

ASPECTOS TERMODINÂMICOS NO PROCESSO DE SÍNTESE DA URÉIA, A PARTIR DE AMÔNIA (NH₃), MONÓXIDO DE CARBONO (CO) E ENXOFRE (S)

José Albertino Bendassoli e Reynaldo Luiz Victoria

Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) - Cx. P. 96 - 13400-970 - Piracicaba - SP

Recebido em 22/11/93; aceito em 12/7/94

Several methods of urea synthesis using different starting substances are known, but only one process, based on the reaction of CO₂ and NH₃ under high pressures and at high temperatures, is industrially used in Brazil. This process is expensive due to special high pressure equipment and to the specific characteristics of the reaction medium (high corrosiveness and tendency to crystallization). The present paper shows the thermodynamics analysis of one urea production system, based on the reaction between carbon monoxide, anhydrous ammonia and sulfur. This method of urea synthesis operates under low pressures from CO, NH₃ and S, which simultaneous production of H₂S. The results obtained in this study were important in order to enhance ¹⁵N - labelled urea production at stable isotopes laboratory of CENA. The method offers possibilities for considerable simplification of the technology of urea production.

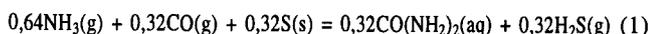
Keywords: thermodynamics analysis; urea ¹⁵N; chemistry equilibrium.

1. INTRODUÇÃO

A uréia representa aproximadamente 71% da produção de fertilizantes nitrogenados no Brasil¹, e inúmeros são os métodos de produção, utilizando-se de vários reagentes², mas somente um processo, baseado na reação do CO₂ e NH₃ a altas pressões e temperaturas é utilizado na indústria brasileira. O processo requer equipamentos especiais, pelas condições de trabalho e características específicas da reação (alta corrosividade e tendência de cristalização), além de ser um processo em multistágio que envolve grande investimento de capital e alto consumo de energia.

O presente trabalho tem como primeiro objetivo, uma análise termodinâmica da produção de uréia em sistema descontínuo, com monóxido de carbono (CO), amônia anidra (NH₃) e enxofre (S) como reagentes, na presença de metanol como solvente. O método de síntese de uréia a ser avaliado envolve a reação entre CO, NH₃ e S em condições de baixa pressão e temperatura e simultânea produção de H₂S. Na indústria, em processo contínuo, o sulfeto de hidrogênio (H₂S), é convertido a enxofre (S) em uma planta de recuperação e assim reutilizado no processo³.

Um segundo objetivo foi verificar a influência da temperatura na constante de equilíbrio da reação e conseqüentemente na conversão do reagente NH₃ no produto uréia. Esses valores obtidos teoricamente objetivam contribuir no processo de produção de uréia enriquecida em ¹⁵N no laboratório de Isótopos Estáveis do CENA⁴, bem como em informações do sistema de produção deste importante fertilizante nitrogenado, em processo não convencional da indústria brasileira. Esse método de produção pode trazer considerável simplificação na tecnologia de síntese de uréia. O processo termodinâmico de síntese de uréia foi determinado pela reação de equilíbrio:



1.1 Aspectos teóricos (equações termodinâmicas)

1.1.1 Entalpia (H)

Da definição de variação de entalpia padrão ($\Delta H^\circ(298\text{K})$) tem-se:

$$\Delta H^\circ(298\text{K}) = \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{produto}) - \sum \Delta_f H_m^\circ(\text{reagentes}) \quad (2)$$

$\Delta_f H_m^\circ$: entalpia molar padrão de formação.

A transformação realizada pela reação a uma temperatura T, pode ser feita por intermédio do Ciclo termoquímico 1, representado na Figura 1.

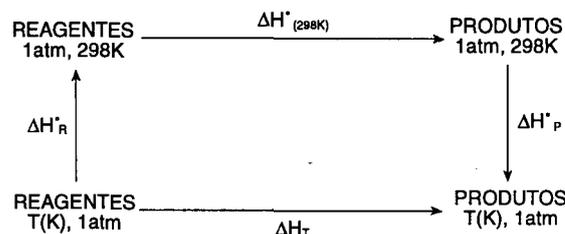


Figura 1. Transformação dos reagentes em produtos, a pressão constante (1 atm) e temperatura T (Ciclo 1).

