# Indústria do nitrogênio Amônia

Curso de Engenharia Química da UNESP, 2021
Disciplina de Processos da Indústria Química
Apresentado por Felipe Kreft Batista
Professor Dr Arnaldo Sarti

### Sumário

#### Rota química do processo

#### Amônia

- Histórico do processo
- Aplicação do produto
- Matéria-Prima
- Descrição do processo
- Fluxograma
- Resíduos
- Designs de reatores
- Fluxogramas de rotas

# Atenção aqui

# Química

Compound, structure	Oxidation state		
Nitrate, NO <sub>3</sub> -	+5		
Nitrogen dioxide, NO <sub>2</sub>	+4		
Nitrite, NO <sub>2</sub> -	+3		
Nitric oxide, NO	+2		
Nitroxyl, HNO	+1		
Nitrogen, N <sub>2</sub>	0		
Hydroxylamine, NH <sub>2</sub> OH	-1		
Ammonia, NH <sub>3</sub>	-3		

Compound, structure	Oxidation state
Nitrate, NO <sub>3</sub> -	+5
Nitrogen dioxide, NO <sub>2</sub>	+4
Nitrite, NO <sub>2</sub> -	+3
Nitric oxide, NO	+2
Nitroxyl, HNO	+1
Nitrogen, N <sub>2</sub>	0
Hydroxylamine, NH₂OH	-1
Ammonia, NH <sub>3</sub>	-3

Comece aqui



Compound, structure	Oxidation state
Nitrate, NO <sub>3</sub> -	+5
Nitrogen dioxide, NO <sub>2</sub>	+4
Nitrite, NO <sub>2</sub> -	+3
Nitric oxide, NO	+2
Nitroxyl, HNO	+1
Nitrogen, N <sub>2</sub>	0
Hvdroxvlamine. NH OH	-1
Ammonia, NH <sub>3</sub>	-3

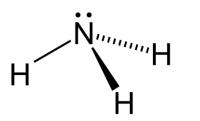
Venha pra cá

Oxidat	ion state
+5	
+4	
+3	
+2	
+1	
0	
-1	
-3	
	+5 +4 +3 +2 +1 0

Depois pra cá

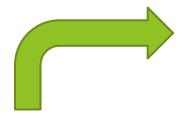
Oxidation state			Compound, structure		
3	+5				
	+4				
	+3				
	+2				
	+1				
1	0				
	-1				
_	-3				
		3 +5 +4 +3 +2 +1 0 -1			

Pronto, vc sabe oq acontece com o nitrogênio!

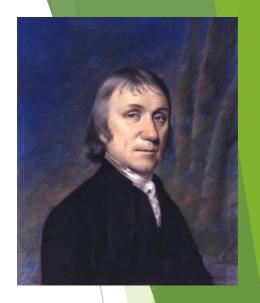


# Amônia

## Histórico



- Joseph Priestley (1733 1804), químico inglês, 1º a isolar a amônia, 1774
- Claude Louis Berthollet, químico francês, determinou a composição, 1785
- Em 1898, Adolph Frank e Nikodem Caro criam o processo Frank-Caro
  - CaCN<sub>2</sub>
- Itália,1906, primeira planta comercial por cianamida construída
  - Consumo excessivo de energia



#### Responsável por descobrir:

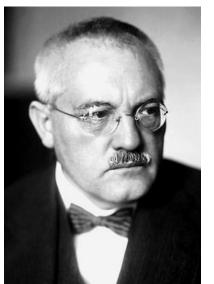
- $O_2$
- · CO
- · NO
- $N_2O$
- NH<sub>3</sub>
- $\cdot$   $SO_2$
- $N_2O_4$
- Ciclo do carbono

# Histórico

- Fritz Haber, Gabriel van Oordt, Robert le Rossignol, Kirchenbauer Desenvolveram o
  processo inicial com catalisador de ósmio e o conceito de reciclo. Devido a tecnologia, não
  haviam materiais capazes de aguentar as condições do processo
- 1910 BASF comprou a patente e Carl Bosch e Alvin Mittasch catalizador de ferro em 1910.

