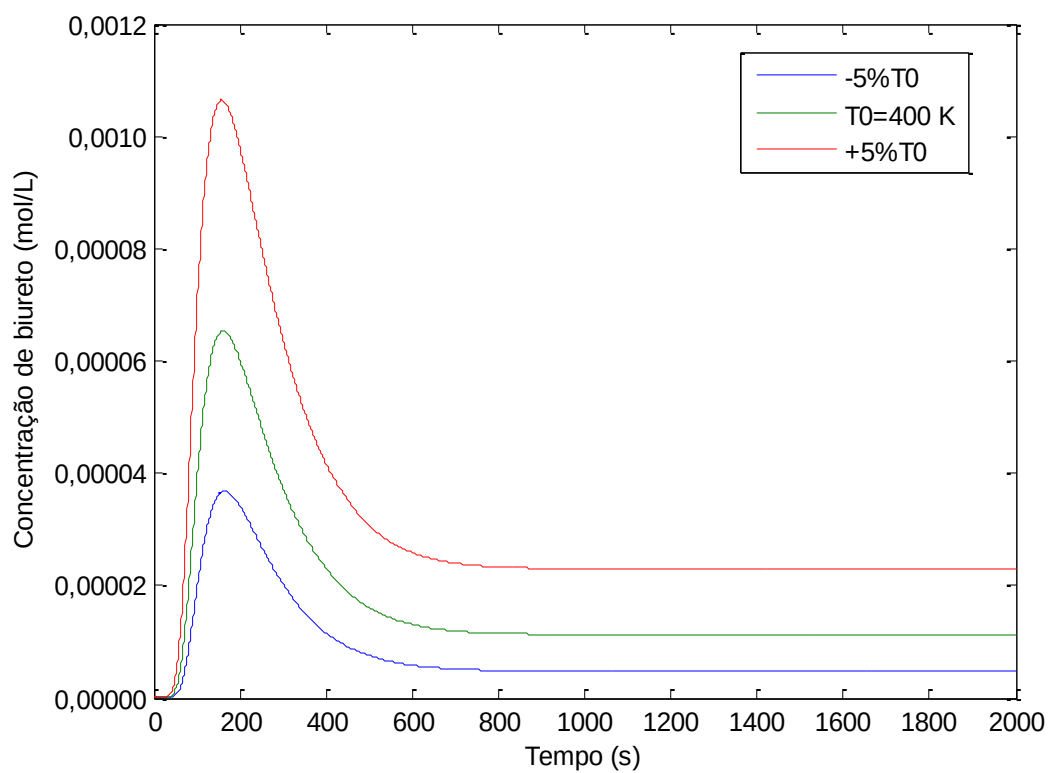


Figura 41: Perfis de concentração de biureto no quinto estágio.

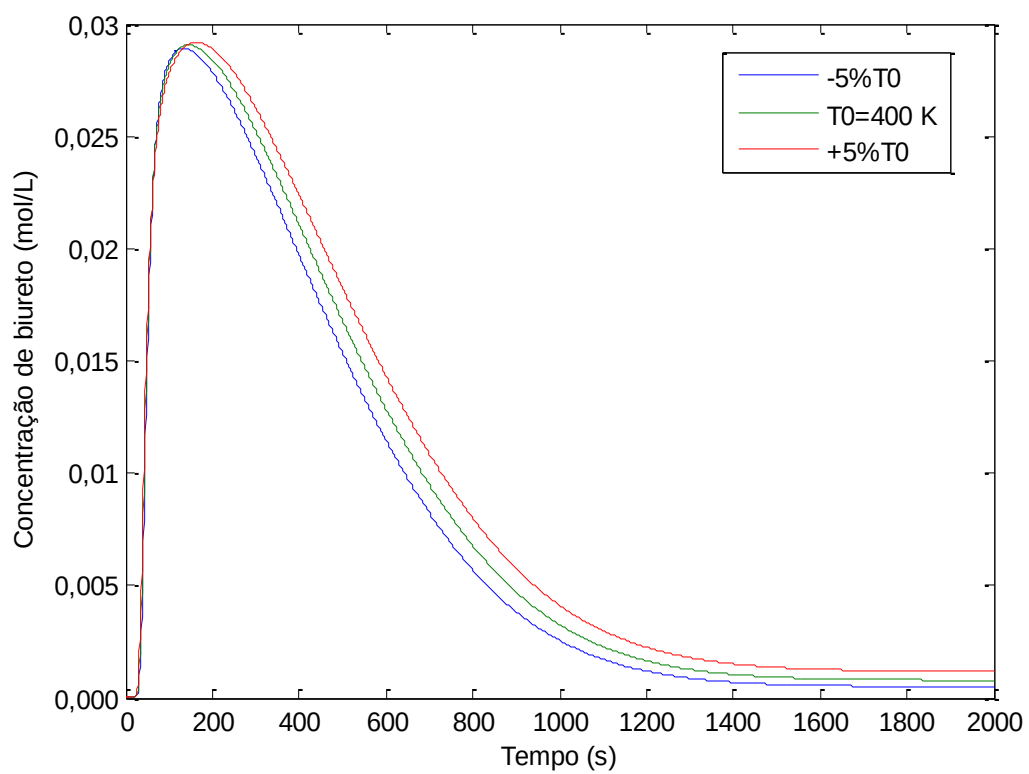


Figura 42: Perfis de concentração de biureto no décimo quinto estágio.

Assim como a ureia, a concentração de biureto atingiu um novo estado estacionário em um patamar mais elevado para a perturbação positiva, e um patamar menos elevado para a perturbação negativa, conforme mostrado nos gráficos das Figuras 40, 41 e 42.

4.2.4. COMPARAÇÃO DOS MODELOS TRANSIENTE E ESTACIONÁRIO

O modelo transiente do reator de ureia é dado por um sistema de oito equações diferenciais ordinárias não lineares; sendo uma oriunda do balanço de energia, e as outras sete do balanço molar, conforme apresentado na Parte 3.

Na equação do balanço de energia não é possível escrever a derivada utilizando a temperatura como variável dependente, como é feito na maioria dos balanços de energia para sistemas comuns. Para o sistema químico em estudo, a variável dependente da equação da energia é a entalpia. Isso porque a estimativa de entalpia é feita pela metodologia desenvolvida por Isla e Irazoqui (1993) e aperfeiçoada neste trabalho.

Assim sendo, a equação da energia é integrada na variável entalpia, simultaneamente com as equações do balanço molar. Em seguida o valor de temperatura associado a esta entalpia é calculado conforme a metodologia apresentada no Apêndice B.

Com o intuito de testar a metodologia descrita no Apêndice B e consequentemente a consistência do modelo transiente, formulou-se também o modelo estacionário. A listagem do programa desenvolvido para simular o modelo estacionário é apresentada no Apêndice F.

Uma forma de verificar a consistência do modelo transiente consiste em comparar sua solução para tempos longos com aquela obtida diretamente do modelo estacionário. Os gráficos das Figuras 43 e 44 mostram os perfis de temperatura e de concentração de ureia, e os mesmos confirmam que há uma coincidência das duas soluções.

Os demais perfis de concentrações para as outras espécies também apresentaram comportamento semelhante ao observado nos gráficos das Figuras 43 e 44.

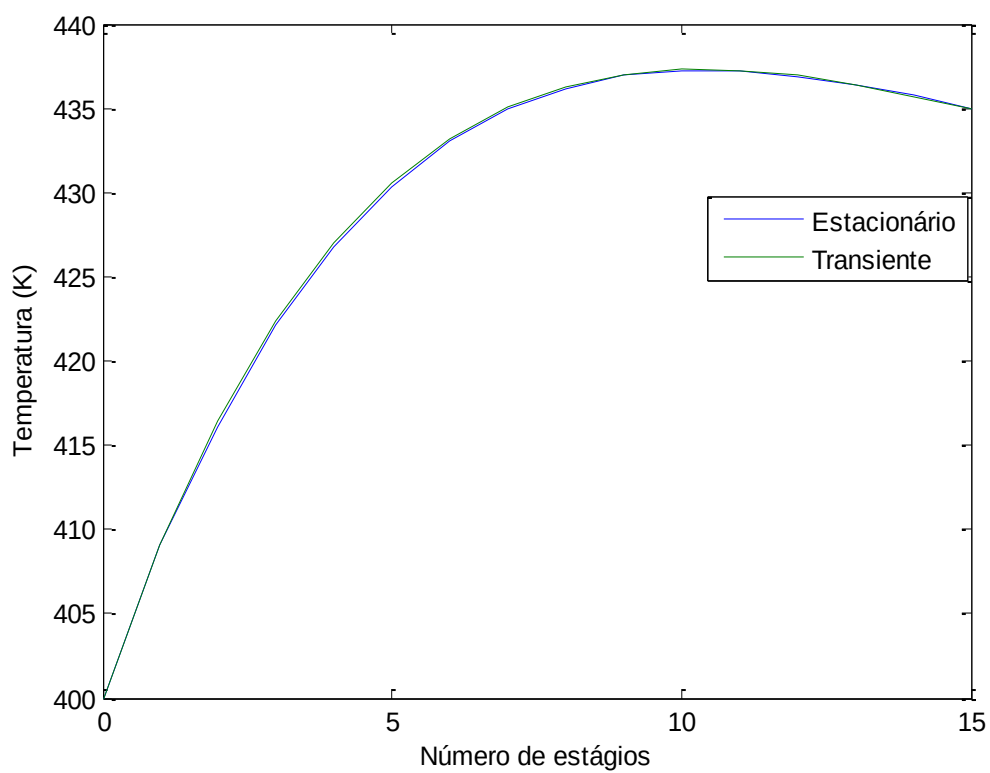


Figura 43: Perfis de temperatura ao longo do reator.

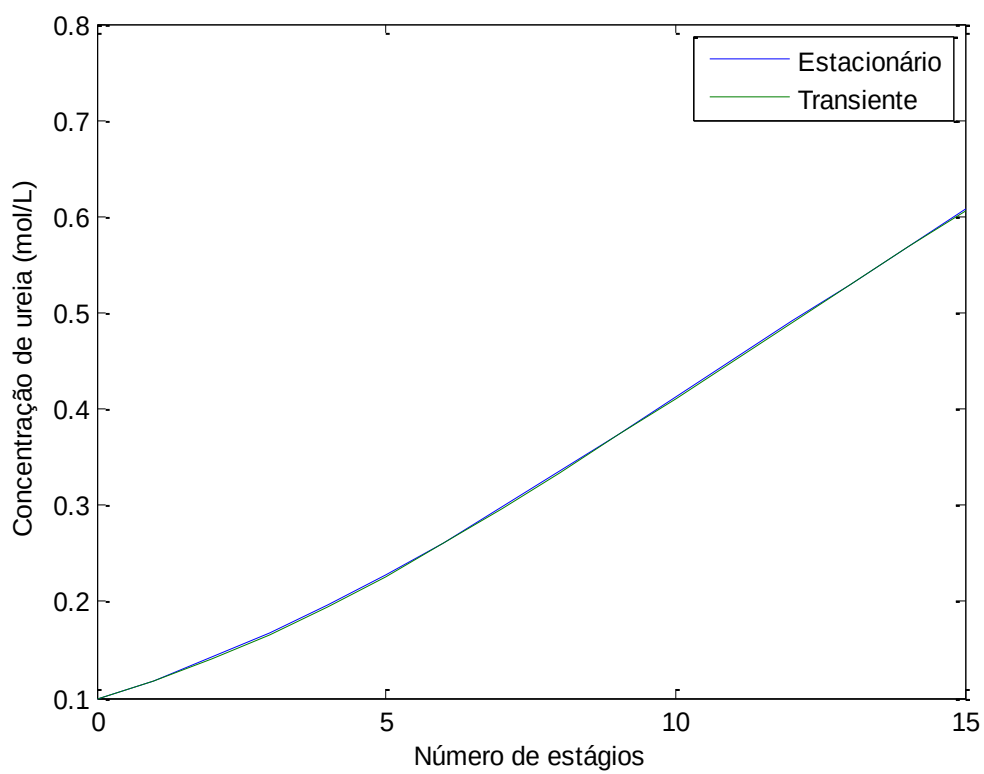


Figura 44: Perfis de concentração de ureia ao longo do reator.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Devido à grande complexidade do processo de síntese de ureia, poucos estudos têm sido feitos sobre a modelagem do reator de síntese, o que denota a importância de um estudo neste âmbito. Nenhum dos trabalhos encontrados na literatura considera a modelagem dinâmica do sistema.