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{\text{reagentes}} \left(n \int_T^{298} C_p dT \right) \quad (3)$$

$$\Delta H_P^\circ = \sum_{\text{produtos}} \left(n \int_{298}^T C_p dT \right) \quad (4)$$

$$\Delta H_T = \Delta H_m^\circ(\text{R}) + \Delta H_m^\circ(298\text{K}) + \Delta H_m^\circ(\text{p}) \quad (5)$$

onde: $\Delta H_m^\circ(\text{R})$ e $\Delta H_m^\circ(\text{p})$ representam a variação da entalpia molar padrão dos reagentes e produtos respectivamente.

1.1.2. Entropia (S), em um processo reversível a P constante

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT/T \quad (6)$$

$$C_p = a + bt + cT^{-2} \quad (7)$$

a, b, c são constantes específicas para cada substância.

A variação de entropia padrão em uma determinada reação química é dada por:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{produtos}) - \sum S^\circ (\text{reagentes}) \quad (8)$$

1.1.3. Energia Livre (G)

Tendo-se o valor da energia livre molar padrão de formação para cada composto, pode-se calcular a variação de energia livre de Gibbs para a reação:

$$v_A A + v_B B + \dots = v_R R + v_S S + \dots$$

assim,

$$\Delta G_m^\circ = v_R \Delta_f G_m^\circ R + v_S \Delta_f G_m^\circ S + \dots - v_A \Delta_f G_m^\circ A - v_B \Delta_f G_m^\circ B - \dots$$

ou seja,

$$\Delta G_m^\circ = \sum \Delta_f G_m^\circ (\text{produtos}) - \sum \Delta_f G_m^\circ (\text{reagente}) \quad (9)$$

$\Delta_f G_m^\circ$ = energia livre molar padrão de formação.

Sabendo-se ainda que a energia livre molar padrão de formação é igual ao potencial químico (μ), tem-se que:

$$\Delta G_m^\circ = v_R \mu_R + v_S \mu_S + \dots - v_A \mu_A - v_B \mu_B - \dots$$

Relacionando ΔG com a constante de equilíbrio (K) para a reação genérica temos:

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$$

onde a constante termodinâmica é dada por:

$$K^\circ = \{ a_R^{v_R} \cdot a_S^{v_S} \dots / a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \dots \} \text{ equilíbrio} \quad (10)$$

onde a_R é a atividade da substância R, presente nas condições de interesse, e

$$K^\circ = \exp(-\Delta G_m^\circ / RT) \quad (11)$$

portanto, da definição de energia livre de Gibbs, e da expressão:

$$\Delta S^\circ = -d(\Delta G_m^\circ / RT) / dT$$

obtem-se:

$$\Delta H^\circ = -RT^2 d(\Delta G_m^\circ / RT) / dT \quad (12)$$

a substituição da expressão (11), em (12), resulta:

$$d \ln K = ((\Delta H^\circ) / RT^2) dT \quad (13)$$

com ΔH° independente da temperatura, e integrando a equação (13), tem-se:

$$\ln (K_1 / K) = (\Delta H^\circ / R) (1/T - 1/T_1) \quad (14)$$

K constante de equilíbrio a temperatura T; K_1 constante de equilíbrio a temperatura T_1 .

Estamos interessados em analisar as condições sob as quais formam-se um(s) produtos(s), partindo do(s) reagente(s) no estado de referência (298K, 1 atm) e chegando ao(s) produto(s) à mesma temperatura e pressão P. Tal processo pode ser representado pelo esquema da figura 2, chamanda de ciclo termodinâmico 2.

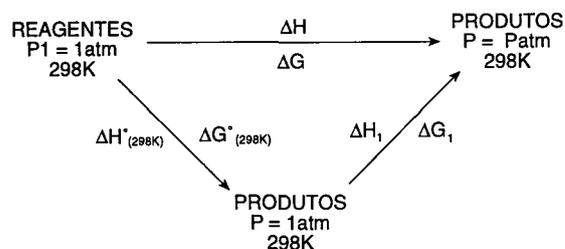


Figura 2. Transformação dos reagentes em produtos, a T constante (298K) e pressão de 1 atm à Patm (Ciclo 2).