Fig 1: Fritz Haber, Carl Bosch e Alvin Mittasch







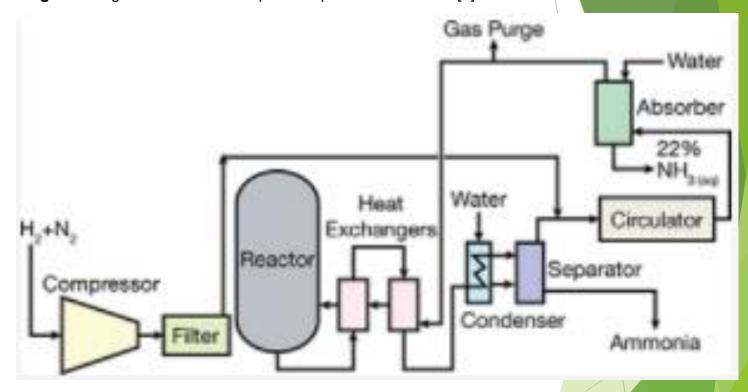
## Histórico

- Ludwigshafen (Alemanha)
- 9-set-1913
- 30 ton/dia

Fig 3: Localização da cidade



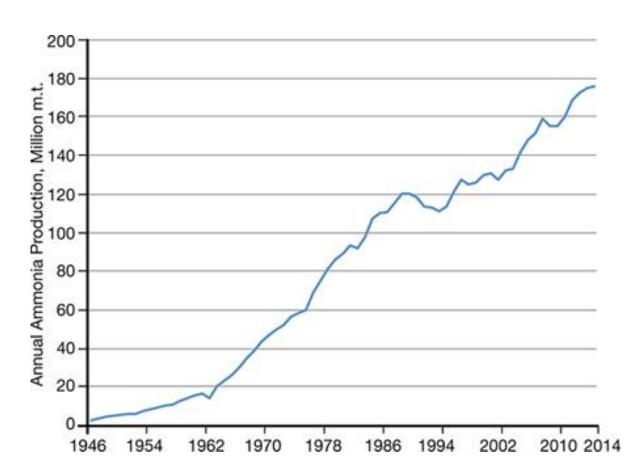
Fig 2: Fluxograma conceitual da primeira planta de amônia -[6]



- Reciclo de gases
- Reaproveitamento de calor

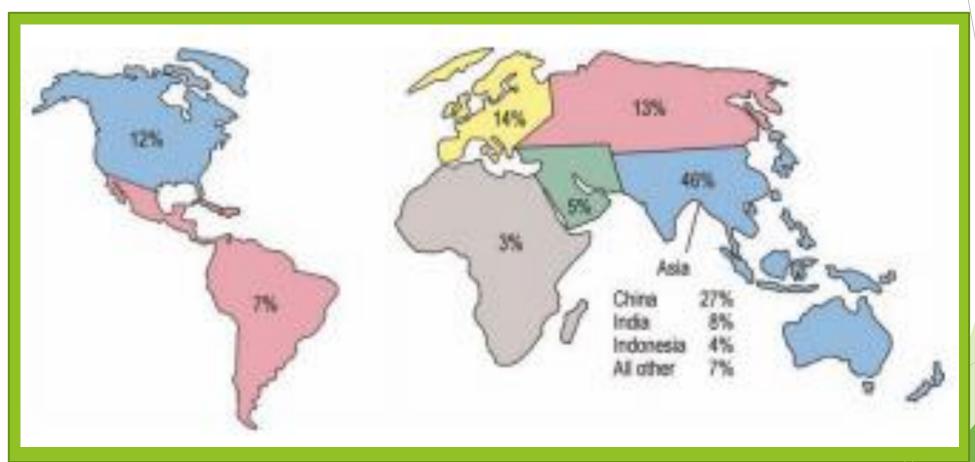
# Produção mundial

Fig 4: Histórico da produção mundial de amônia - [6]



