

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE DO POTENCIAL DE INTEGRAÇÃO EM UMA PLANTA PARA PRODUÇÃO DE AMÔNIA E FERTILIZANTES A PARTIR DO BIOGÁS

AUTORES:

Cadorini, M.C.F
Melo, P.A.
Secchi, A.R.

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ

ANÁLISE DO POTENCIAL DE INTEGRAÇÃO EM UMA PLANTA PARA PRODUÇÃO DE AMÔNIA E FERTILIZANTES A PARTIR DO BIOGÁS

Resumo

A conscientização para o desenvolvimento de processos sustentáveis tem ganhado cada vez mais relevância dentro da indústria química. Nesse contexto, o biogás apresenta-se como uma alternativa promissora para diversificar a composição da matriz energética brasileira. Durante um estudo feito pelo Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) em 2020, o Brasil contava com 675 plantas de biogás. Os dados atualizados para 2021 apontam um número total de 755 plantas operacionais e 102 em fase de construção, evidenciando uma trajetória de crescimento para o setor no Brasil. Por outro lado, o gás natural é a principal matéria-prima empregada para a síntese de amônia, sendo um processo consolidado pelo trabalho pioneiro dos cientistas Fritz Haber e Carl Bosch no início do século XX. A sequência básica do método Haber-Bosch consiste nas etapas de purificação do gás de alimentação, reformas primária e secundária, deslocamento água - hidrogênio, remoção do CO₂, ciclo da síntese de amônia e ciclo de refrigeração. Desse modo, a amônia encontra-se como um dos compostos mais importantes na indústria química, sendo 80% da sua aplicação destinada à fabricação de fertilizantes nitrogenados. Por conseguinte, o principal fertilizante nitrogenado sintetizado no mundo é a ureia. As matérias-primas empregadas no seu processo são a amônia e CO₂, sendo a amônia o produto de interesse do processo Haber-Bosch, enquanto o gás carbônico apresenta-se como principal subproduto. Diante deste cenário, no presente trabalho é realizada a modelagem e simulação das plantas de amônia e ureia, sendo o biogás utilizado como matéria-prima. A planta de amônia foi capaz de suprir a demanda de NH₃ e CO₂ para síntese de ureia, sendo que essa atinge uma capacidade produtiva de 860 t/d. Dado o potencial de produção e comercialização do biogás brasileiro, torna-se imprescindível a investigação desses processos produtivos para agregar valor à cadeia produtiva e fortalecer a indústria nacional de intermediários químicos e fertilizantes.

Palavras-chave: hidrogênio, dióxido de carbono, ureia, simulação, integração de processos.

Abstract

Awareness for the development of sustainable processes has gained increasing importance within the chemical industry. In this context, biogas presents itself as a promising alternative to diversify the composition of the Brazilian energy matrix. During a study carried out by the International Center for Renewable Energy (CIBiogás) in 2020, Brazil had 675 biogas plants. The updated data for 2021 includes a total number of 755 operational plants and 102 under construction, showing a positive trajectory for the sector in Brazil. On the other hand, natural gas is the main raw material used for the synthesis of ammonia, a process consolidated by the pioneering work of the scientists Fritz Haber and Carl Bosch in the early 20th century. The basic sequence of the Haber-Bosch method consists of the steps of feed gas purification, primary and secondary reforms, water-hydrogen shift, CO₂ removal, ammonia synthesis loop, and refrigeration cycle. Thus, ammonia is one of the most important compounds in the chemical industry, with 80% of its application destined for the manufacture of nitrogen fertilizers. Therefore, the main nitrogen fertilizer synthesized in the world is urea. The raw materials used in its synthesis are ammonia and CO₂, with the first being the product of interest in the Haber-Bosch process, while the second is the main by-product. In view of this scenario,

in the present work the modeling and simulation of ammonia and urea plants is carried out, with biogas being used as raw material. The ammonia plant was able to supply the demand for NH_3 and CO_2 for urea synthesis, and the urea plant reached a production capacity of 860 t/d. Given the potential for production and commercialization of Brazilian biogas, it is essential to investigate these production processes to add value to the production chain and strengthen the national industry of chemical intermediates and fertilizers.

Keywords: hydrogen, carbon dioxide, urea, simulation, process integration.