Como ΔH e ΔG são funções de estado, pode-se escrever:

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{(298K)} + \Delta H_1 \quad (15)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{(298K)} + \Delta G_1 \quad (16)$$

A grandeza ΔG_1 é obtida da definição de energia livre e T constante:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \Delta S_1 \quad (17)$$

e da definição de entalpia:

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(PV)_1 \quad (18)$$

com T constante e supondo reagentes e produtos comportando-se como gás ideal, tem-se $\Delta U = 0$. Da equação dos gases ideais $PV = nRT$, com T constante o produto PV também será, logo

$$\Delta(PV)_1 = 0 \quad \text{e} \quad \Delta H_1 = 0 \quad (19)$$

Assim, aplicando (19) em (15) e (17) tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H^\circ_{(298K)} \\ \Delta G_1 &= T \Delta S_1 \end{aligned} \quad (20)$$

As aproximações para gases ideais (equações (19) e (20)) serão empregadas nos cálculos termodinâmicos do ciclo termodinâmico 4, para os gases CO e H_2S .

Da combinação de algumas equações termodinâmicas obtém-se:

$$\Delta G_1 = nRT \ln P_2 / P_1 \quad (21)$$

onde, $P_1 = P^\circ$ = pressão padrão = 1 atm = 101310 Pa.

Substituindo (21) em (16), obtém-se:

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{(298K)} + nRT \ln P_2 / P^\circ \quad (22)$$

Este desenvolvimento teórico será utilizado na determinação dos dados termodinâmicos da reação de síntese de uréia^{5,6}.

2. CÁLCULOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO

Os cálculos das variáveis termodinâmicas, para o sistema em estudo, são desenvolvidos tendo como processo base a reação envolvendo 0,64 moles de amônia anidra, 0,32 moles de monóxido de carbono e 0,32 moles de enxofre, (quantidades estequiométricas) quantidades esta utilizadas na linha de síntese de uréia- ^{15}N ^{7,8}. Desta maneira será possível comparar os resultados teóricos (condição de equilíbrio) obtidos pelas equações termodinâmicas, com os resultados experimentais obtidos anteriormente⁷, e no presente trabalho.

As condições em que tal reação se processa não são as do estado de referência, com relação a temperatura e pressão.

Portanto, para determinar os valores termodinâmicos da reação (ΔH , ΔG , ΔS , K), torna-se necessário obter um caminho adequado. O processo estudado foi então dividido em duas etapas: a) pressão constante (Ciclo 3), b) temperatura constante (Ciclo 4), e assumindo todas as etapas reversíveis.

Ciclo 3 - Processo à pressão constante

Deve-se imaginar um processo, para fazer os cálculos de modo a partir dos reagentes a 363K e pressão atmosférica e chegar aos produtos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Em virtude de serem conhecidas as entalpias padrões de reação a 298K, o processo mais conveniente é o que inclui as reações a 298K, conforme pode ser observado no ciclo representado na Figura 3.

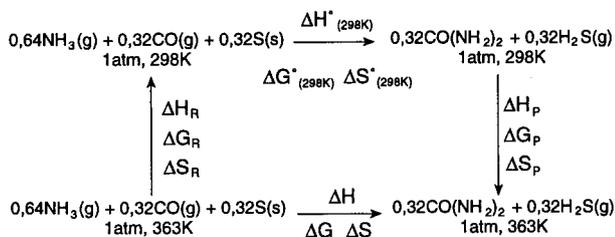


Figura 3. Processo de síntese de uréia a pressão constante (Ciclo 3).

O balanço energético do ciclo 3, utilizando-se da expressão (5) e outras análogas, determina as relações:

$$\Delta H = \Delta H_R + \Delta H^\circ_{(298\text{K})} + \Delta H_P \quad (23)$$

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S^\circ_{(298\text{K})} + \Delta S_P \quad (24)$$

$$\Delta G = \Delta G_R + \Delta G^\circ_{(298\text{K})} + \Delta G_P \quad (25)$$

a) Cálculo de ΔH_R , $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}$, ΔH_P e ΔH

Os valores de ΔH_R e ΔH_P são obtidos com a utilização das equações (3), (4) e (7), conhecendo-se os valores das constantes a, b, c⁵, assim: $\Delta H_R = -2.611,6 \text{ J}$ e $\Delta H_P = 2.668,2 \text{ J}$. A determinação de $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}$ é feita utilizando-se a equação (2) e valores termodinâmicos das substâncias no estado de referência^{5,9}, onde $\Delta H^\circ_{(298\text{K})} = -43.601,2 \text{ J}$. Assim, com os dados de ΔH_R , $\Delta H^\circ_{(298\text{K})}$ e ΔH_P , e com o emprego da equação (23), obtém-se $\Delta H = -43.544,6 \text{ J}$.