# Produção Mundial

Fig 5: Capacidade mundial instalada, 2005 - [6]



# Aplicação do produto

- Urea (42%)
- Fertilizantes que n\u00e3o urea (43%)
- Outras coisas (15%)
  - Solvente
  - Gás refrigerante
  - Material de síntese orgânica
    - Aminas

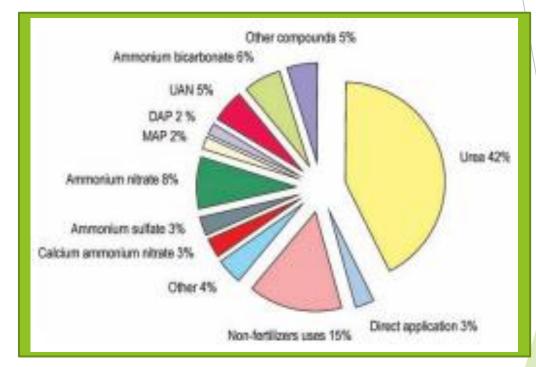


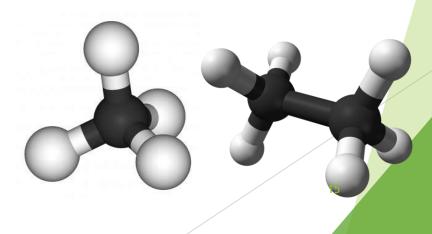
Fig 6: Usos da amônia – [6]