Introdução

O biogás pode ser definido como “o gás bruto obtido da decomposição biológica de produtos ou resíduos orgânicos”, conforme exposto pela Resolução Normativa nº8 de 2015 da Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP). Essa degradação biológica é resultante do metabolismo de uma variedade de populações microbianas, sendo chamada de digestão anaeróbia (DA) e que ocorre sem a presença de oxigênio. O metano é o componente de maior interesse econômico, sendo as principais aplicações voltadas para geração de energia elétrica, produção de calor e síntese do biometano e dióxido de carbono. O foco em muitos países evidencia a aplicação do biogás para produção de eletricidade, sem a exploração de uma cadeia produtiva desse composto como matéria-prima (POBLETE, 2019). Dada à semelhança de composição com gás natural, o biometano pode ser considerado como um gás similar caso sua composição atenda às especificações determinadas para comercialização, sendo tratado a fim de que a composição do metano em base molar atinja, no mínimo, 96,5% e o restante seja constituído por CO_2 (ABiogás, 2020; KHAN *et al.*, 2017).

Considerando o contexto econômico brasileiro, o biogás apresenta-se como uma alternativa promissora para diversificar a composição da matriz energética sustentável nacional, sendo seu potencial associado tanto à geração direta de energia elétrica quanto à síntese de biometano para aplicações industriais. Durante um estudo realizado pelo Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) em 2020, o Brasil contava com 675 plantas de biogás. Além disso, pelo levantamento constatou-se o surgimento de 148 novas plantas, representando um crescimento de 22% em relação ao ano de 2019. Os dados atualizados para 2021 apresentam uma trajetória de crescimento, constatando um número total de 755 plantas operacionais e 102 em fase de construção.

Por outro lado, o gás natural é a principal matéria-prima empregada para síntese de amônia, estimulando a substituição direta do composto fóssil pelo biogás na busca por processos mais sustentáveis. Considera-se a descoberta da reação de amônia como um dos principais avanços tecnológicos do século XX pois permitiu o aumento da produção de fertilizantes e alimentos, acompanhando o ritmo do crescimento da população mundial. O fluxograma básico do método tradicional Haber-Bosch consiste nas etapas de purificação do gás de alimentação, reformas primária e secundária, deslocamento água – hidrogênio (ou, como é mais conhecido por deslocamento gás-água, do inglês *water-gas shift*), remoção do CO_2 , ciclo da síntese de amônia e refrigeração. Desse modo, a amônia encontra-se como um dos principais compostos da indústria química, sendo 80% da sua aplicação destinada à fabricação de fertilizantes nitrogenados (CARVALHO, 2016; PAIXÃO, 2018).

Portanto, o principal fertilizante nitrogenado produzido no mundo é a ureia. O alto teor de nitrogênio, a existência de tecnologias consolidadas e a facilidade de aplicação no solo são fatores que influenciam diretamente o alto consumo de ureia como fertilizante nitrogenado. As principais matérias-primas utilizadas são amônia e CO_2 , sendo a amônia o principal produto do método Haber-Bosch e o dióxido de carbono o subproduto direto tanto na purificação do biogás como no método

Haber-Bosch (CHINDA, 2015). Diante desse cenário, o presente trabalho possui como proposta principal a modelagem e simulação das plantas de amônia e ureia, avaliando o potencial de integração das plantas a partir da alimentação de biogás como matéria-prima.

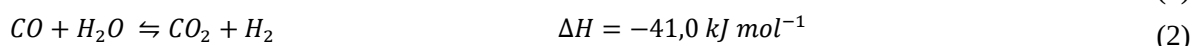
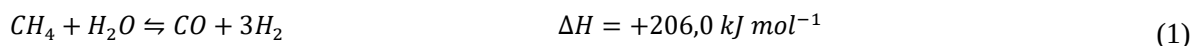
Metodologia

Neste trabalho, a metodologia consistiu na avaliação dos processos individuais de síntese de amônia e ureia para análise do potencial de integração das plantas considerando biogás como matéria-prima. As simulações foram realizadas dentro do software *Aspen Plus* (versão 12.1). Nos próximos tópicos é feita a descrição dos processos de maneira individual.

1. Síntese de amônia

O processo foi simulado a partir das seguintes etapas: purificação do biogás, reformas primária e secundária, reator de deslocamento água - hidrogênio, remoção de CO₂, metanação, ciclo de compressão, ciclo da síntese de amônia e refrigeração. O modelo termodinâmico utilizado foi a equação de estado de Peng-Robinson.