Neste trabalho, propôs-se um modelo matemático fenomenológico para a representação do reator de síntese de ureia, e a partir do modelo foi desenvolvido um módulo de computação para a simulação do processo. Conjuntamente, foi desenvolvido um módulo de cálculo termodinâmico capaz de prever o desvio da idealidade da mistura reacional.

O modelo matemático desenvolvido permitiu analisar a influência de parâmetros nas variáveis importantes, tais como: temperatura do reator, concentração de ureia e concentração de biureto. Isso permite, mediante simulações, estabelecer condições que levam a um melhor desempenho em termos de maximização da concentração de ureia e minimização do teor de biureto no produto.

O modelo desenvolvido pode ser utilizado para fins de projeto e de otimização, bem como para prever o comportamento do reator frente às possíveis perturbações nas variáveis de entrada.

Foi possível constatar que a coluna reacional pode ser bem representada por uma série de quinze estágios teóricos, ou células de mistura perfeita, concordando com alguns resultados disponíveis na literatura.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõem-se os seguintes itens:

- (i) Validar o modelo com dados operacionais de uma planta real;
- (ii) Desenvolver um programa com a técnica de redes neurais, utilizando o modelo desenvolvido neste trabalho como fornecedor de dados de entrada e saída;
- (iii) Utilizar a estrutura termodinâmica desenvolvida neste trabalho para desenvolver um modelo bifásico para o reator de ureia;
- (iv) Desenvolver um modelo matemático para toda a malha de síntese de ureia;
- (v) Desenvolver um modelo matemático para um reator não-adiabático.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, T. F.; ABRAMS, D. S.; GRENE, E. A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamics models. *AIChE*, United States, v. 24, p. 20-29, 1978.
- BARMAKI, M. M.; RAHIMPOUR, M. R.; JAHANMIRI, A. Treatment of wastewater polluted with urea by counter-current thermal hydrolysis in an industrial urea plant. *Separation and purification Technology*. Iran, v. 66, p. 492-503, 2009.
- BENDASSOLLI, J. A.; VICTORIA, R. L. Aspectos termodinâmicos no processo de síntese de ureia, a partir de amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO) e enxofre (S). *Quim. Nova*. Brasil, v. 18, p. 21-25, 1995.
- BERNADIS, M.; CARVOLI, G. Urea- NH_3 - CO_2 - H_2O : VLE calculations using an extended UNIQUAC equation. *Science B. V. Italy*, v. 53, p. 207-218, 1989.
- CLAUDEL B.; ROUSSE E.; SHEHADEH G. Novel thermodynamics and kinetics investigation of ammonium carbamate decomposition into urea and water. *Thermochemical Acta*. France, v. 102, p. 357–371, 1986.
- DENTE, M.; PIERUCCI, S.; SOGARO, A. Simulation program for urea plants. *Comput. Chem. Eng.* Italy, v. 12, p. 389-400, 1988.
- DENTE, M.; ROVAGLID, M.; BOZZANO, G.; SOGARO, A. Gas-liquid reactor in the synthesis of urea. *Sci. Chem. Eng.* Italy, v. 47, p. 2475-2480, 1992.
- FRANCO, J. A. M.; SARAIVA, A. N. Produção de Fertilizantes Nitrogenados e Suprimento de Matéria-Prima, *Petrobras*, 2008.
- LUCENA, P. Posicionamento atual e perspectivas de produção de fertilizantes nitrogenados, *Petrobras*, 2010.
- FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2006.
- GOHARROKHI, M.; OTADI, M. Urea synthesis reactor modeling. 2th International Conference on Chemical Engineering and Applications. Singapore, vol. 23, 2011.

- HAMIDIPOUR, M.; MOSTOUFI, N.; GHAREBAGH, R. S. Modeling the synthesis section of an industrial urea plant. *J. Chem. Eng. Iran*, v. 106, p. 249-260, 2005.
- IRAZOQUI, H. A.; ISLA, M. A. Simulation of a urea synthesis reactor 1. Thermodynamic framework. *Ind. Eng. Chem. Argentina*, v. 32, p. 2662-2670, 1993.
- ISLA, M. A.; IRAZOQUI, H. A. Simulation of a urea synthesis reactor 2. Reactor model. *Ind. Eng. Chem. Argentina*, v. 32, p. 2662-2670, 1993.
- KANG, J. W.; ABILDSKOV, J.; GANI, R.; COBAS, J. Estimation of mixture properties from first and second-order group contributions with the unifac model. *Ind. Eng. Chem. Denmark*, v. 41, p. 3260-3273, 2002.
- KAASENBROOD, P. J. C.; VANDENGERG, P. J.; REVALLIER, L. J. Biuret formation in the manufacture of urea. *J. Agric. Food Chem. The Netherlands*, v. 11, p. 39-43, 1963.
- KIYAMA, R.; SUZUKI, K. Chemical kinetics in the reaction between NH_3 and CO_2 under pressure. *Physical Chemistry, Japan*, v. 21, p. 23-30, 1950.
- KONGSHAUG, G.; AGRI, H. Energy consumption and greenhouse gas emissions in fertilizer production. *Conference technical IFA*, Morocco, 1998.
- KUMMEL, K.; KUGLER, L.; BEUDEL, H.; JASCHE, K.. Research on the kinetics of the urea formation reaction. *Chem. Tech, Germany*, v. 33, p. 463-465, 1981.
- NAKAMURA, R.; BREEDVELD, G. J. F.; PRAUSNITZ, M. Thermodynamic properties of gas mixtures containing common polar and nonpolar components. *Ind. Eng. Chem. United States*, v. 15, p. 557-564, 1976.
- PIOTROWSKI, K.; PIOTROWSKI, J.; SEHLESINGER, J. Modeling of complex liquid-vapor equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network. *Proc. Chem. Eng. Poland*, v. 42, p. 285-289, 2003.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamic of fluid-phase equilibria. 3th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- RAHIMPOUR, M. R. A non-ideal rate-based model for industrial urea thermal hydrolyser. *Proc. Chem. Eng. Iran*, v. 43, p. 1299-1307, 2004.

RAHIMPOUR, M. R.; MOTTAGHI, H. R. Simultaneous removal of urea, ammonia, and carbon dioxide from industrial wastewater using a thermal hydrolyzer-separator loop. *Ind. Chem. Eng. Iran*, v. 48, p. 10037-10046, 2009.

RAHIMPOUR, M. R.; MOTTAGHI, H. R.; BARMAKI, M. M. Enhancement of urea, ammonia and carbon dioxide removal from industrial wastewater using a cascade of hydrolyser-desorber loops. *J. Chem. Eng. Iran*, v. 160, p. 594-606, 2010a.

RAHIMPOUR, M. R.; MOTTAGHI, H. R.; BARMAKI, M. M. A comparative study for simultaneous removal of urea, ammonia and carbon dioxide from industrial wastewater using a thermal hydrolyser. *J. Chem. Eng. Iran*, v. 164, p. 155-167, 2010b.

REDEMANN, C. E.; RIESENFELD, F. C.; VIOLA, F. S. L. Formation of biuret from urea. *Ind. Chem. Eng. United States*, v. 50, p. 633-636, 1958.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Sci. Chem. Eng. Denmark*, v. 41, p. 1171-1183, 1986.

SATYRO, M. A.; LI, Y. K.; AGARWAL, R. K.; SANTOLLANI, O. J. Modeling urea processes: A new thermodynamic model and software integration paradigm. *Page Resource Chem. Eng. Canada*, 2001.

SHEN, R. C. Rate of biuret formation from urea. *J. Agric. Food Chem. United States*, v. 7, p. 762-763, 1959.

SMITH J. M.; VAN NESS H.C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 7ª ed. Tradução de Eduardo M. Q. e Fernando L. P. P. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 627 p. Título original: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.

TOYO ENGINEERING CORPORATION, http://www.toyo-eng.co.jp/en/advantage/technology/ petrochemistry/ urea_technology, consultado em 05/01/2013.

ZHANG, X.; ZHANG, S.; YAO, P.; YUAN, Y. Modeling and simulation of high-pressure urea synthesis loop. *Comput. Chem. Eng. China*, v.29, p. 983-992, 2005.

APÊNDICE A

Teste de consistência de dados experimentais utilizados para estimar os parâmetros do modelo UNIQUAC

Os parâmetros termodinâmicos do modelo UNIQUAC foram obtidos por Isla e Irazoqui (1993) através da regressão de dados experimentais do sistema químico de síntese de ureia. Como estes parâmetros foram utilizados na construção do modelo termodinâmico que dá suporte ao modelo do reator, faz-se a seguir um teste de consistência termodinâmica destes dados.

Segundo Smith et al. (2007), dados experimentais consistentes devem obedecer à equação de Gibbs-Duhem. Se eles não obedecem a tal equação, existe um possível erro na sistematização dos dados.

A equação de Gibbs-Duhem, à pressão e temperatura constantes, é expressa da seguinte forma (SMITH et al., 2007):

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{A.1})$$

Onde x_i e γ_i são a fração molar e o coeficiente de atividade da espécie “i”, respectivamente.

A Equação (A.1) pode ser escrita em termos das derivadas dos coeficientes de atividade dos componentes em relação à composição de um componente escolhido arbitrariamente, obtendo-se:

$$\sum_i x_i \frac{d \ln \gamma_i}{dx_r} = 0 \quad (\text{A.2})$$

Sendo x_r o componente escolhido como referência para o cálculo das derivadas analíticas.

Neste teste, a água foi escolhida como componente de referência.

As derivadas analíticas, do logaritmo dos coeficientes de atividades, são dadas a seguir:

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i(T, x_i))}{\partial x_1} = \frac{\partial(\ln \gamma_i^C(T, x_i))}{\partial x_1} + \frac{\partial(\ln \gamma_i^R(T, x_i))}{\partial x_1} + \frac{\partial(\ln \gamma_i^{DH}(T, x_i))}{\partial x_1} \quad (A.3)$$

- Derivada do termo combinatorial:

Para o componente 1, obtém-se:

$$\frac{\partial(\ln \gamma_1^C(T, x_i))}{\partial x_1} = \left[-\frac{1}{x_1} + \frac{1}{\phi_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} \right] + 5q_1 \left[\frac{1}{\phi_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} + \frac{1}{\theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} \right] - \frac{l_1 \phi_1}{x_1} - \left[-\frac{\phi_1}{x_1^2} + \frac{1}{x_1} \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} \right] \sum_{j=1}^7 x_j l_j \quad (A.4)$$

Sendo,

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial x_1} = \frac{\left[q_1 \sum_{j=1}^7 x_j q_j - x_1 q_1^2 \right]}{\left[\sum_{j=1}^7 x_j q_j \right]^2} \quad (A.5)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} = \frac{\left[r_1 \sum_{j=1}^7 x_j r_j - x_1 r_1^2 \right]}{\left[\sum_{j=1}^7 x_j r_j \right]^2} \quad (A.6)$$

Para os demais componentes: i = 2, 3, 4, 5, 6, 7, obtém-se:

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i^C(T, x_i))}{\partial x_1} = \left[\frac{1}{\phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_1} \right] + 5q_i \left[\frac{1}{\phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_1} + \frac{1}{\theta_i} \frac{\partial \theta_i}{\partial x_1} \right] - \frac{l_i \phi_i}{x_i} - \left[\frac{1}{x_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial x_1} \right] \sum_{j=1}^7 x_j l_j \quad (A.7)$$