# Matéria-Prima



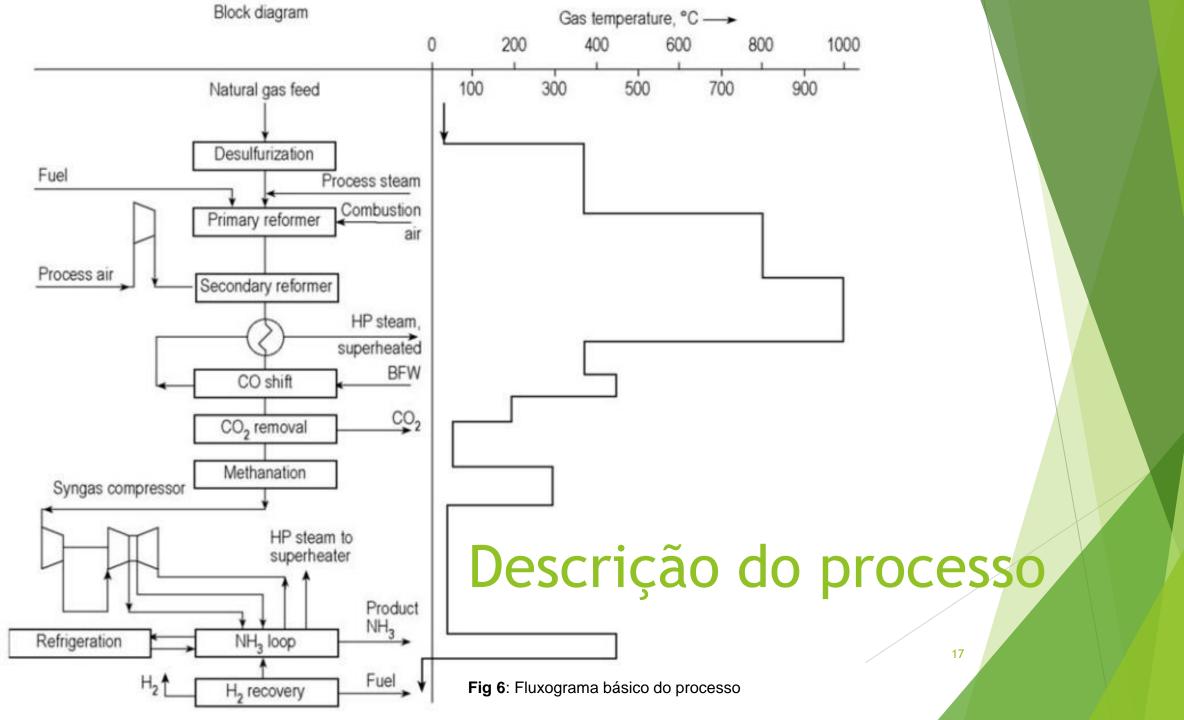


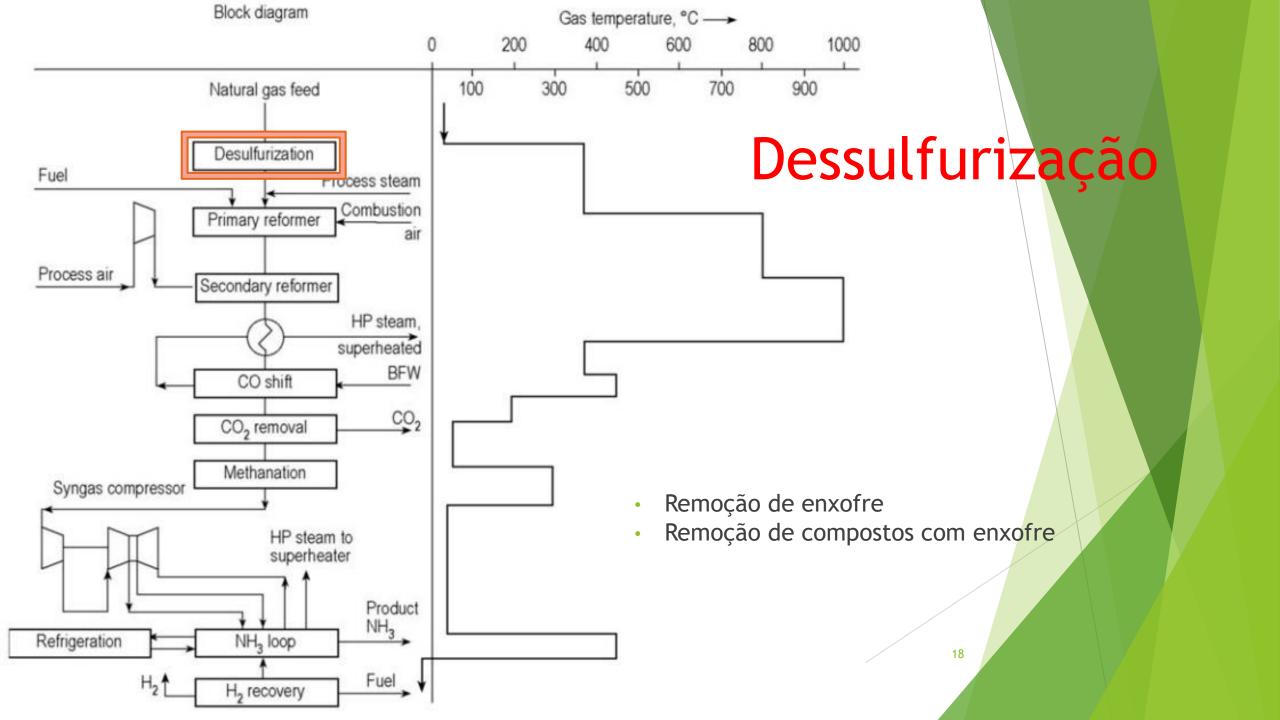




# Descrição do processo

fluxograma genérico do processo





#### Dessulfurizaão

- Alimentação
  - Enxofre
  - Compostos sulfurados
  - Halogênios
  - Transporte por gasodutos
- Veneno pros catalisadores

Fig 7: Catalisador de gases – [6]