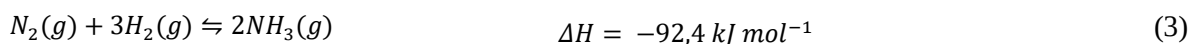
A etapa inicial consistiu na purificação do biogás a fim de separar os compostos CH₄ e CO₂, possuindo, respectivamente, composição molar de 70 e 30% e vazão molar de 1000 kmol/h. Já a corrente de água possuía vazão molar de 2100 kmol/h. Ambas as correntes de alimentação foram pressurizadas até 25 atm e encaminhadas para reforma a vapor do metano. A vazão de ar atmosférico introduzida foi de 1000 kmol/h. Dentro da etapa de reforma, ocorrem as reações (1) e (2) a seguir. Ambos os reformadores foram simulados como reatores de equilíbrio termodinâmico (REquil).



Depois das etapas de reforma, a mistura gasosa é enviada para a etapa de deslocamento água – hidrogênio (reatores de *shift*), conduzida em dois estágios, um de alta temperatura (HTS) e outro a baixa temperatura (LTS), nos quais ocorre a reação (2). O modelo de reator de equilíbrio termodinâmico (REquil) também foi utilizado para descrever esses reatores.

A corrente de saída do LTS foi enviada para as etapas de separação. Primeiramente foi realizada uma operação de *flash* para eliminação de água. Após isso, a corrente foi encaminhada para um separador (por exemplo, PSA – adsorção por oscilação, módulos de separação com membranas ou absorção química/física com aminas), tendo uma especificação de remoção do dióxido de carbono de 99,7%. Em seguida, a corrente gasosa passa pela etapa de metanação, com objetivo de remoção do monóxido de carbono da corrente de hidrogênio, tendo a reação inversa representada pela reação (1), sendo o bloco REquil novamente utilizado para simulação desse reator.

O ciclo de compressão foi realizado em 4 estágios, para a condição de alimentação de 400 °C e 170 atm de pressão. Por fim, o processo de produção de amônia ocorre pela síntese Haber-Bosch, considerando a reação do N₂ e H₂ para formação de NH₃ (3), sendo altamente exotérmica e que emprega, geralmente, catalisadores de ferro.



O reator foi simulado como um reator de fluxo pistonado (PFR – *plug flow reactor*), com a existência de três leitos catalíticos e dois trocadores de calor intermediários para otimização da sua conversão. Devido à baixa conversão por passe, os reagentes não convertidos são recirculados e existe

uma corrente de purga para evitar concentração de inertes (CARVALHO, 2016; PAIXÃO, 2018). O modelo cinético utilizado foi proposto por Dyson e Simon (1968), utilizando a expressão de Gillespie e Beatie (1930) para cálculo da constante de equilíbrio:

$$r_{NH_3} = 2 k_{rev} \left[K_a^2 \alpha_{N_2} \left(\frac{\alpha_{H_2}^3}{\alpha_{NH_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{\alpha_{NH_3}^2}{\alpha_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (4)$$

$$k_{rev} = 4,916 \times 10^{11} e^{\frac{-170298}{(RT)}} \quad (5)$$

$$\log_{10} K_a = -2,6911 \log_{10}(T) - 5,5193 \times 10^{-5} T + 1,8489 \times 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899 \quad (6)$$

em que r_{NH_3} representa a taxa cinética de reação dada em $\text{kmolNH}_3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ expressa pela Equação (4), k_{rev} é constante da taxa reversa ($\text{kmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) expressa pela Equação (5), K_a a constante de equilíbrio pela Equação (6), α_i corresponde à atividade química de cada componente da mistura gasosa (adimensional), T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($8,319 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e α corresponde a um parâmetro do modelo com valor de 0,5 ou 0,75. O fluxograma simplificado do processo de amônia encontra-se destacado na Figura 1, no qual os blocos STM-REF, SHIFT-RF e AMMSYNT contêm os equipamentos referentes à reforma a vapor do metano, reatores de *shift*, ciclo da de síntese de amônia e ciclo de refrigeração.