Sendo,

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^7 x_j q_j} \quad (A.8)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^7 x_j r_j} \quad (A.9)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial x_1} = \frac{[-x_i q_i q_1]}{\left[\sum_{j=1}^7 x_j q_j \right]^2} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial x_1} = \frac{[-x_i r_i r_1]}{\left[\sum_{j=1}^7 x_j r_j \right]^2} \quad (\text{A.11})$$

- Derivada do termo residual:

$$\frac{\partial (\ln \gamma_i^R(T, x_i))}{\partial x_1} = -q_i \left\{ \frac{\left(\sum_{j=1}^7 \tau_{ji} \frac{\partial \theta_j}{\partial x_1} \right)}{\sum_{j=1}^7 \theta_j \tau_{ji}} + \sum_{j=1}^7 \frac{\tau_{ij} \frac{\partial \theta_j}{\partial x_1} \left(\sum_{k=1}^7 \theta_k \tau_{kj} \right) - \theta_j \tau_{ij} \left(\sum_{k=1}^7 \tau_{kj} \frac{\partial \theta_j}{\partial x_1} \right)}{\left(\sum_{k=1}^7 \theta_k \tau_{kj} \right)^2} \right\} \quad (\text{A.12})$$

- Derivada do termo de Debye-Hückel para espécies moleculares:

$$\frac{\partial (\ln \gamma_i^{DH}(T, x_i))}{\partial x_1} = \frac{AM_i}{b^2} \frac{1}{I^{0,5}} \frac{\partial I}{\partial x_1} \left[1 + \frac{1}{(1 + bI^{0,5})^2} - \frac{2}{(1 + bI^{0,5})} \right] \quad (\text{A.13})$$

- Derivada do termo de Debye-Hückel para espécies iônicas:

$$\frac{\partial (\ln \gamma_i^{DH}(T, x_i))}{\partial x_1} = -0,5 A z_i^2 \frac{\partial I}{\partial x_1} \frac{[(I^{-0,5} + b) - b]}{(1 + bI^{0,5})^2} \quad (\text{A.14})$$

Sendo,

$$I = 0,5 \frac{\sum_{i=1}^7 x_i z_i^2}{\sum_{j=1}^7 M_j} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial I}{\partial x_1} = 0,5 \frac{z_1^2}{\sum_{j=1}^7 M_j} \quad (\text{A.16})$$

A equação de Gibbs-Duhem foi implementada na linguagem de programação *Matlab*.
A listagem do código da programação é mostrada no Apêndice C.

Após a execução do programa acima mencionado, obteve-se um resíduo na ordem de 10^{-4} para a equação de Gibbs-Duhem. Esse resultado mostra que os dados experimentais, utilizados por Isla e Irazoqui (1993) para obter os parâmetros do modelo UNIQUAC, apresentaram uma boa consistência termodinâmica.

APÊNDICE B

Metodologia para encontrar a temperatura associada a um valor de entalpia conhecido

Como foi mencionado na Seção 4.2.4, a equação do balanço térmico possui a entalpia como variável dependente do tempo. Essa equação é resolvida simultaneamente com as equações do balanço molar (o código completo da programação encontra-se no Apêndice G).

A seguir é mostrado o algoritmo para encontrar a temperatura associada ao valor da entalpia resultante da equação:

$$\frac{d(\Delta H_j)}{dt} = [\Delta H_{j-1} - \Delta H_j] + V_r(-\Delta H_I)r^I - V_r\Delta H_{II}r^{II} - V_r(\Delta H_{III})r^{III} \quad (B.1)$$

A Figura B.1 ilustra a série de células de mistura perfeita, utilizada para representar o reator, enfatizando que a entalpia de cada corrente possui a sua respectiva temperatura associada.

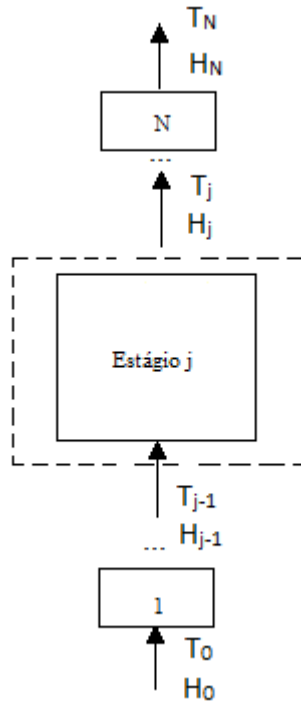


Figura B. 1: Representação da série de células de mistura perfeita.

A entalpia varia com a temperatura de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.2. Como a temperatura é uma variável implícita na equação da entalpia, um método numérico deve ser utilizado para encontrar o valor da temperatura. O método numérico de Newton-Raphson foi utilizado para calcular a temperatura iterativamente.

O método numérico supracitado requer o conhecimento da função e de sua respectiva derivada. No caso, a função é a expressão da entalpia descrita na Seção 3.2.2.

Pode-se notar, com base na Seção 3.2.2, que o cálculo da derivada analítica dessa função é um pouco laborioso.

A equação da entalpia contempla termos cuja derivada com relação à temperatura, a exemplo do que mostra a Equação (3.29), a seguir destacada, demanda um maior esforço quando comparado às derivadas de outros termos.

$$\frac{\partial(\ln \gamma_i^R(T, x))}{\partial T} = -q_i \left\{ \frac{\sum_j \left(\frac{\theta_j a_{ji} \tau_{ji}(T)}{T^2} \right)}{\sum_j (\theta_j \tau_{ji}(T))} + \sum_j \left[\frac{\frac{\theta_j a_{ij} \tau_{ij}(T)}{T^2} \sum_k (\theta_k \tau_{kj}(T)) - \theta_j \tau_{ij}(T) \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}(T)}{T^2} \right)}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}(T)) \right]^2} \right] \right\} \quad (\text{B.2})$$

Assim sendo, apresenta-se a seguir, apenas a derivada analítica da Equação (B.2). As demais derivadas são efetuadas facilmente. Elas são inseridas diretamente no código do modelo transiente, cuja listagem se encontra no Apêndice G.

$$\frac{\partial^2(\ln \gamma_i^R(T, x))}{\partial T^2} = df1 + df2 + df3 \quad (\text{B.3})$$

Onde

$$df1 = \left\{ \frac{\sum_j (\theta_j \tau_{ji}) \left[\sum_j \left(\frac{\theta_j a_{ji}^2 \tau_{ji}}{T^4} - 2 \frac{\theta_j a_{ji} \tau_{ji}}{T^3} \right) \right] - \left[\sum_j \left(\frac{\theta_j a_{ji} \tau_{ji}}{T^2} \right) \right]^2}{\left[\sum_j (\theta_j \tau_{ji}) \right]^2} \right\} \quad (\text{B.4})$$

$$df_2 = \sum_j \left\{ \frac{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^2 \left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \left(\frac{\theta_j a_{ij}^2 \tau_{ij}}{T^4} - 2 \frac{\theta_j a_{ij} \tau_{ij}}{T^3} \right) + \frac{\theta_j a_{ij} \tau_{ij}}{T^2} \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}}{T^2} \right) \right]}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^4} \right\} -$$

$$\sum_j \left\{ \frac{2 \frac{\theta_j a_{ij} \tau_{ij}}{T^2} \left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^2 \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}}{T^2} \right)}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^4} \right\}$$

(B.5)

$$df_3 = \sum_j \left\{ \frac{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^2 \left[\theta_j \tau_{ij} \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj}^2 \tau_{kj}}{T^4} - 2 \frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}}{T^3} \right) - \frac{2 \theta_j a_{ij} \tau_{ij}}{T^2} \sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}}{T^2} \right) \right]}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^4} \right\} -$$

$$\sum_j \left\{ \frac{2 \theta_j \tau_{ij} \sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \left[\sum_k \left(\frac{\theta_k a_{kj} \tau_{kj}}{T^2} \right) \right]^2}{\left[\sum_k (\theta_k \tau_{kj}) \right]^4} \right\}$$

(B.6)

APÊNDICE C

Listagem do programa, desenvolvido no Matlab, para testar a consistência termodinâmica de dados experimentais utilizados para estimar os parâmetros do modelo UNIQUAC

```
clear all
clc
%Espécies:H2O(1);NH3(2);CO2(3);NH4+(4);H2NCOO-(5);ureia(6);biureto(7)
%MODULO TERMODINÂMICO: Coeficiente de atividade
%Composição:
xi=[.1 .35 .1 .2 .2 0.04 0.01];
T=470;%K
%parâmetros do modelo Uniquac
NC=7;
#####
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij:
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
-272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
-96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
#####
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%li
for i=1:NC
li(i)=5*(ri(i)-qi(i))-(ri(i)-1);
end
%tetai
sum=0;
for j=1:NC
sum=sum+xi(j)*qi(j);
end
for i=1:NC
teta(i)=xi(i)*qi(i)/sum;
end
%derivadas de teta com relação a x1
%para i=1:
dteta(1)=(sum*qi(1) - qi(1)^2*xi(1))/sum^2;
for i=2:NC
dteta(i)=-qi(i)*qi(i)*xi(i)/sum^2;
end
%phi
sum=0;
for j=1:NC
sum=sum+xi(j)*ri(j);
end
for i=1:NC
phi(i)=xi(i)*ri(i)/sum;
end
```

```

%derivadas de phi com relação a x1
%para i=1:
dphi(1)=(sum*ri(1)-ri(1)^2*xi(1))/sum^2;
for i=2:NC
dphi(i)=-ri(i)*ri(1)*xi(1)/sum^2;
end
%tal(parâmetro de interação binária)

for i=1:NC
for j=1:NC
tal(i,j)=2.718.^(-aij(i,j)/T);
end

end
%Final das variáveis intermediárias
#####
%TERMO COMBINATORIAL
sum=0;
for j=1:NC
sum=sum+xi(j)*li(j);
end

for i=1:NC
gamaC(i)=2.718^(log(phi(i)/xi(i))+5*qi(i)*log(teta(i)/phi(i))...
+li(i)-(phi(i)/xi(i))*sum);
end
%derivadas de gamaC com relação a x1
%para i=1:
dgamaC(1)=(-phi(1)*xi(1)^-2 + xi(1)^-1*dphi(1))*xi(1)/phi(1)+...
5*qi(1)*(-teta(1)*phi(1)^-2*dphi(1)+phi(1)^-1*dteta(1))*phi(1)/teta(1)-...
li(1)*phi(1)/xi(1) - sum*(-phi(1)*xi(1)^-2 + xi(1)^-1*dphi(1));
for i=2:NC
dgamaC(i)=phi(i)^-1*dphi(i)+...
5*qi(i)*(-teta(i)*phi(i)^-2*dphi(i)+phi(i)^-1*dteta(i))*phi(i)/teta(i)-...
li(i)*phi(i)/xi(i) - sum*(xi(i)^-1*dphi(i));
end

%TERMO RESIDUAL
for i=1:NC
sf1=0;
termo1=0;
for j=1:NC
sf1=sf1+teta(j)*tal(j,i);
termo1=termo1+tal(j,i)*dteta(i);
end
sf22=0;
termo3=0;
for j=1:NC
sf21=0;
termo2=0;
for k=1:NC
sf21=sf21+teta(k)*tal(k,j);
termo2=termo2+tal(k,j)*dteta(i);
end
sf22=sf22+teta(j)*tal(i,j)/sf21;
termo3=termo3+(sf21*tal(i,j)*dteta(i)-teta(j)*tal(i,j)*termo2)/sf21^2;
end
gamaR(i)=2.718^(-qi(i)*(log(sf1)-1+sf22));
dgamaR(i)=-qi(i)*(termo1/sf1 + termo3);
end