- Catalisadores
  - ZnO  $\rightarrow$  S, H<sub>2</sub>S
  - $ZnO \rightarrow ZnS$
- Mercaptanas e tiofenos não são absorvidos por ZnO
  - Hidrogenados a H<sub>2</sub>S
  - Catalisador de Cobalto-Molibdênio

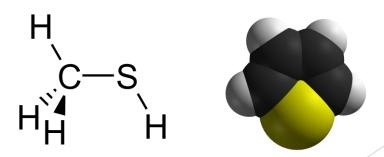
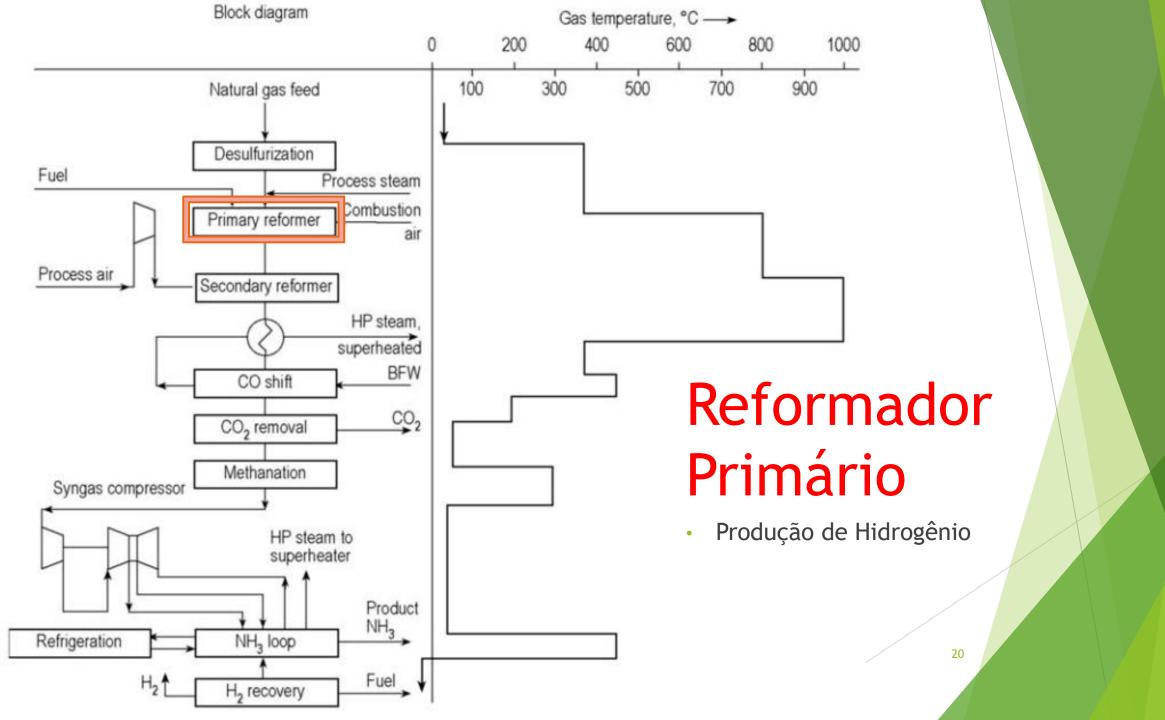


Fig 8: Mercaptana e Tiofeno



- Reforma à vapor  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$   $\Delta H = +206 \text{ kJ/mol}$ 
  - Equilíbrio termodinâmico
    - Princípio de le Chatelier
    - 800 oC
    - A reação não se completa aqui
  - Quantidade de vapor controla a reação
    - Caro
    - Pouco vapor → Acúmulo de C no catalisador
- Catalisador
  - NiO em alfa-alumina