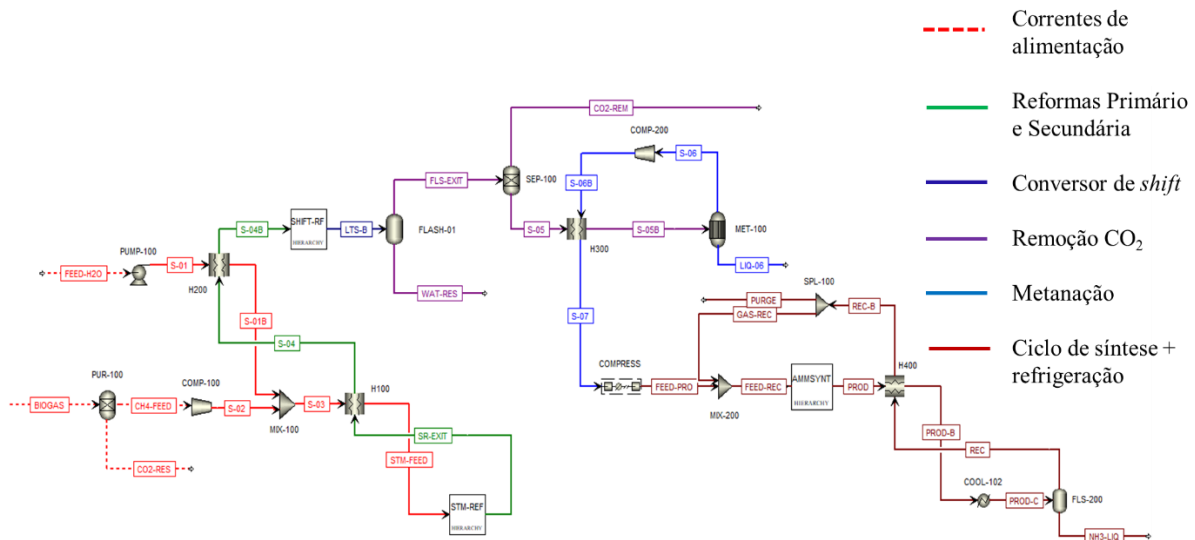


Figura 1 - Fluxograma simplificado de processo para síntese de amônia.

2. Síntese de ureia

A reação de síntese da ureia pode ser dividida em duas etapas principais. O primeiro estágio consiste na reação (7) entre amônia e gás carbônico para formação do carbamato de amônio ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$). A reação (8) representa a segunda etapa de desidratação do carbamato de amônio em ureia e água. O modelo termodinâmico utilizado foi a equação de estado e SRK com a regra de mistura de Schwartzentruber and Renon (SR-Polar).



O processo de síntese de ureia foi inspirado no processo Stamicarbon constituído de 4 equipamentos principais: condensador (*pool condenser*). reator, *scrubber* e esgotador de alta pressão (*stripper*). O fluxograma foi adaptado da biblioteca do *software* (ASPEN TECH, 2008), com as modificações do modelo cinético utilizado e da abordagem para o reator de conversão de ureia, sendo esse equipamento simulado como uma sequência de 10 reatores contínuos de mistura perfeita (CSTR) com mesmo volume de 15 m³ (CHINDA, 2015; RASHEED, 2011). As vazões de alimentação das correntes de CO₂ e NH₃ para o processo foram de 550 e 1100 kmol/h. O modelo cinético empregado foi descrito no trabalho de Rasheed (2011) segundo as Equações (9) e (10).

Formação de carbamato

$$r_1 = 1628 \exp\left(\frac{-62802}{RT}\right) C_{NH_3}^{1,4} C_{CO_2}^{-0,4} \quad (9)$$

Formação de ureia

$$r_2 = 12000 \exp\left(\frac{-62802}{RT}\right) C_{CARB}^{0,92} \quad (10)$$

em que r_1 representa a taxa de reação para formação do carbamato (kmol m⁻³ s⁻¹), C_{NH_3} a concentração de amônia (kmol m⁻³), C_{CO_2} a concentração de gás carbônico (kmol m⁻³), r_2 a taxa de reação para formação de ureia (kmol m⁻³ s⁻¹) e C_{CARB} a concentração de carbamato de amônio (kmol m⁻³), T é a temperatura (K) e R a constante universal dos gases (J mol⁻¹ K⁻¹). A Figura 2 contém o fluxograma da planta de síntese de ureia, sendo o bloco UREA-SYN correspondente ao reator de conversão.