b) Cálculo de ΔS_R , $\Delta S^\circ_{(298\text{K})}$, ΔS_P e ΔS

Utilizando-se das equações (6), (7) e os valores a, b c⁵, obtém-se, $\Delta S_R = -7,9 \text{ JK}^{-1}$ e $\Delta S_P = 8,1 \text{ JK}^{-1}$. O valor de $\Delta S^\circ_{(298\text{K})}$ é obtido facilmente utilizando-se da equação (8) e dos valores termodinâmicos^{5,9}, deste modo, $\Delta S^\circ_{(298\text{K})} = -75,2 \text{ JK}^{-1}$. Finalmente da equação (24) tem-se, $\Delta S = -75,0 \text{ JK}^{-1}$.

c) Cálculo de ΔG do processo a 363K

Da definição de energia livre e com os dados de ΔH e ΔS já obtidos a 363K, tem-se $\Delta G = -16.319,1 \text{ J}$. Outros dados de ΔH , ΔG e ΔS , em função da temperatura, e pressão atmosférica, são mostrados na tabela 1.

Ciclo 4 - Processo a temperatura constante

Devemos agora imaginar um processo para fazer os cálculos de modo a partir dos reagentes a 363K e pressão atmosférica e chegar aos produtos a 363K e pressão superior a atmosférica. Com os dados obtidos no Ciclo 3, o processo mais

Tabela 1. Valores da variação de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia, na reação de síntese de uréia.

T/K	$\Delta H/\text{kJ}$		$\Delta G/\text{kJ}$		$\Delta S/\text{J.K}^{-1}$	
	A	B	A	B	A	B
298	-43,6	-43,2	-21,2	-24,7	-75,2	-62,0
323	-43,6	-43,2	-19,3	-23,2	-75,1	-62,2
333	-43,6	-43,2	-18,6	-22,5	75,0	-62,1
348	-43,6	-43,2	-17,5	-21,6	-75,0	-62,2
353	-43,6	-43,2	-17,1	-21,3	-75,0	-62,3
363	-43,5	-43,3	-16,3	-20,5	75,0	-62,6

A - Ciclo 1; B - Ciclo 2.

conveniente é o que inclui as reações a 363K e 1 atm, conforme pode ser observado no Ciclo 4 representado na Figura 4.

a) Cálculo de ΔH_N , ΔG_N e ΔS_N

Tal etapa envolve a variação inicial com pressão atmosférica e temperatura de 363K ao estado final com mesma temperatura e pressão de aproximadamente 9,2 atm (previamente obtida pela equação de Van der Waals). Utilizando-se da tabela de propriedades termodinâmicas da amônia no estado superaquecido¹⁰, pode-se obter que a amônia no estado inicial encontra-se na forma superaquecida, e da mesma tabela tem-se as seguintes propriedades: $V_v = 1,76 \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$, $HN_i = 1.667,6 \text{ kJ.kg}^{-1}$ e $SN_i = 6,74 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Onde V_v , HN_i e SN_i correspondem ao volume específico, entalpia inicial e entropia inicial da amônia, respectivamente.

O estado final é determinado pelas condições de vapor superaquecido, temperatura de 363K e volume específico de $0,18 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Com esses dados e utilizando-se da tabela da amônia no estado superaquecido, obtém-se: $p(\text{NH}_3) = 9,2 \text{ atm}$, $HN_f = 1.640,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$ e $SN_f = 5,61 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Assim, com as condições final e inicial definidas termodinamicamente, tem-se: $\Delta H_N = HN_f - HN_i$, ou seja, $\Delta H_N = -27,3 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Com a utilização de 0,64 moles de amônia (10,88 g), na síntese em estudo temos: $\Delta H_N = -297,2 \text{ J}$. O cálculo de ΔS_N é feito da mesma forma, e $\Delta S_N = -12,4 \text{ J.K}^{-1}$. Finalmente da equação (17), obtém-se $\Delta G_N = 4.189,5 \text{ J}$.

b) Cálculo de ΔH_C , ΔG_C , ΔS_C , ΔH_H , ΔG_H e ΔS_H

Utilizando-se da expressão de Van der Waals, e tendo que a quantidade de monóxido de carbono utilizada para base de cálculo foi de 0,32mol, temperatura de 363K, volume do reator de 2,0L e com as constantes de Van der Waals para o monóxido de carbono⁹, tem-se, $p(\text{CO}) = 4,76 \text{ atm}$, onde $p(\text{CO})$ é a pressão parcial de monóxido de carbono no reator.