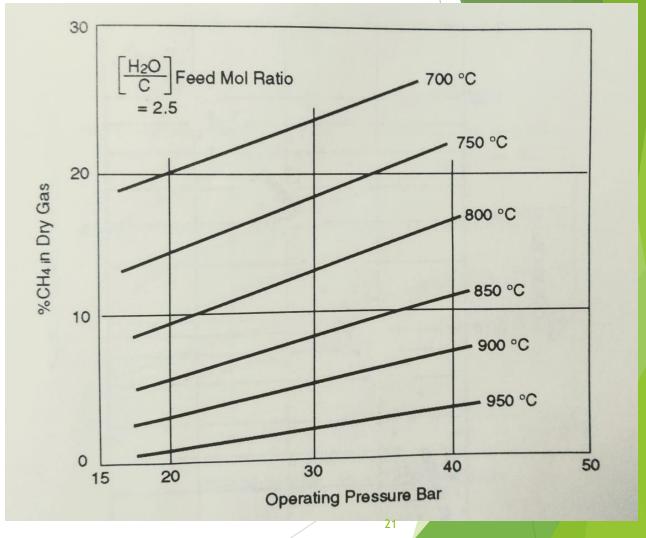


Fig 9: Equilíbrio da reação de reforma a vapor - [1]

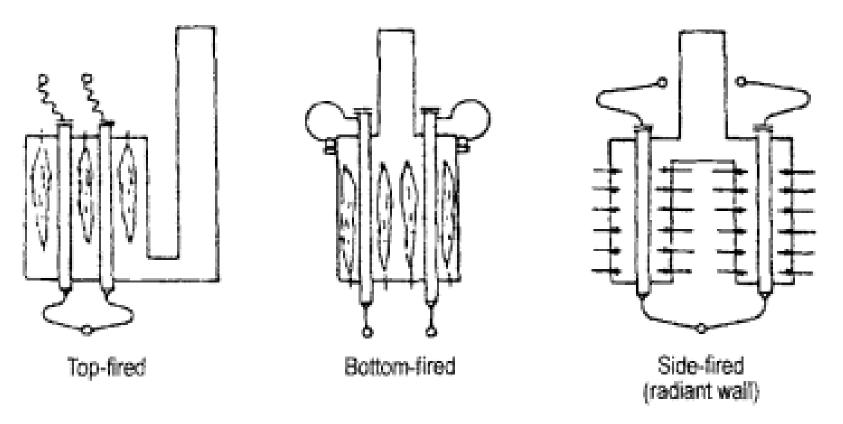
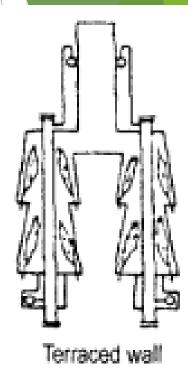
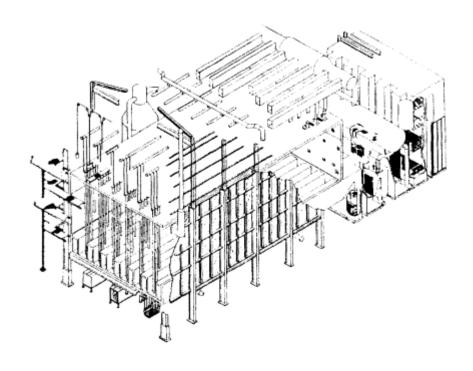


Fig 10: Esquemas de reformadores primários e a posição de seus queimadores – [2]