```

```
#####
%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
%H2O(1);NH3(2);CO2(3);NH4+(4);H2NCOO-(5);ureia(6);biureto(7)
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for m=1:NC
soma1=soma1+M(m);
end
soma2=0;
for k=4:5
soma2=soma2+xi(k)*carga(k)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
dI=0.5*carga(1)^2/soma1;
%Espécies não-iônicas
for i=1:3
gamaDH(i)=2.718^(2*A/b^3*M(i)*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5)))-
2*log(1+b*I^0.5)));
dgamaDH(i)=A*M(i)*I^-0.5*dI*b^-2*(1+(1+b*I^0.5)^-2 - 2*(1+b*I^0.5)^-1);
end
%Espécies iônicas
for i=4:5
gamaDH(i)=2.718^(-carga(i)^2*A*I^0.5/(1+b*I^0.5));
dgamaDH(i)=-0.5*A*carga(i)^2*dI*((1+b*I^0.5)*I^-0.5 - b)/(1+b*I^0.5)^2;
end
%Espécies não-iônicas
for i=6:7
gamaDH(i)=2.718^(2*A/b^3*M(i)*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5)))-
2*log(1+b*I^0.5)));
dgamaDH(i)=A*M(i)*I^-0.5*dI*b^-2*(1+(1+b*I^0.5)^-2 - 2*(1+b*I^0.5)^-1);
end
#####
for i=1:NC
gama(i)=2.718^(log(gamaC(i))+log(gamaR(i))+log(gamaDH(i)));
dgama(i)=dgamaC(i)+dgamaR(i)+dgamaDH(i);
end
gama
dgama
soma=0;
for i=1:NC
soma=soma+1e-3*dgama(i)*xi(i);
end
```

APÊNDICE D

Listagem do programa computacional, desenvolvido no Matlab, para o cálculo dos coeficientes de atividade

```
clear all
clc
%Espécies:H2O(1);NH3(2);CO2(3);NH4+(4);H2NCOO-(5);ureia(6);biureto(7)
%MODULO TERMODINÂMICO: Coeficiente de atividade
xi=[.1 .2 .1 .2 .2 .1 .1];
for p=1:91
T=380:1:470;%K
%parâmetros do modelo Uniquac
NC=7;
#####
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij(Considerando parâmetros iguais para o
%biureto e ureia):
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
      847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
      2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
      -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
      -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
      91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
      91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
#####
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%li
for i=1:NC
li(i)=5*(ri(i)-qi(i))-(ri(i)-1);
end
%tetai
sum=0;
for j=1:NC
sum=sum+xi(j)*qi(j);
end
for i=1:NC
teta(i)=xi(i)*qi(i)/sum;
end
%phi
sum=0;
for j=1:NC
sum=sum+xi(j)*ri(j);
end
for i=1:NC
phi(i)=xi(i)*ri(i)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)

for i=1:NC
for j=1:NC
tal(i,j,p)=2.718.^(-aij(i,j)./T(p));
end
end
end
```

```

end
%TERMO COMBINATORIAL
sum=0;
for j=1:NC
    sum=sum+xi(j)*li(j);
end
for i=1:NC
    gamaC(i,p)=2.718^(log(phi(i)/xi(i))+5*qi(i)*log(teta(i)/phi(i))...
        +li(i)-(phi(i)/xi(i))*sum);
end
%TERMO RESIDUAL
for i=1:NC
    sf1=0;
    for j=1:NC
        sf1=sf1+teta(j)*tal(j,i,p);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
    end
    sf22=0;
    for j=1:NC
        sf21=0;
        for k=1:NC
            sf21=sf21+teta(k)*tal(k,j,p);
        end
        sf22=sf22+teta(j)*tal(i,j,p)/sf21;
    end
    gamaR(i,p)=2.718^(-qi(i)*(log(sf1)-1+sf22));
end
%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
%H2O(1);NH3(2);CO2(3);NH4+(4);H2NCOO-(5);ureia(6);biureto(7)
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T(p)-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for m=1:NC
    soma1=soma1+M(m);
end
soma2=0;
for k=4:5
    soma2=soma2+xi(k)*carga(k)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
%Espécies não-iônicas
for i=1:3
    gamaDH(i,p)=2.718^(2*A/b^3*M(i)*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-
2*log(1+b*I^0.5)));
end
%Espécies iônicas
for i=4:5
    gamaDH(i,p)=2.718^(-carga(i)^2*A*I^0.5/(1+b*I^0.5));
end
%Espécies não-iônicas
for i=6:7
    gamaDH(i,p)=2.718^(2*A/b^3*M(i)*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-
2*log(1+b*I^0.5)));

```



```

end
%Logo o coeficiente de atividade para todas as espécies será:
for i=1:NC

gama(i,p)=2.718^(log(gamaC(i,p))+log(gamaR(i,p))+log(gamaDH(i,p)));
end
end
%Gráficos
figure
plot(T,gama(1,1:91), T,gama(2,1:91), T,gama(3,1:91),T,1,'.k')
legend('água','amônia','dióxido de carbono','ideal')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Coeficientes de atividade')

figure
plot(T,gama(4,1:91), T,gama(5,1:91),T,1,'.k')
legend('íon amônio','íon carbamato','ideal')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Coeficientes de atividade')

figure
plot(T,gama(6,1:91), T,gama(7,1:91),T,1,'.k')
legend('ureia','biureto','ideal')
xlabel('Temperatura (K)')
ylabel('Coeficientes de atividade')

```

APÊNDICE E

Listagem do programa computacional, desenvolvido no Matlab, para o cálculo dos coeficientes de fugacidade

```
clc
clear all
%Programa para o cálculo do coeficiente de
%fugacidade
%composições molares da fase gasosa
%CO2(1);NH3(2)
yi=[.5 .5];
T=443;%K temperatura
for jj=1:160
P=1:1:160;%input('Pfug=');%bar
%parâmetro bM(calculado)
%constantes empíricas para o cálculo dos parâmetros(tabelado)
ci=[0 0.01 ];alfai=[3.1693 2.6435 ];betai=[253.17 561.63 ];
gamai=[1.2340 1.3884 ];deltai=[0.467 1.470 ]*10^-4;
for i=1:2
    bi(i)=10^(-gamai(i)-deltai(i)*T);
end
bM=0;
for i=1:2
bM=bM+yi(i).*bi(i);
end
%parâmetro cM(calculado)
cM=0;
for i=1:2
cM=cM+yi(i).*ci(i);
end
%parâmetro aM(calculado)
%parâmetros para as espécies puras(tabelado)
alfai0=[3.1693 1.83];
alfai1=[0 0.81 ];
betai0=[253.17 13.3 ];
betai1=[0 548.3 ];
%parâmetros alfaij0 calculado por Nakamura
alfaij0=[3.1693 3.1; 3.1 1.83];
%parâmetros betaij0 para duas espécies(calculado)
for i=1:2
    for j=1:2
betaij0(i,j)=(betai0(i)+betai0(j))/2;
    end
end
%parâmetros alfaij1 para duas espécies(calculado)
for i=1:2
    for j=1:2
alfaij1(i,j)=(alfai1(i).*alfai1(j))^0.5;
    end
end
%parâmetros betaij1 para duas espécies(calculado)
for i=1:2
    for j=1:2
betaij1(i,j)=(betai1(i).*betai1(j))^0.5;
```

```

        end
    end

    for i=1:2
        for j=1:2
            alfaij(i,j)=alfaij0(i,j)+alfaij1(i,j);
            betaij(i,j)=betaij0(i,j)+betaij1(i,j);
            aij(i,j)=alfaij(i,j)+betaij(i,j)/T;
        end
    end

    i=1:2;j=1:2;
    aM=0;
    for i=1:2
        aMj=0;
        for j=1:2
            aMj= aMj+yi(i) .* yi(j) .* aij(i,j);
        end
        aM=aM+aMj;
    end

    %Determinar o volume molar/fator de compressibilidade através da equação de
    estado: PHS
    %constante dos gases
    R=0.082;%atm.L/mol.K
    ks=0.1;
    erro=1;
    while abs(erro)>10^-10
        fks=R*T*(1+ks+ks.^2-ks.^3)/((bM*(1-ks).^3)/(4*ks)) ...
            -aM/(bM*(bM/(4*ks)+cM)/(4*ks))-P(jj);

        dfks=R*T*(bM/(4*ks)*(1-ks).^3*(1+2*ks-3*ks.^2) ...
            -(1+ks+ks.^2-ks.^3)*(-3*bM/(4*ks)*(1-ks).^2-bM/(4*ks.^2)*(1-
            ks).^3))/(bM.^2/(16*ks.^2)*(1-ks).^6) ...+
            +(aM/bM)*(bM/(16*ks.^2)+cM/(4*ks)).^2*(-2*bM/(16*ks.^2)-cM/(4*ks.^2));

        ks=ks-fks/dfks;
        erro=fks/dfks;
    end
    %VOLUME MOLAR:
    v=bM/(4*ks);%L
    %FATOR DE COMPRESSIBILIDADE:
    Z(jj)=P(jj)*v/(R*T);
    %CALCULANDO O COEFICIENTE DE FUGACIDADE
    %calculando o segundo somatório da expressão do coeficiente de
    fugacidade,separadamente:
    sf2=0;
    for n=1:4
        sf2=sf2+((-1)^n*(n+1)/(n+2)*(cM/v)^n+0.5);
    end
    %calculando o Primeiro somatório da expressão do coeficiente de
    %fugacidade,separadamente:
    sf12=0;
    for n=1:5
        sf12=sf12+((-1)^n/(n+1)*(cM/v)^n+1);
    end
    sf11=0;
    for i=1:2
        for j=1:2
            sf11=sf11+yi(j)*aij(i,j);
        end
    end

```

```

        lnfi(i,jj)=(4*ks-3*ks.^2)/(1-ks).^2+(bi(i)/bM)*(4*ks-2*ks.^2)/(1-
ks).^3-log(Z(jj)).*...+
        +(aM*ci(i)/(v.^2*R*T))*sf2-(2*sf12/(v*R*T))*sf11;
        fi(i,jj)=exp(lnfi(i,jj));
end
end

%Gráficos
figure
plot(P,fi(1,1:160),P,fi(2,1:160))
legend('dióxido de carbono', 'amônia')
xlabel('Pressão (bar)')
ylabel('Coeficiente de fugacidade')