Considerando que, para tais condições o monóxido de carbono comporta-se relativamente como um gás ideal, tem-se que, $\Delta H_C = 0$. Utilizando-se a equação (21), sendo $R = 8,312 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, tem-se: $\Delta G_C = 1.506,5 \text{ J}$. Da equação (20), com $\Delta H_C = 0$ e T constante, obtém-se, $\Delta S_C = -4,15 \text{ J.K}^{-1}$, sendo ainda $\Delta H_S = \Delta G_S = \Delta S_S = \Delta H_u = \Delta G_u = \Delta S_u \equiv 0$.

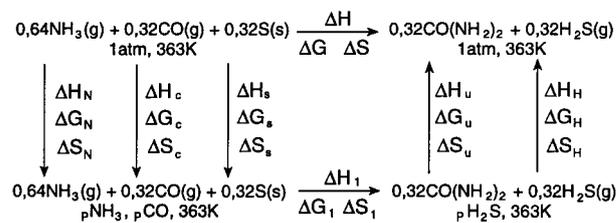


Figura 4. Processo de síntese de uréia a temperatura constante (Ciclo 4).

Os valores com relação ao H_2S , (ΔH_H , ΔG_H e ΔS_H), foram obtidos de forma semelhante, sendo: $p(H_2S) = 4,68 \text{ atm}$, $\Delta H_H = 0$, $\Delta G_H = -1.409,1 \text{ J}$ e $\Delta S_H = -4,1 \text{ J.K}^{-1}$.

c) Cálculo de ΔH_1 , ΔG_1 e ΔS_1

O balanço energético do ciclo 4 forneceu o seguinte resultado:

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_N - \Delta H_C - \Delta H_S - \Delta H_u - \Delta H_H \quad (26)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G - \Delta G_N - \Delta G_C - \Delta G_S - \Delta G_u - \Delta G_H \quad (27)$$

Deste modo, com a utilização das equações (26) e (27) e com os dados obtidos dos ciclos 3 e 4, $\Delta H_1 = -43.247,4 \text{ J}$, $\Delta G_1 = -20.525,0 \text{ J}$, e utilizando-se da equação (17) obtemos $\Delta S_1 = -62,6 \text{ J.K}^{-1}$.

Utilizando-se do mesmo procedimento de cálculo, pode-se determinar os valores de ΔH_1 , ΔG_1 e ΔS_1 para outras temperaturas de reação. A tabela 1 mostra esses valores à pressão atmosférica e superior à mesma.

d) Cálculo da constante de equilíbrio para várias temperaturas de reação

Como ΔH é praticamente independente da temperatura de reação, a equação (14) pode ser utilizada e em condições de equilíbrio, pode-se aplicar a equação (11). Assim, com os dados da tabela 1, pode-se obter o valor de K (constante de equilíbrio), para a reação de síntese de uréia a 298K, resultando em $K(298K) = 2,14 \times 10^4$.

Assim, com a equação (14), determina-se a constante de equilíbrio a uma temperatura T_1 qualquer, a partir de um valor conhecido de K à temperatura T ($T = 298K$), sendo estes valores de K(T) mostrados na tabela 2. Com os dados desta tabela construiu-se a Figura 5, locando $\ln K$ contra o inverso da temperatura absoluta.

Tabela 2. Valores da constante de equilíbrio e conversão de amônia em uréia no sistema de reação NH_3 -CO-S.

Temperatura de reação (K)	Constante de equilíbrio (K)	$\ln K$	$(1/T) \cdot 10^4$ (K^{-1})	Conversão de amônia em uréia (%)
298	21400,0	9,97	33,6	92,5
323	5551,4	8,62	31,0	88,4
333	3424,8	8,14	30,0	86,4
348	1748,2	7,47	28,7	83,3
353	1415,0	7,25	28,3	82,2
363	943,4	6,85	27,6	79,8
393	316,4	5,76	25,5	71,9
423	123,9	4,82	23,6	63,2
448	62,4	4,13	22,3	55,7
473	33,8	3,52	21,1	48,1
498	19,5	2,97	20,1	41,0
523	11,8	2,47	19,1	34,4

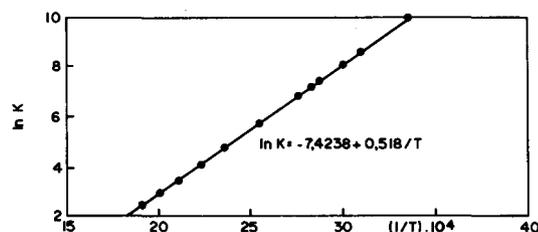


Figura 5. Constante de equilíbrio para a reação de síntese de uréia, em função da temperatura. T = temperatura em Kelvin.