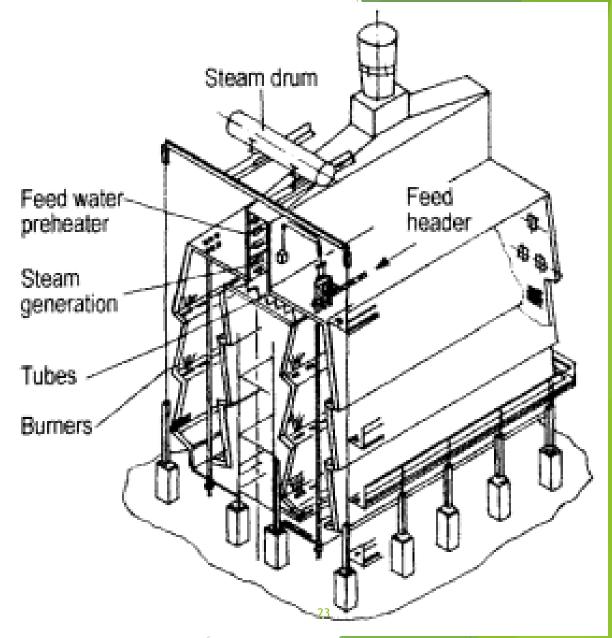
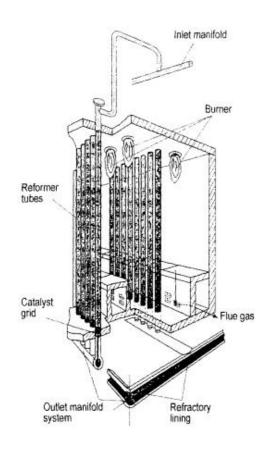
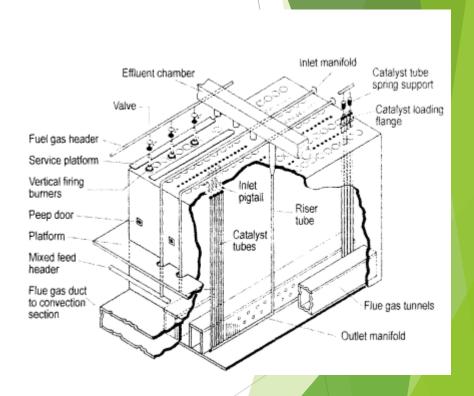


Fig 11: Reformador primário a gás ICI -[2]

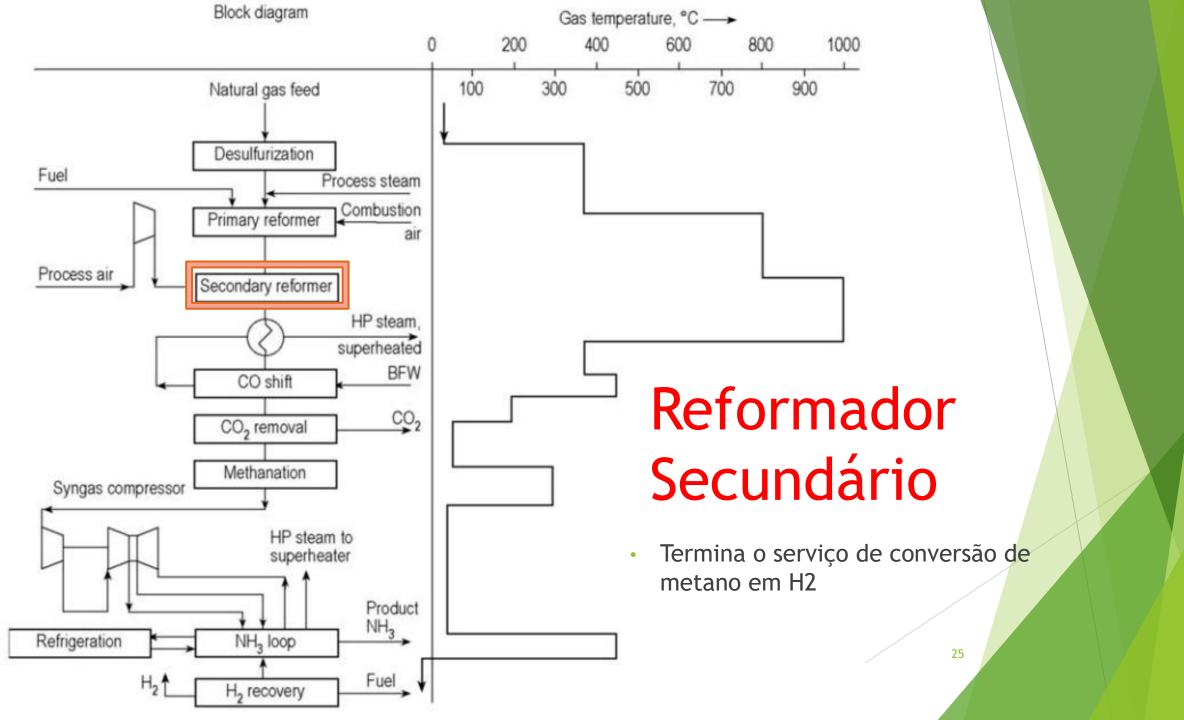
Fig 12: Reformador primário tipo terraço - [2]