```

APÊNDICE F

Listagem do programa computacional, desenvolvido no Matlab, para simulação do reator no estado estacionário

```
function f=Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso(x)
global C1E C2E C3E C4E C5E C6E C7E TE N
C1S=x(1);C2S=x(2);C3S=x(3);C4S=x(4);C5S=x(5);C6S=x(6);C7S=x(7);TS=x(8);
VReator=180000;%L
vol=VReator/N;
%Variáveis
Tref=298;%K
V=150;%Vazão volumétrica(L/s)
%Entrada:
C30=1;
%RAZOES:
aa=1;
bb=4;
C10=aa*C30;
C20=bb*C30;
C40=2;
C50=.1;
C60=0;
C70=2;
%outras variáveis:
%Calor de reação química a 298 K
dHR1=84000;%J/mol
dHR2=23000;%J/mol
dHR3=15000;%?(biureto)
%constante da taxa de reação de formação de ureia
a=C10/C40;
%constante da reação instânea
kinf=1e-4;
%concentração total de entrada do CSTR j
CE=C1E + C2E + C3E + C4E + C5E + C6E + C7E;%mol/L
%Vazão molar de entrada do CSTR j
L1E=C1E*V;
L2E=C2E*V;
L3E=C3E*V;
L4E=C4E*V;
L5E=C5E*V;
L6E=C6E*V;
L7E=C7E*V;
%Entalpia na corrente líquida de Entrada
%Agua(1)
Cp1=8.314*(3.470+1.45e-3*T+0.121e5*T^-2);%J/(mol*K)
dH1dE=8.314*(3.470*(TE-Tref)+ 1.45e-3*(TE.^2-Tref^2)./2- ...
0.121e5*(TE.^-1-Tref^-1));%J/(mol)
%ln(fug1)=(16.2620-3799.89/(T-46.80))*1e3;%Pa
dfug1E=3799.89./(TE-46.80).^2;
dfug1R=3799.89./(Tref-46.80).^2;
dH1PE=dH1dE- 8.314*(dfug1E.*TE.^2-dfug1R*Tref^2);%J/(mol)
%Amônia(2)
Cp2=8.314*(3.578+3.020e-3*T-0.186e5*T^-2);%J/(mol*K)
dH2dE=8.314*(3.578*(TE-Tref)+ 3.020e-3*(TE.^2-Tref^2)/2+...
```

```

0.186e5*(TE.^-1-Tref^-1));%J/(mol)
%f2=1e6*exp(-2.5141*10^3/T+0.28417*log(T)-2.5759*10^-3*T+14.6460);%Pa
dfug2E=2.5141*10^3*(1./TE.^2)+ 0.28417./TE- 2.5759*10^-3;
dfug2R=2.5141*10^3*(1./Tref.^2)+ 0.28417./Tref- 2.5759*10^-3;
dH2PE=dH2idE- 8.314*(dfug2E.*TE.^2-dfug2R*Tref^2);
%Dioxido de carbono(3)
%Cp3=8.314*(5.457+1.045e-3*T-1.157e5*T^-2);%J/(mol*K)
dH3idE=8.314*(5.457*(TE-Tref)+ 1.045e-3*(TE.^2-Tref^2)/2+ ...
1.157e5*(TE.^-1-Tref^-1));%J/(mol)
%H34=1e6*exp(-2.6560*10^3/T-0.35050*log(T)+6.3216*10^-3*T+...
%18.1575-1.12*exp(-2623.7/T));
dHenryE=2.6560*10^3*(1./TE.^2)- 0.35050*(1./TE)+ ...
6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*TE.^-2*exp(-2623.7./TE.^1);
dHenryR=2.6560*10^3*(1./Tref.^2)- 0.35050*(1./Tref)+ ...
6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*Tref.^-2*exp(-2623.7./Tref.^1);
dH3PE=dH3idE- 8.314*(dHenryE.*TE.^2-dHenryR*Tref^2);
%carbamato de amônio(4)
dH4PE=2*dH2PE+dH3PE+ ...
8.314*TE.^2*(-9.9068e3*TE.^-2+7.4296e-2*TE.^-1-5.3985e-3)-...
(8.314*Tref.^2*(-9.9068e3*Tref.^-2+7.4296e-2*Tref.^-1-5.3985e-3));
%ureia(5)
dH5PE=dH1PE+2*dH2PE+dH3PE+...
8.314*TE.^2*(1.7352e3*TE.^-2-4.7506e-2*TE.^-1+9.3576e-3)-...
(8.314*Tref.^2*(1.7352e3*Tref.^-2-4.7506e-2*Tref.^-1+9.3576e-3));
%biureto(6)
dH6PE=dH5PE;
%Frações molares na entrada do reator j:
x1E=C1E./CE;
x2E=C2E./CE;
x3E=C3E./CE;
x4E=C4E./CE;
x5E=C5E./CE;
x6E=C6E./CE;
x7E=C7E./CE;
dHPE= x1E.*dH1PE + x2E.*dH2PE + x3E.*dH3PE + ...
(x4E+x7E)*dH4PE + x5E.*dH5PE + x6E.*dH6PE;
%Entalpia em excesso
xi(1)=x1E;
xi(2)=x2E;
xi(3)=x3E;
xi(4)=x4E;
xi(5)=x5E;
xi(6)=x6E;
xi(7)=x7E;
run EXCESSO_TE_HL_fsolve
DgamaTE=8.314*TE^2*dln gamaX;
%Entalpia na corrente líquida de saída
%Água(1)
dH1idS=8.314*(3.470*(TS-Tref)+ 1.45e-3*(TS.^2-Tref^2)./2- ...
0.121e5*(TS.^-1-Tref^-1));%J/(mol)
dfug1S=3799.89./(TS-46.80).^2;
dH1PS=dH1idS- 8.314*(dfug1S.*TS.^2-dfug1R*Tref^2);%J/(mol)
%Amônia(2)
dH2idS=8.314*(3.578*(TS-Tref)+ 3.020e-3*(TS.^2-Tref^2)/2+ ...
0.186e5*(TS.^-1-Tref^-1));%J/(mol)
dfug2S=2.5141*10^3*(1./TS.^2)+ 0.28417./TS- ...
2.5759*10^-3;
dH2PS=dH2idS- 8.314*(dfug2S.*TS.^2-dfug2R*Tref^2);
%Dioxido de carbono(3)
dH3idS=8.314*(5.457*(TS-Tref)+ 1.045e-3*(TS.^2-Tref^2)/2+ ...
1.157e5*(TS.^-1-Tref^-1));%J/(mol)

```

```

dHenryS=2.6560*10^3*(1./TS.^2)- 0.35050*(1./TS)+ ...
    6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*TS.^-2*exp(-2623.7./TS.^1);
dH3PS=dH3idS- 8.314*(dHenryS.*TS.^2-dHenryR*Tref^2);
%carbamato de amônio(4)
dH4PS=2*dH2PS+dH3PS+...
    8.314*TS.^2*(-9.9068e3*TS.^-2+7.4296e-2*TS.^-1-5.3985e-3)-...
    (8.314*Tref.^2*(-9.9068e3*Tref.^-2+7.4296e-2*Tref.^-1-5.3985e-3));
%ureia(5)
dH5PS=dH1PS+2*dH2PS+dH3PS+...
    8.314*TS.^2*(1.7352e3*TS.^-2-4.7506e-2*TS.^-1+9.3576e-3)-...
    (8.314*Tref.^2*(1.7352e3*Tref.^-2-4.7506e-2*Tref.^-1+9.3576e-3));
%biureto(6)
dH6PS=dH5PS;
%Frações molares na saída do reator j:
CS=C1S + C2S + C3S + C4S + C5S +C6S +C7S;%mol/L
x1S=C1S./CS;
x2S=C2S./CS;
x3S=C3S./CS;
x4S=C4S./CS;
x5S=C5S./CS;
x6S=C6S./CS;
x7S=C7S./CS;
%Entalpia em excesso
xi(1)=x1S;
xi(2)=x2S;
xi(3)=x3S;
xi(4)=x4S;
xi(5)=x5S;
xi(6)=x6S;
xi(7)=x7S;
run EXCESSO_TS_HL_fsolve
DgamaTS=8.314*TS^2*dlnGamaX;

dHPS=x1S.*dH1PS + x2S.*dH2PS+ x3S.*dH3PS+...
    (x4S+x7S)*dH4PS+ x5S.*dH5PS+ x6S.*dH6PS;
%Vazão molar de saída do CSTR j
L1S=C1S*V;
L2S=C2S*V;
L3S=C3S*V;
L4S=C4S*V;
L5S=C5S*V;
L6S=C6S*V;
L7S=C7S*V;
%Taxa de reação
%I)
r1=kinf*C2S.^2.*C3S;%mol/(L*s)
%II)
k2=1.9e5*exp(-4.2e4./(8.314*TS))*(1/3600);%1/s
r2=k2.*C4S.*(1+a- C4S./C40);%(mols de ureia formado)/L*s
%III)
k3=2.1e7*exp(-8.5e4./(8.314*TS));%1/h
r3=k3.*(C50-C5S).^2*(1/3600);%mol/(L*s)
%Balanço molar
f=[
    (L1E- L1S+ vol*r2)%agua
    (L2E- L2S- 2*r1*vol+ vol*r3)%amonia
    (L3E- L3S - r1*vol)%CO2
    (L4E- L4S+ r1*vol- vol*r2)%amônio
    (L5E- L5S+ vol*r2- 2*vol*r3)% ureia
    (L6E- L6S+ vol*r3)%biureto
    (L7E- L7S+ r1*vol- vol*r2)%carbamato

```

```

(L1E+L2E+L3E+L4E+L5E+L6E)*(dHPE-DgammaTE)-...
(L1S+L2S+L3S+L4S+L5S+L6S)*(dHPS-DgammaTS)+...
dHR1*r1*vol - dHR2*r2*vol - dHR3*r3*vol];
end

%PROGRAMA EXECUTÁVEL:
clear all
clc
global C1E C2E C3E C4E C5E C6E C7E TE N
N=input('Numero de Estágios = ');
C1E=1;
C2E=4;
C3E=1;
C4E=2;
C5E =0.1;
C6E =0;
C7E=2;
TE=400;
x0=[C1E C2E C3E C4E C5E C6E C7E TE];
a0=[ C1E C2E C3E C4E C5E C6E C7E TE];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a1=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a2=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a3=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');

```



```

y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a4=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a5=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a6=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a7=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a8=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);

```

```

C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a9=y;

```

```

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a10=y;

```

```

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a11=y;

```

```

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a12=y;

```

```

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a13=y;

```

```

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a14=y;

C1E=y(1);
C2E=y(2);
C3E=y(3);
C4E=y(4);
C5E=y(5);
C6E=y(6);
C7E=y(7);
TE=y(8);
x0=[y(1) y(2) y(3) y(4) y(5) y(6) y(7) y(8)];
options=optimset('Display','iter');
y=fsolve('Fsolve_steady_nao_isotermico_Excesso',x0,options);
a15=y;
%Gráficos
C=[a0;a1;a2;a3;a4;a5;a6;a7;a8;a9;a10;a11;a12;a13;a14;a15];
%Perfil de concentrações
figure
plot(0:N,C(1:N+1,1),0:N,C(1:N+1,2),0:N,C(1:N+1,3),0:N,C(1:N+1,4),0:N,C(1:N+1,5),0:N,C(1:N+1,6),0:N,C(1:N+1,7))
%Perfil de temperatura
figure
plot(0:N,C(1:N+1,8))