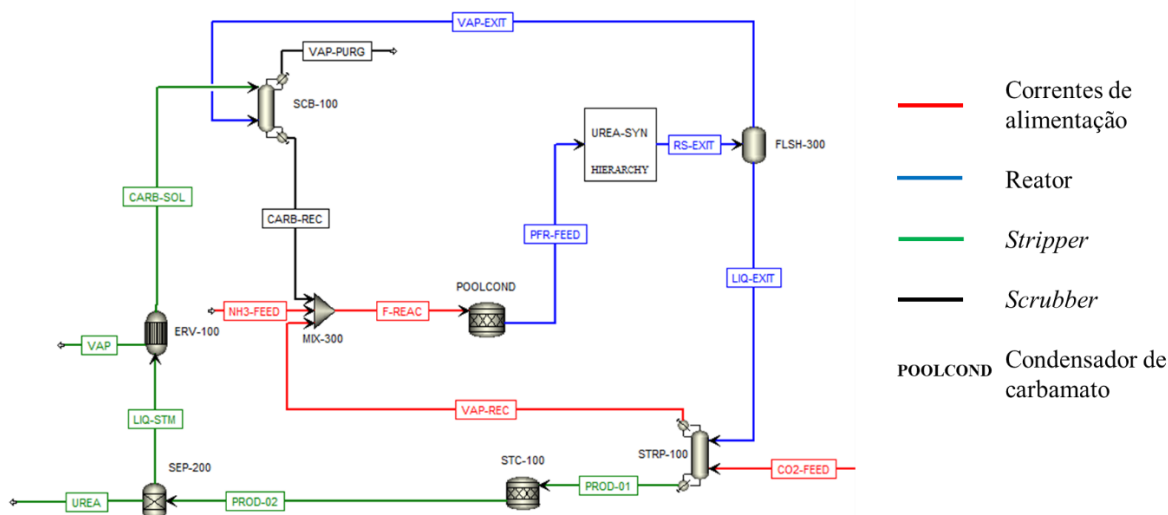


Figura 2- Fluxograma simplificado de processo para síntese de ureia.

Resultados e Discussão

1. Síntese de amônia

Como mencionado anteriormente, as vazões de alimentação de biogás e água foram de 1000 e 2100 kmol/h, sendo o CH₄ e CO₂ separados no estágio inicial de purificação. A razão molar H₂O/CH₄ foi ajustada para 3, a fim de evitar o aumento da deposição de coque sobre a superfície ativa dos catalisadores utilizados na reforma do metano. A vazão de 1000 kmol/h de ar atmosférico no processo de reforma secundária justifica-se pela oxidação parcial do metano não convertido na reforma primária e suprimento do nitrogênio necessário ao ciclo da síntese de amônia em proporções estequiométricas (CARVALHO, 2016; PAIXÃO, 2018).

Todas as etapas anteriores (reforma do metano, reatores de *shift*, remoção do CO₂ e metanação) ao ciclo de compressão têm como finalidade o ajuste da corrente de entrada para o ciclo da síntese de amônia, sendo a razão molar H₂/N₂ mantida próxima a 3. O dióxido de carbono apresentou-se como principal subproduto do processo, totalizando uma vazão próxima a 1000 kmol/h somando-se a corrente residual de purificação do biogás alimentado e a remoção antes da etapa de metanação. Ademais, também se obteve uma corrente de água com vazão total de 1140 kmol/h após os reatores de *shift* com a presença de traços de contaminantes (CO₂, CO, CH₄), oferecendo um potencial interessante para geração de vapor para suprimento da demanda energética da planta.

Ao final do processo, foram produzidas 1130 kmol/h de NH₃ com uma pureza de 96,5% em base molar. A conversão por passe obtido no *loop* de síntese foi de 22%, dentro da faixa esperada de 20-30%. A existência dos trocadores de calor intermediários foi essencial para o ajuste das condições de entrada dos leitos 2 e 3, considerando a característica exotérmica da reação e favorecimento do equilíbrio após a reação conduzida no primeiro leito (CARVALHO, 2016; PAIXÃO, 2018).

2. Síntese de ureia

Como mencionado anteriormente, as vazões de alimentação de CO₂ e NH₃ foram de 550 e 1100 kmol/h, confirmando a capacidade da planta de amônia para suprir a demanda exigida na síntese de ureia.