Utilizando-se da equação (10) e tendo por definição que as atividades dos sólidos (uréia e enxofre) e líquidos puros são unitárias, tem-se:

$$K_{eq} = [H_2S]_{eq} / [NH_3]_{eq}^2 [CO]_{eq} \quad (28)$$

Supondo-se que em condições de equilíbrio X mol de ácido sulfídrico são encontrados, pode-se concluir que foram consumidos 2X mol de amônia e X mol de monóxido de carbono. Levando ainda em consideração que 0,64 mol de amônia anidra e 0,32 mol de monóxido de carbono são admitidos inicialmente no interior do reator (volume de 2,0 L) pode-se dizer que no equilíbrio:

$$[H_2S]_{eq} = (X/2) \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NH_3]_{eq} = (0,32 - X) \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CO]_{eq} = (0,16 - X/2) \text{ mol.L}^{-1}$$

e, na equação (28) em equilíbrio tem-se:

$$K_{eq} = (X/2) / (0,32 - X)^2 (0,16 - X/2)$$

A temperatura de 298 K ($K_{eq} = 2,14 \times 10^4$, tabela 2), a expressão pode ser resolvida obtendo X igual a 0,296 mol, logo:

$$\text{Conversão de } NH_3 = \text{Conversão de } CO = (0,296/0,32) \cdot 100 = 92,5\%$$

Assim, em tais condições de operação (temperatura e quantidade de reagentes), 92,5% dos reagentes (estequiométrico) é convertido em produtos (uréia) no estado de equilíbrio.

A tabela 2 mostra a conversão de amônia e monóxido de carbono em uréia e sulfeto de hidrogênio, para várias temperaturas de reação, e, com auxílio desta tabela, contrui-se a Figura 6, que mostra o rendimento em função da temperatura (conversão de amônia em uréia) na síntese de uréia.

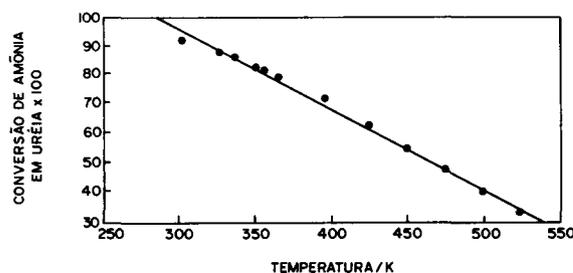


Figura 6. Relação da temperatura com o rendimento do processo de síntese de uréia.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da tabela 1 que relacionam as grandezas termodinâmicas (entalpia, entropia e energia livre de Gibbs) em função da temperatura de reação, à pressão atmosférica e superior a atmosférica, mostraram como deveria se esperar que ΔH e ΔS são pouco dependentes da temperatura. Para variação de temperatura de 65°C, ΔH varia 0,1% e ΔS não varia mais que 1%. Por outro lado, verificou-se que a energia livre de Gibbs, função da temperatura, apresentou uma variação de aproximadamente 30% na faixa de T estudada.

A tabela 2, que relaciona a constante de equilíbrio (K) e conversão de amônia (reagente) em uréia (produto) em função da temperatura, mostra que a constante de equilíbrio diminui com a temperatura. O rendimento da reação, ou conversão de amônia em uréia, é também inversamente proporcional a temperatura.

Utilizando-se dos dados da tabela 2 e locando $\ln K$ contra o inverso da temperatura absoluta, a equação (11) indica que a forma gráfica deve ser uma reta; este método é conveniente e

exato para extrapolar os dados da constante de equilíbrio. A Figura 5 ilustra a linearidade aproximada desta relação, para a reação de síntese de uréia. Ainda com os dados da tabela 2, construiu-se a Figura 6, que mostra o rendimento (conversão de amônia em uréia) na síntese de uréia, em função da temperatura, onde observa-se uma diminuição do rendimento com o aumento da temperatura de reação.