```

APÊNDICE G

Listagem do programa computacional, desenvolvido no Matlab, para simulação do reator no estado transiente

```
%Programa para o reator de ureia
%Método de Runge-Kutta de quarta ordem:
%Método de Newton-Raphson
%componentes do sistema:
H2O(1);NH3(2);CO2(3);NH4+(4);NH2CONH2(5);NH2CONHCONH2(6);H2NCOO-(7)
clc
clear all
%Dados de Entrada
%+++++
%Parâmetros
N=input('Numero de Estágios = ');
VReator=180000;%L
vol=VReator/N;
%Variáveis
T0=400;%input('T0= ');%K
Tref=298;%K
V=150;%Vazão volumétrica(L/s)
%Entrada:
C30=1;
%RAZOES:
aa=1;%input('aa = ');
b=4;%input('b = ');
C10=aa*C30;
C20=b*C30;
C40=2;%amônio
C50=.1;
C60=0.0;
C70=2;%carbamato
%outras variáveis:
%Calor de reação química a 298 K
dHR1=84000;%J/mol
dHR2=23000;%J/mol
dHR3=15000;%?(biureto)
%constante da taxa de reação de formação de ureia
a=C10/C40;
%constante da reação instanânea
kinf=1e-4;
%+++++
C1(1:1:N+1,1)=C10;
C2(1:1:N+1,1)=C20;
C3(1:1:N+1,1)=C30;
C4(1:1:N+1,1)=C40;
C5(1:1:N+1,1)=C50;
C6(1:1:N+1,1)=C60;
C7(1:1:N+1,1)=C70;
T(1:1:N+1,1)=T0;
%Inicialização para o Reator I na entalpia
H(1:1:N+1,1)=0;
%Passo de integração do método de Rungge-Kutta
h=1;
```

```

for k=1:1000

    for j=1:N
        %Composição na corrente de Entrada
        C1(1,k)=C10;
        C2(1,k)=C20;
        C3(1,k)=C30;
        C4(1,k)=C40;
        C5(1,k)=C50;
        C6(1,k)=C60;
        C7(1,k)=C70;
        %Temperatura na corrente de Entrada
        T(1,k)=T0;
        %concentração total de entrada do CSTR j
        C(j,k)=C1(j,k) + C2(j,k) + C3(j,k) + C4(j,k) + C5(j,k) +
        C6(j,k)+C7(j,k); %mol/L
        %Vazão molar de entrada do CSTR j
        L1(j,k)=C1(j,k)*V;
        L2(j,k)=C2(j,k)*V;
        L3(j,k)=C3(j,k)*V;
        L4(j,k)=C4(j,k)*V;
        L5(j,k)=C5(j,k)*V;
        L6(j,k)=C6(j,k)*V;
        L7(j,k)=C7(j,k)*V;
        %Frações molares na entrada do reator j:
        x1(j,k)=C1(j,k)./C(j,k);
        x2(j,k)=C2(j,k)./C(j,k);
        x3(j,k)=C3(j,k)./C(j,k);
        x4(j,k)=C4(j,k)./C(j,k);
        x5(j,k)=C5(j,k)./C(j,k);
        x6(j,k)=C6(j,k)./C(j,k);
        x7(j,k)=C7(j,k)./C(j,k);
        %Frações molares na saída do reator j:
        C(j+1,k)=C1(j+1,k) + C2(j+1,k) + C3(j+1,k) + C4(j+1,k) + C5(j+1,k) +...
        C6(j+1,k)+C7(j+1,k); %mol/L
        x1(j+1,k)=C1(j+1,k)./C(j+1,k);
        x2(j+1,k)=C2(j+1,k)./C(j+1,k);
        x3(j+1,k)=C3(j+1,k)./C(j+1,k);
        x4(j+1,k)=C4(j+1,k)./C(j+1,k);
        x5(j+1,k)=C5(j+1,k)./C(j+1,k);
        x6(j+1,k)=C6(j+1,k)./C(j+1,k);
        x7(j+1,k)=C7(j+1,k)./C(j+1,k);
        %.....
        %cálculo de energia

        %ENTRADA:
        %Variação de entalpia ideal da mistura num estado padrão
        run DHPE
        dHP(j,k)= x1(j,k).*dH1P(j,k) + x2(j,k).*dH2P(j,k) + x3(j,k).*dH3P(j,k)
        +...
        (x4(j,k)+x7(j,k)).*dH4P(j,k) + x5(j,k).*dH5P(j,k) + x6(j,k).*dH6P(j,k);
        %Inserindo o termo da Entalpia em excesso para a corrente de entrada:
        %adaptação das variáveis do modelo termodinâmico
        xi(1)=x1(j,k);
        xi(2)=x2(j,k);
        xi(3)=x3(j,k);
        xi(4)=x4(j,k);
        xi(5)=x7(j,k);
        xi(6)=x5(j,k);
        xi(7)=x6(j,k);
    end
end

```



```

run DHPDENTRO
fa=vol*dHP*C;
dfa=vol*ddHP*C;

%Inserindo o termo da Entalpia em excesso para a corrente de entrada:
%Frações molares na entrada do reator j:
C(j,k)=C1(j,k) + C2(j,k) + C3(j,k) + C4(j,k) + C5(j,k) +
C6(j,k)+C7(j,k);%mol/L
x1(j,k)=C1(j,k)./C(j,k);
x2(j,k)=C2(j,k)./C(j,k);
x3(j,k)=C3(j,k)./C(j,k);
x4(j,k)=C4(j,k)./C(j,k);
x5(j,k)=C5(j,k)./C(j,k);
x6(j,k)=C6(j,k)./C(j,k);
x7(j,k)=C7(j,k)./C(j,k);
%adaptação de variáveis
xi(1)=x1(j,k);
xi(2)=x2(j,k);
xi(3)=x3(j,k);
xi(4)=x4(j,k);
xi(5)=x7(j,k);
xi(6)=x5(j,k);
xi(7)=x6(j,k);
% run Excesso_TE
%      DLNGAMAT(j,k)=8.314*T(j,k).^2.*dln gamaX;

%Inserindo o termo da Entalpia em excesso para a corrente de entrada:
run Excesso_DENTRO1
dln gamaX=0;
D2ln gamaX=0;
for ii=1:7
    dln gamaX=dln gamaX+dln gama(ii).*xi(ii);
    D2ln gamaX =D2ln gamaX + D2ln gama(ii).*xi(ii);
end
DLNGAMAT(j,k)=8.314*T(j,k).^2.*dln gamaX;
D2LNGAMAT(j,k)=8.314*(T(j,k).^2*D2ln gamaX + 2*T(j,k).*dln gamaX);

%Inserindo o termo da Entalpia em excesso para a corrente de saída:
%Frações molares na saída do reator j:
C(j+1,k)=C1(j+1,k) + C2(j+1,k) + C3(j+1,k) + C4(j+1,k) + C5(j+1,k) +...
C6(j+1,k)+C7(j+1,k);%mol/L
x1(j+1,k)=C1(j+1,k)./C(j+1,k);
x2(j+1,k)=C2(j+1,k)./C(j+1,k);
x3(j+1,k)=C3(j+1,k)./C(j+1,k);
x4(j+1,k)=C4(j+1,k)./C(j+1,k);
x5(j+1,k)=C5(j+1,k)./C(j+1,k);
x6(j+1,k)=C6(j+1,k)./C(j+1,k);
x7(j+1,k)=C7(j+1,k)./C(j+1,k);
%adaptação de variáveis
xi(1)=x1(j+1,k);
xi(2)=x2(j+1,k);
xi(3)=x3(j+1,k);
xi(4)=x4(j+1,k);
xi(5)=x7(j+1,k);
xi(6)=x5(j+1,k);
xi(7)=x6(j+1,k);
run Excesso_DENTRO2
dln gamaX=0;
D2ln gamaX=0;
for ii=1:7

```

```

        dlngamaX=dlngamaX+dlngama(ii).*xi(ii);
        D2lngamaX =D2lngamaX + D2lngama(ii).*xi(ii);
    end
    DLNGAMAT(j+1,k)=8.314*T(j+1,k).^2.*dlngamaX;
    D2LINGAMAT(j+1,k)=8.314*(T(j+1,k).^2*D2lngamaX + 2*T(j+1,k).*dlngamaX);

%Variação de entalpia real da mistura dentro do reator:
    f=(fa-(DLNGAMAT(j+1,k)- DLNGAMAT(j,k)))-H(j+1,k+1);

    df=dfa-(D2LINGAMAT(j+1,k)-D2LINGAMAT(j,k));

    T(j+1,k+1)=T(j+1,k+1)-f./df;
    erro=-f./df;
end

    end

end

%Gráficos:
#####
%Perfil de Temperatura ao longo do tempo nos estágios 1, 5 e 15.
t=0:1:k;
figure
plot(t,T(N+1,1:end),t,T(N-9,1:end),t,T(N-13,1:end));
legend('T15','T5','T1')
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Temperatuta (K)')

%Perfil de Temperatura ao longo da coluna
figure
plot(0:N,T(1:N+1,k))
xlabel('Número de estágios')
ylabel('Temperatuta (K)')

%Perfil de concentração ao longo da coluna
z=0:N;
figure
plot(z,C1(1:N+1,k),z,C2(1:N+1,k),z,C3(1:N+1,k),z,C4(1:N+1,k),z,C5(1:N+1,k),
z,C6(1:N+1,k),C7(1:N+1,k))
xlabel('Número de estágios')
ylabel('Concentração molar (mol/L)')
legend('H2O','NH3','CO2','NH4+','ureia','biu','carb')

%perfil de concentração do biureto
figure
plot(z,C6(1:N+1,k))
xlabel('Número de estágios')
ylabel('Concentração molar (mol/L)')
legend('biu')

% Perfil de concentração ao longo do tempo
figure
plot(t,C1(N+1,1:end),t,C2(N+1,1:end),t,C3(N+1,1:end),t,C4(N+1,1:end),t,C5(N
+1,1:end),t,C6(N+1,1:end),C7(N+1,1:end))
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('Concentração molar (mol/L)')
legend('H2O','NH3','CO2','NH4+','ureia','biu','carb')

```

APÊNDICE H

Listagem de funções auxiliares contidas nos códigos apresentados nos Apêndices F e G

i) Função DHPDENTRO

```
%Entalpia dentro do reator
%Agua(1)
dH1id=8.314*(3.470*(T(j+1,k+1)-T(j,k))+ 1.45e-3*(T(j+1,k+1).^2-
T(j,k).^2)/2- ...
    0.121e5*(T(j+1,k+1).^-1-T(j,k).^-1));%J/(mol)
dfug1=3799.89./(T(j+1,k+1)-46.80).^2;
dfug1E=3799.89./(T(j,k)-46.80).^2;
dH1P=dH1id- 8.314*(dfug1.*T(j+1,k+1).^2-dfug1E.*T(j,k).^2);%J/(mol)
%Amônia(2)
dH2id=8.314*(3.578*(T(j+1,k+1)-T(j,k))+ 3.020e-3*(T(j+1,k+1).^2-
T(j,k).^2)/2+...
    0.186e5*(T(j+1,k+1).^-1-T(j,k).^-1));%J/(mol)
dfug2=2.5141*10^3*(1./T(j+1,k+1).^2)+ 0.28417./T(j+1,k+1)- ...
    2.5759*10^-3;
dfug2E=2.5141*10^3*(1./T(j,k).^2)+ 0.28417./T(j,k)- ...
    2.5759*10^-3;
dH2P=dH2id- 8.314*(dfug2.*T(j+1,k+1).^2-dfug2E.*T(j,k).^2);
%Dioxido de carbono(3)
dH3id=8.314*(5.457*(T(j+1,k+1)-T(j,k))+ 1.045e-3*(T(j+1,k+1).^2-
T(j,k).^2)/2+ ...
    1.157e5*(T(j+1,k+1).^-1-T(j,k).^-1));%J/(mol)
dHenry=2.6560*10^3*(1./T(j+1,k+1).^2)- 0.35050*(1./T(j+1,k+1))+ ...
    6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*T(j+1,k+1).^-2*exp(-2623.7./T(j+1,k+1).^1);
dHenryE=2.6560*10^3*(1./T(j,k).^2)- 0.35050*(1./T(j,k))+ ...
    6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*T(j,k).^-2*exp(-2623.7./T(j,k).^1);
dH3P=dH3id- 8.314*(dHenry.*T(j+1,k+1).^2-dHenryE.*T(j,k).^2);
%carbamato de amônio(4e7)
dH4P=2*dH2P+dH3P+...
    8.314*T(j+1,k+1).^2*(-9.9068e3*T(j+1,k+1).^-2+7.4296e-2*T(j+1,k+1).^-1-
5.3985e-3)-...
    (8.314*T(j,k).^2*(-9.9068e3*T(j,k).^-2+7.4296e-2*T(j,k).^-1-5.3985e-
3));
%ureia(5)
dH5P=dH1P+2*dH2P+dH3P+...
    8.314*T(j+1,k+1).^2*(1.7352e3*T(j+1,k+1).^-2-4.7506e-2*T(j+1,k+1).^-
1+9.3576e-3)-...
    (8.314*T(j,k).^2*(1.7352e3*T(j,k).^-2-4.7506e-2*T(j,k).^-1+9.3576e-3));
%biureto(6)
dH6P=dH5P;
% Frações molares na saída do reator j:
C=C1(j+1,k+1) + C2(j+1,k+1) + C3(j+1,k+1) + C4(j+1,k+1) + C5(j+1,k+1) +...
    C6(j+1,k+1)+C7(j+1,k+1);%mol/L
x1=C1(j+1,k+1)./C;
x2=C2(j+1,k+1)./C;
x3=C3(j+1,k+1)./C;
x4=C4(j+1,k+1)./C;
x5=C5(j+1,k+1)./C;
x6=C6(j+1,k+1)./C;
x7=C7(j+1,k+1)./C;
```

```

%Energia molar total da corrente de saída:
dHP=x1.*dH1P + x2.*dH2P+ x3.*dH3P+...
      (x4+x7). *dH4P+ x5.*dH5P+ x6.*dH6P;

%Derivada da entalpia com relação a temperatura
%Água(1)
ddH1id=8.314*(3.470 + 1.45e-3*T(j+1,k+1)+ 0.121e5*T(j+1,k+1).^2);%J/(mol)
ddfug1=-2*3799.89./(T(j+1,k+1)-46.80).^3;
ddH1P=ddH1id- 8.314*(ddfug1.*T(j+1,k+1).^2 + 2*ddfug1.*T(j+1,k+1));%J/(mol)
%Amônia(2)
ddH2id=8.314*(3.578 + 3.020e-3*T(j+1,k+1)- 0.186e5*T(j+1,k+1).^2);%J/(mol)
ddfug2=-2*2.5141*10^3*(1./T(j+1,k+1).^3)- 0.28417./T(j+1,k+1).^2;
ddH2P=ddH2id- 8.314*(ddfug2.*T(j+1,k+1).^2+2*ddfug2.*T(j+1,k+1));
%Dioxido de carbono(3)
ddH3id=8.314*(5.457 + 1.045e-3*T(j+1,k+1)- 1.157e5*T(j+1,k+1).^2);%J/(mol)
ddHenry=-2*2.6560*10^3*T(j+1,k+1).^3+ 0.35050./T(j+1,k+1).^2- ...
      1.12*2623.7*((-2*T(j+1,k+1).^3.*exp(-2623.7./T(j+1,k+1).^1))+...
      2623.7*T(j+1,k+1).^4*exp(-2623.7./T(j+1,k+1).^1));
ddH3P=ddH3id- 8.314*(ddHenry.*T(j+1,k+1).^2 + 2*T(j+1,k+1).*dHenry);
%carbamato de amônio(4)
ddH4P= 2*ddH2P + ddH3P+ ...
      8.314*(2*T(j+1,k+1).*(-9.9068e3.*T(j+1,k+1).^2 + 7.4296e-
2.*T(j+1,k+1).^1 - 5.3985e-3))+...
      T(j+1,k+1).^2.*(2.*9.9068e3.*T(j+1,k+1).^3 - 7.4296e-2.*T(j+1,k+1).^2));
ddH4id=2*ddH2id+ddH3id;
%ureia(5)
ddH5P=ddH1P+2*ddH2P+ddH3P+...
      8.314*(2*T(j+1,k+1)*(1.7352e3*T(j+1,k+1).^2-4.7506e-2*T(j+1,k+1).^1+9.3576e-3))+...
      T(j+1,k+1).^2*(-2*1.7352e3*T(j+1,k+1).^3+4.7506e-2*T(j+1,k+1).^2));
%biureto(6)
ddH6P=ddH5P;
ddHP=x1.*ddH1P + x2.*ddH2P+ x3.*ddH3P+...
      (x4+x7). *ddH4P+ x5.*ddH5P+ x6.*ddH6P;