O condensador de carbamato foi simulado como um reator estequiométrico devido à sua importância na conversão de ureia dentro da planta. Nesse sentido, foi assumida como hipótese a ocorrência das reações (7) e (8). Os trabalhos em relação à simulação do condensador de carbamato e à extensão das reações são muito limitados (CHINDA, 2015), sendo difícil uma base de comparação direta já que os trabalhos da literatura não possuem dados abertos sobre o equipamento ou não consideram a síntese de ureia (ASPEN TECH, 2008).

A estratégia de simulação do reator de conversão foi eficiente, tendo o objetivo de replicar pratos teóricos dentro do fluxo ascendente da coluna, com um perfil linear do aumento de temperatura. A conversão de CO₂ foi de 70%, enquanto a fração mássica de ureia na saída líquida do reator foi próxima a 30%, obtendo valores condizentes com a literatura (CHINDA, 2015; HAMIDIPOUR, 2005). A vazão de ureia produzida na seção de síntese foi de aproximadamente 860 t/d, refletindo uma planta em condições de escala industrial.

Conclusões

A proposta de integração das plantas de amônia e ureia a partir do biogás revela uma oportunidade relevante para construção de uma cadeia verticalizada e sustentável. Pelos resultados, foi possível observar que a planta de amônia é capaz de suprir a demanda de CO₂ e NH₃ exigida na síntese da ureia, contudo percebe-se que há geração em excesso de CO₂ e H₂O provenientes do processo que podem ser aproveitados para colaborar diretamente no balanço energético da planta de amônia em análises posteriores.

Verifica-se uma necessidade de um estudo mais aprofundado do ciclo da de síntese de amônia e refrigeração a fim de aumentar a conversão por passe, melhorar a integração energética do processo e a pureza da corrente final de NH₃. O último tópico é essencial para garantir uma operação eficiente da planta de ureia visando a implementação de uma planta integrada. Além disso, percebe-se uma limitação de informações disponíveis para simulação do condensador de carbamato dentro do processo

de síntese de ureia, o que revela a necessidade de aprofundar a avaliação do efeito do condensador sobre o desempenho do sistema.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais à FINEP, ANP e Programas de Recursos Humanos (PRH) 3.1 pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

ABiogás – Associação Brasileira de Biogás e Biometano. Nota Técnica- *O potencial brasileiro de biogás*. São Paulo, SP. 2020.

ASPEN TECH. *Aspen Plus Urea Synthesis Loop Model*, 2008.

Carvalho, M. *Análise de desempenho de um reator de síntese de amônia*. Dissertação de Mestrado do Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2016.

CIBiogás – Centro Internacional de Energias Renováveis. Nota Técnica: Nº 001/2022 – *Panorama do biogás no Brasil 2021*. Foz do Iguaçu, PR, 2022

Chinda, R.C. *Simulação da seção de síntese de uma unidade de produção de ureia – processo Stamicarbon*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

Dyson, D. C., Simon, J. M. *A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst*. **I & EC Fundamentals**, v.7, n.4, pp. 605-610, 1968.

Gillespie, L., J Beattie, J. A. *The thermodynamic treatment of Chemical equilibria in systems composed of real gases. II. A relation for the heat of reaction Applied to the ammonia synthesis reaction. The energy and entropy constants for ammonia*. **Physical Review**, v. 36, pp. 1008-1013, 1930.

Hamidipour, M., Mostoufi, N., Sotudeh-Gharebagh. *Modeling the synthesis section of an industrial urea plant*. **Chemical Engineering Journal**, vol. 106, p. 249–260, 2005.

Khan, I. U., Othman, M. H. D., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., Wan Azelee, I. *Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage*. **Energy Conversion and Management**, vol. 150, pag. 277–294, 2017.

Paixão, V.P. *Análise retro-tecnico-econômica de uma planta de produção de amônia baseada na gaseificação de resíduo sólido urbano*. Dissertação de Mestrado do Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2018.

Poblete, I.B.S. *Simulação e Análise de Produção e Condicionamento de Biogás*. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, UFRJ, 2019.

Rasheed, S. A. Revamping Urea Synthesis Reactor using Aspen Plus. *UreaKnowHow*, pag. 1–15, 2011.