Os resultados experimentais obtidos⁷ para reação a 90°C (363K), mostraram uma conversão de amônia em uréia da ordem de 77,8%. Este valor mostrou-se muito próximo ao valor teórico calculado (tabela 2), que foi de 79,8%, indicando que a reação praticamente atingiu o equilíbrio com o tempo de 90 minutos. Em outro trabalho⁸, empregando a mesma quantidade de reagentes, mas temperatura de 100°C e tempo de reação de 60 minutos, Franz e Applegath obtiveram rendimento de 73%, sendo que o valor estimado no presente trabalho aponta para rendimento teórico de 75,7%, indicando que a reação nestas condições esta próxima do equilíbrio. Tais resultados evidenciam que com aumento da temperatura o rendimento diminui mas o tempo para atingir o equilíbrio também desce. No presente trabalho, estudou-se a reação de síntese de uréia a temperatura de 75°C (348K) e os resultados experimentais mostraram que após 150 minutos de reação a conversão da amônia a uréia atingiu o valor médio de $(82,6 \pm 0,8)\%$ (3 repetições). O resultado é altamente significativo com relação ao valor teórico (83,3%) dado pela tabela 2. Outros valores experimentais para diferentes temperaturas de reação e pressão de monóxido de carbono serão futuramente avaliados, bem como um estudo da cinética da reação proposta, a fim de que se possa determinar o mecanismo do processo.

4. CONCLUSÕES

Os cálculos termodinâmicos mostraram-se concordantes com os resultados experimentais obtidos na linha de síntese de uréia, utilizando-se de NH_3 , CO e S como reagentes, indicando que o processo pode ser representado pela equação (1).

A conversão de amônia a uréia é inversamente proporcional a temperatura de reação, entretanto o tempo para atingirmos o equilíbrio aumenta com a diminuição da temperatura de reação.

A constante de equilíbrio (K) desce com o aumento da temperatura de reação, e a correlação $\ln K$ com $1/T$ apresentou coeficiente de correlação unitário ($r = 1,00$).

As grandezas termodinâmicas, entalpia e entropia, não variaram com a temperatura, entretanto a energia livre de Gibbs mostrou-se variar com a temperatura.

Os dados obtidos teoricamente são extremamente úteis, pois indicam o rendimento máximo (equilíbrio) que pode ser alcançado para a reação de síntese de uréia, em determinada temperatura de reação em um sistema descontínuo.

O processo cinético que determina a velocidade de reação em função da temperatura deve ser estudado, visando complementar os estudos da reação de síntese de uréia propostos.

Finalmente, as condições de baixa pressão e temperatura, favorecem a utilização de um sistema de produção simples e eficiente, evitando também a formação de biureto, formado principalmente a temperaturas acima de 132°C.

5. REFERÊNCIAS

1. Felipe Jr., G.; Socolowski, J. C.; Fanti, O. D. J.; Simpósio sobre Fertilizantes na Agricultura Brasileira, Brasília, 1084. Anais Brasília, EMBRAPA-Dep, (1984).
2. Kicheryayvi, V. I.; Lebedev, V. V.; Synthesis and Applications of Urea, Izd. Khimiya, Leningrad, (1970).
3. Monsanto Chemical Company. "Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner", Houston, (1961), 40, 302.
4. Bendassolli, J. A.; Tese de mestrado, Universidade de São Paulo, (1988).
5. Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; "Introdução à termodinâmica da engenharia química", 3rd ed., Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, (1980).
6. Pimentel, G. C.; Spratley, R. D. in "Química um tratamento moderno: Trabalho máximo, entropia e espontaneidade", Vol. 1, Edgard Blucher, USP e INL, São Paulo (1974).
7. Bendassolli, J. A.; Trivelin, P. C. O.; Mortatti, J.; Victória, R. L.; Energia Nuclear e Agricultura, Piracicaba, (1988), 9, 94.
8. Franz, R.; Applegath, F.; *J. Org. Chem.*, (1961), 26, 3304.
9. Weast, R. C.; Handbook of chemistry and physics. 57rd ed., Cleveland, C. R. C., (1976), D-67 a D-79 e D-178 a D-180.
10. Wylen, G. J. Van; Sonntag, R. E; em "Propriedades termodinâmicas da amônia: Fundamentos da termodinâmica clássica" Edgard Blücher, São Paulo, (1973).

Publicação financiada pela FAPESP