```

ii) Função DHPE

```

%Entalpia na corrente líquida de Entrada (Temperatura T(j,k))
%Água(1)
%Cp1=8.314*(3.470+1.45e-3*T+0.121e5*T^2);%J/(mol*K)
dH1id(j,k)=8.314*(3.470*(T(j,k)-Tref)+ 1.45e-3*(T(j,k).^2-Tref^2)./2- ...
      0.121e5*(T(j,k).^1-Tref^1));%J/(mol)
%ln(fug1)=(16.2620-3799.89/(T-46.80))*1e3;%Pa
dfug1(j,k)=3799.89./(T(j,k)-46.80).^2;
dfug1R=3799.89./(Tref-46.80).^2;
dH1P(j,k)=dH1id(j,k)- 8.314*(dfug1(j,k).*T(j,k).^2-dfug1R*Tref^2);%J/(mol)
%Amônia(2)
%Cp2=8.314*(3.578+3.020e-3*T-0.186e5*T^2);%J/(mol*K)
dH2id(j,k)=8.314*(3.578*(T(j,k)-Tref)+ 3.020e-3*(T(j,k).^2-Tref^2)/2+...
      0.186e5*(T(j,k).^1-Tref^1));%J/(mol)
%f2=1e6*exp(-2.5141*10^3/T+0.28417*log(T)-2.5759*10^-3*T+14.6460);%Pa
dfug2(j,k)=2.5141*10^3*(1./T(j,k).^2)+ 0.28417./T(j,k)- 2.5759*10^-3;
dfug2R=2.5141*10^3*(1./Tref.^2)+ 0.28417./Tref- 2.5759*10^-3;
dH2P(j,k)=dH2id(j,k)- 8.314*(dfug2(j,k).*T(j,k).^2-dfug2R*Tref^2);
%Dioxido de carbono(3)
%Cp3=8.314*(5.457+1.045e-3*T-1.157e5*T^2);%J/(mol*K)
dH3id(j,k)=8.314*(5.457*(T(j,k)-Tref)+ 1.045e-3*(T(j,k).^2-Tref^2)/2+ ...

```

```

1.157e5*(T(j,k).^(-1-Tref^-1));%J/(mol)
dHenry(j,k)=2.6560*10^3*(1./T(j,k).^2)- 0.35050*(1./T(j,k))+ ...
6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*T(j,k).^(-2)*exp(-2623.7./T(j,k).^1);
dHenryR=2.6560*10^3*(1./Tref.^2)- 0.35050*(1./Tref)+ ...
6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*Tref.^(-2)*exp(-2623.7./Tref.^1);
dH3P(j,k)=dH3id(j,k)- 8.314*(dHenry(j,k).*T(j,k).^2-dHenryR*Tref^2);
%carbamato de amônio(4e7)
dH4P(j,k)=2*dH2P(j,k)+dH3P(j,k)+ ...
8.314*T(j,k).^2*(-9.9068e3*T(j,k).^(-2)+7.4296e-2*T(j,k).^(-1)-5.3985e-3)-
...
(8.314*Tref.^2*(-9.9068e3*Tref.^(-2)+7.4296e-2*Tref.^(-1)-5.3985e-3));
dH4id(j,k)=2*dH2id(j,k)+dH3id(j,k);
%ureia(5)
dH5P(j,k)=dH1P(j,k)+2*dH2P(j,k)+dH3P(j,k)+...
8.314*T(j,k).^2*(1.7352e3*T(j,k).^(-2)-4.7506e-2*T(j,k).^(-1)+9.3576e-3)-
...
(8.314*Tref.^2*(1.7352e3*Tref.^(-2)-4.7506e-2*Tref.^(-1)+9.3576e-3));
dH5id(j,k)=dH1id(j,k)+2*dH2id(j,k)+dH3id(j,k);
%biureto(6)
dH6P(j,k)=dH5P(j,k);
dH6id(j,k)=dH5id(j,k);

```

iii) Função DHPS

```

%Entalpia na corrente líquida de saída (Temperatura T(j+1,k))
%Agua(1)
dH1id(j+1,k)=8.314*(3.470*(T(j+1,k)-Tref)+ 1.45e-3*(T(j+1,k).^2-
Tref^2)./2- ...
0.121e5*(T(j+1,k).^(-1-Tref^-1));%J/(mol)
dfug1(j+1,k)=3799.89./(T(j+1,k)-46.80).^2;
dH1P(j+1,k)=dH1id(j+1,k)- 8.314*(dfug1(j+1,k).*T(j+1,k).^2-
dfug1R*Tref^2);%J/(mol)
%Amônia(2)
dH2id(j+1,k)=8.314*(3.578*(T(j+1,k)-Tref)+ 3.020e-3*(T(j+1,k).^2-
Tref^2)/2+...
0.186e5*(T(j+1,k).^(-1-Tref^-1));%J/(mol)
dfug2(j+1,k)=2.5141*10^3*(1./T(j+1,k).^2)+ 0.28417./T(j+1,k)- ...
2.5759*10^-3;
dH2P(j+1,k)=dH2id(j+1,k)- 8.314*(dfug2(j+1,k).*T(j+1,k).^2-dfug2R*Tref^2);
%Dioxido de carbono(3)
dH3id(j+1,k)=8.314*(5.457*(T(j+1,k)-Tref)+ 1.045e-3*(T(j+1,k).^2-
Tref^2)/2+ ...
1.157e5*(T(j+1,k).^(-1-Tref^-1));%J/(mol)
dHenry(j+1,k)=2.6560*10^3*(1./T(j+1,k).^2)- 0.35050*(1./T(j+1,k))+ ...
6.3216*10^-3 - 1.12*2623.7*T(j+1,k).^(-2)*exp(-2623.7./T(j+1,k).^1);
dH3P(j+1,k)=dH3id(j+1,k)- 8.314*(dHenry(j+1,k).*T(j+1,k).^2-
dHenryR*Tref^2);
%carbamato de amônio(4e7)
dH4P(j+1,k)=2*dH2P(j+1,k)+dH3P(j+1,k)+...
8.314*T(j+1,k).^2*(-9.9068e3*T(j+1,k).^(-2)+7.4296e-2*T(j+1,k).^(-1)-
5.3985e-3)-...
(8.314*Tref.^2*(-9.9068e3*Tref.^(-2)+7.4296e-2*Tref.^(-1)-5.3985e-3));
dH4id(j+1,k)=2*dH2id(j+1,k)+dH3id(j+1,k);
%ureia(5)
dH5P(j+1,k)=dH1P(j+1,k)+2*dH2P(j+1,k)+dH3P(j+1,k)+...
8.314*T(j+1,k).^2*(1.7352e3*T(j+1,k).^(-2)-4.7506e-2*T(j+1,k).^(-1)+
9.3576e-3)-...
(8.314*Tref.^2*(1.7352e3*Tref.^(-2)-4.7506e-2*Tref.^(-1)+9.3576e-3));
dH5id(j+1,k)=dH1id(j+1,k)+2*dH2id(j+1,k)+dH3id(j+1,k);
%biureto(6)

```

```
dH6P(j+1,k)=dH5P(j+1,k);
dH6id(j+1,k)=dH5id(j+1,k);
```

iv) Função EXCESSO DENTRO 1

```
%Entalpia em excesso na saída na temperatura T(j+1,k)
%MODULO TERMODINÂMICO: cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
-272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
-96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC
    sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
end
for ii=1:NC
    teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)
for ii=1:NC
    for jj=1:NC
        tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./T(j,k));
    end
end

%TERMO RESIDUAL
for ii=1:NC
    sf1=0;
    sdf1=0;
    SFA=0;
    for jj=1:NC
        sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);
        sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j,k).^2;
        SFA=SFA+(aij(jj,ii)^2*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j,k).^4)-...
            2*(aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j,k).^3);
    end
    sdf2=sdf1/sf1;
    DDFA=(sf1*SFA-sdf1*sdf1)/sf1^2;

    sdf4=0;
    DDFB=0;
    DDFC=0;
    for jj=1:NC
        sf21=0;
        sdf3=0;
```



```

SFC=0;
for kk=1:NC
    sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
    sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j,k).^2;
    SFC=SFC + (aij(kk,jj)^2*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j,k).^4)-...
    2*(aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j,k).^3);
end
    sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j,k).^2-
...
    sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;

SFB1=sf21*(aij(ii,jj)^2*teta(jj)*tal(ii,jj)./T(j,k).^4)-...
    2*(aij(ii,jj)*teta(jj)*tal(ii,jj)./T(j,k).^3);
SFB2=sdf3*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j,k).^2;
SFB3=2*sf21^2*SFB2;
DDFB=DDFB+(sf21^2*SFB1+SFB2-SFB3)/sf21^4;
DDFC=DDFC+(sf21^2*SFC*teta(jj)*tal(ii,jj)-...
    2*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)*sdf3./T(j,k).^2-...
    2*teta(jj)*tal(ii,jj)*sf21*sdf3^2)/sf21^4;
end

%Derivada PRIMEIRA do logaritmo do coeficiente de atividade inerente
%ao termo residual
dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
%Derivada SEGUNDA do logaritmo do coeficiente de atividade inerente
%ao termo residual
DDF(ii)=-qi(ii)*(DDFA+DDFB-DDFC);

end

%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T(j,k)-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for mm=1:NC
    soma1=soma1+M(mm);
end
soma2=0;
for kk=4:5
    soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
%Espécies não-iônicas
for ii=1:3
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    D2lngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(2*1.164*10^-5);
end
%Espécies iônicas
for ii=4:5

```

```

dln gamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
D2l ngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(2*1.164*10^-5);
end
%Espécies não-iônicas
for ii=6:7
    dln gamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    D2l ngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(2*1.164*10^-5);
end
for ii=1:NC
    dln gama(ii)=dln GR(ii) + dln gamaDH(ii);
    D2l ngama(ii)=DDF(ii)+D2l ngamaDH(ii);
end

```

v) Função EXCESSO DENTRO 2

```

%Entalpia em excesso na saída na temperatura T(j+1,k)
%MODULO TERMODINÂMICO: cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
    847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
    2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
    -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
    -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC
    sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
end
for ii=1:NC
    teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)
for ii=1:NC
    for jj=1:NC
        tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./T(j+1,k));
    end
end

%TERMO RESIDUAL
for ii=1:NC
    sf1=0;
    sdf1=0;
    SFA=0;
    for jj=1:NC
        sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
        sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j+1,k).^2;
        SFA=SFA+(aij(jj,ii)^2*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j+1,k).^4)-...
            2*(aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j+1,k).^3);
    end
end

```

```

end
sdf2=sdf1/sf1;
DDFA=(sf1*SFA-sdf1*sdf1)/sf1^2;

sdf4=0;
DDFB=0;
DDFC=0;
for jj=1:NC
    sf21=0;
    sdf3=0;
    SFC=0;
    for kk=1:NC
        sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
        sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j+1,k).^2;
        SFC=SFC + (aij(kk,jj)^2*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j+1,k).^4)-...
            2*(aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j+1,k).^3);
    end

sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^2-...
    sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;

    SFB1=sf21*(aij(ii,jj)^2*teta(jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^4)-...
        2*(aij(ii,jj)*teta(jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^3);
    SFB2=sdf3*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^2;
    SFB3=2*sf21^2*SFB2;
DDFB=DDFB+(sf21^2*SFB1+SFB2-SFB3)/sf21^4;
DDFC=DDFC+(sf21^2*SFC*teta(jj)*tal(ii,jj)-...
    2*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)*sdf3./T(j+1,k).^2-...
    2*teta(jj)*tal(ii,jj)*sf21*sdf3^2)/sf21^4;
end

%Derivada PRIMEIRA do logaritmo do coeficiente de atividade inerente
%ao termo residual
dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
%Derivada SEGUNDA do logaritmo do coeficiente de atividade inerente
%ao termo residual
DDF(ii)=-qi(ii)*(DDFA+DDFB-DDFC);

end

%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T(j+1,k)-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for mm=1:NC
    soma1=soma1+M(mm);
end
soma2=0;
for kk=4:5
    soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
%Espécies não-iônicas

```

```

for ii=1:3
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    D2lngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(2*1.164*10^-5);
end
%Espécies iônicas
for ii=4:5
    dlngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    D2lngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(2*1.164*10^-5);
end
%Espécies não-iônicas
for ii=6:7
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    D2lngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(2*1.164*10^-5);
end
for ii=1:NC
    dlngama(ii)=dlnGR(ii) + dlngamaDH(ii);
    D2lngama(ii)=DDF(ii)+D2lngamaDH(ii);
end

```

vi) Função EXCESSO_TE

```

%Entalpia em excesso na saída na temperatura T(j+1,k)
%MODULO TERMODINÂMICO:cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
    847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
    2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
    -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
    -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC
    sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
end
for ii=1:NC
    teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)
for ii=1:NC
    for jj=1:NC
        tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./T(j+1,k));
    end
end
%TERMO RESIDUAL
for ii=1:NC
    sf1=0;

```

```

sdf1=0;
for jj=1:NC
    sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
    sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j+1,k).^2;
end
sdf2=sdf1/sf1;
sf22=0;
sdf4=0;
for jj=1:NC
    sf21=0;
    sdf3=0;
    for kk=1:NC
        sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
        sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j+1,k).^2;
    end
    sf22=sf22+teta(jj)*tal(ii,jj)/sf21;

sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^2-...
    sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;
end
dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
end
%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T(j+1,k)-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for mm=1:NC
    soma1=soma1+M(mm);
end
soma2=0;
for kk=4:5
    soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
%Espécies não-iônicas
for ii=1:3
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
%Espécies iônicas
for ii=4:5
    dlngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
%Espécies não-iônicas
for ii=6:7
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
for ii=1:NC
    dlngama(ii)=dlnGR(ii) + dlngamaDH(ii);
end
end

```

vii) Função EXCESSO_TS

```
%Entalpia em excesso na saída na temperatura T(j+1,k)

%MODULO TERMODINÂMICO:cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
      847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
      2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
      -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
      -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
      91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
      91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC
    sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
end
for ii=1:NC
    teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)
for ii=1:NC
    for jj=1:NC
        tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./T(j+1,k));
    end
end
%TERMO RESIDUAL
for ii=1:NC
    sf1=0;
    sdf1=0;
    for jj=1:NC
        sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
        sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./T(j+1,k).^2;
    end
    sdf2=sdf1/sf1;
    sf22=0;
    sdf4=0;
    for jj=1:NC
        sf21=0;
        sdf3=0;
        for kk=1:NC
            sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
            sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./T(j+1,k).^2;
        end
        sf22=sf22+teta(jj)*tal(ii,jj)/sf21;
    end
    sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./T(j+1,k).^2-...
        sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;
end
dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
end
```

```

%Termo de Debye-Huckel
%Massa molar das espécies:
M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
%distância entre os íons
b=1.5;%(1/kmol)^0.5
%Conversão de temperatura
t=T(j+1,k)-273;%°C
%Parâmetro de Debye-Huckel
A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
%carga das espécies
carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
soma1=0;
for mm=1:NC
    soma1=soma1+M(mm);
end
soma2=0;
for kk=4:5
    soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
end
I=0.5*soma2/soma1;
%Espécies não-iônicas
for ii=1:3
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
%Espécies iônicas
for ii=4:5
    dlngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-
5*t);
end
%Espécies não-iônicas
for ii=6:7
    dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
for ii=1:NC
    dlngama(ii)=dlnGR(ii) + dlngamaDH(ii);
end

```

viii) Função EXCESSO_TE_HL_fsolve

```

%Entalpia em excesso na entrada na temperatura T(j,k)
%MODULO TERMODINÂMICO:cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
    847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
    2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
    -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
    -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC

```

```

        sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
    end
    for ii=1:NC
        teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
    end
    %tal(parâmetro de interação binária)
    for ii=1:NC
        for jj=1:NC
            tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./TE);
        end
    end
    %TERMO RESIDUAL
    for ii=1:NC
        sf1=0;
        sdf1=0;
        for jj=1:NC
            sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
            sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./TE.^2;
        end
        sdf2=sdf1/sf1;
        sf22=0;
        sdf4=0;
        for jj=1:NC
            sf21=0;
            sdf3=0;
            for kk=1:NC
                sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
                sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./TE.^2;
            end
            sf22=sf22+teta(jj)*tal(ii,jj)/sf21;
            sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./TE.^2-...
                sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;
        end
        dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
    end
    %Termo de Debye-Huckel
    %Massa molar das espécies:
    M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
    %distância entre os íons
    b=1.5;%(1/kmol)^0.5
    %Conversão de temperatura
    t=TE-273;%°C
    %Parâmetro de Debye-Huckel
    A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
    %carga das espécies
    carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
    soma1=0;
    for mm=1:NC
        soma1=soma1+M(mm);
    end
    soma2=0;
    for kk=4:5
        soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
    end
    I=0.5*soma2/soma1;
    %Espécies não-iônicas
    for ii=1:3
        dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
            2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    end
end

```



```

%Espécies iônicas
for ii=4:5
dln gamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
%Espécies não-iônicas
for ii=6:7
    dln gamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
        2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
end
dln gamaX=0;
for ii=1:NC
    dln gama(ii)=dln GR(ii) + dln gamaDH(ii);
    dln gamaX=dln gamaX+xi(ii)*dln gama(ii);
end

```

ix) Função EXCESSO_TS_HL_fsolve

```

%Entalpia em excesso na saída na temperatura T(j+1,k)
%MODULO TERMODINÂMICO: cálculo das derivadas dos coeficientes de atividade
com relação a temperatura
NC=7;
%parâmetros do modelo Uniquac
ri=[0.92 1.00 1.32 0.91 1.71 2.16 3.4648];
qi=[1.4 1.00 1.12 0.99 1.58 2.00 3.068];
%parâmetro de interação binária aij
aij=[0 -626.3 -401.5 355.6 0.9 -110 -110;
    847.3 0 -291.4 -190.7 335 357.1 357.1;
    2623.7 -610 0 836.1 -204.8 670.5 670.5;
    -272.8 -12.4 -653.6 0 1476.5 272.8 272.8;
    -96.6 -62.3 -302.6 -337.2 0 221.6 221.6;
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0
    91.7 -532.5 269 -162.2 -166.2 0 0];
%variáveis intermediárias do modelo UNIQUAC
%tetai
sum=0;
for jj=1:NC
    sum=sum+xi(jj)*qi(jj);
end
for ii=1:NC
    teta(ii)=xi(ii)*qi(ii)/sum;
end
%tal(parâmetro de interação binária)
for ii=1:NC
    for jj=1:NC
        tal(ii,jj)=2.718.^(-aij(ii,jj)./TS);
    end
end
%TERMO RESIDUAL
for ii=1:NC
    sf1=0;
    sdf1=0;
    for jj=1:NC
        sf1=sf1+teta(jj)*tal(jj,ii);%(conferir:tal(j,i) ou tal(i,j)???)
        sdf1=sdf1+aij(jj,ii)*teta(jj)*tal(jj,ii)./TS.^2;
    end
    sdf2=sdf1/sf1;
    sf22=0;
    sdf4=0;
    for jj=1:NC

```

```

    sf21=0;
    sdf3=0;
    for kk=1:NC
        sf21=sf21+teta(kk)*tal(kk,jj);
        sdf3=sdf3+aij(kk,jj)*teta(kk)*tal(kk,jj)./TS.^2;
    end

        sf22=sf22+teta(jj)*tal(ii,jj)/sf21;
        sdf4=sdf4+(sf21*teta(jj)*aij(ii,jj)*tal(ii,jj)./TS.^2-...
            sdf3*teta(jj)*tal(ii,jj))/sf21^2;
    end
    dlnGR(ii)=-qi(ii)*(sdf2+sdf4);
    end
    %Termo de Debye-Huckel
    %Massa molar das espécies:
    M=[18 17 44 18 60 60 103];%kg/kgmol
    %distância entre os íons
    b=1.5;%(1/kmol)^0.5
    %Conversão de temperatura
    t=TS-273;%°C
    %Parâmetro de Debye-Huckel
    A=1.131+1.335*10^-3*t+1.164*10^-5*t^2;
    %carga das espécies
    carga=[0 0 0 1 -1 0 0];
    soma1=0;
    for mm=1:NC
        soma1=soma1+M(mm);
    end
    soma2=0;
    for kk=4:5
        soma2=soma2+xi(kk)*carga(kk)^2;
    end
    I=0.5*soma2/soma1;
    %Espécies não-iônicas
    for ii=1:3
        dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
            2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    end
    %Espécies iônicas
    for ii=4:5
        dlngamaDH(ii)=-carga(ii)^2*I^0.5/(1+b*I^0.5)*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    end
    %Espécies não-iônicas
    for ii=6:7
        dlngamaDH(ii)=(2*M(ii)/b^3*(1+b*I^0.5-(1/(1+b*I^0.5))-...
            2*log(1+b*I^0.5)))*(1.335*10^-3 + 2*1.164*10^-5*t);
    end
    dlngamaX=0;
    for ii=1:NC
        dlngama(ii)=dlnGR(ii) + dlngamaDH(ii);
        dlngamaX=dlngamaX+xi(ii)*dlngama(ii);
    end
end

```