24

Fig 13: Reformador Uhde - [2]



### Reformador Secundário

- Alimentação
  - Gás do reformador primário
  - Ar para queima
  - Aumento da temperatura (1000 oC)
- Reação se completa aqui  $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$  $\Delta H = +206 \text{ kJ/mol}$
- Catalisador
  - NiO

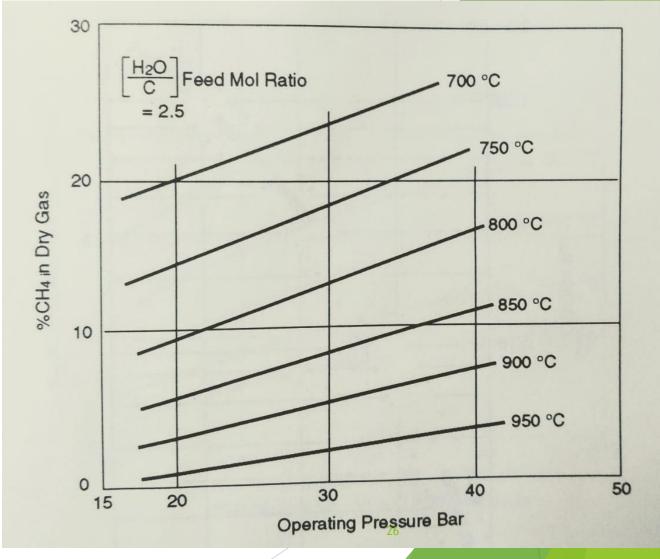


Fig 15: Equilíbrio da reação de reforma a vapor — [1]

### Reformador Secundário

Reformador Secundário básico

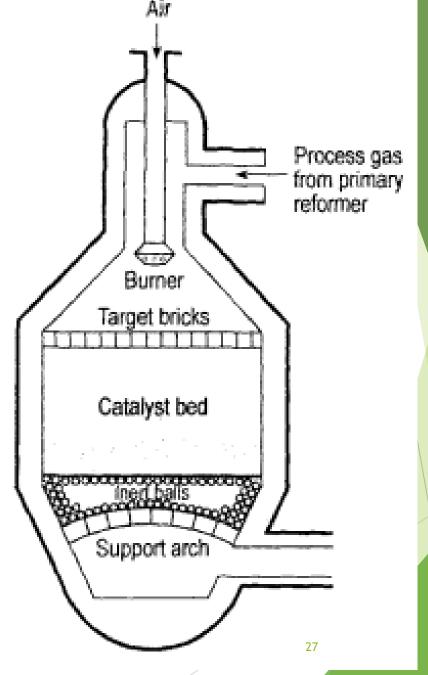


Fig 16: Reformador secundário – [2]

### Reformador Secundário

- a) Entrada de gás
- b) Saída de gás reformado
- c) Entrada de Ar, oxigênio e vapor
- d) Catalisador
- e) Catalisador de alta temperatura
- f) Material Inerte
- g) Isolamento interno
- h) Isolamento de múltiplas camadas
- i) Queimador
- j) Jaqueta de água

A - resfriamento com água com jaqueta

- B resfriamento com ar
- C resfriamento com água sem jaqueta

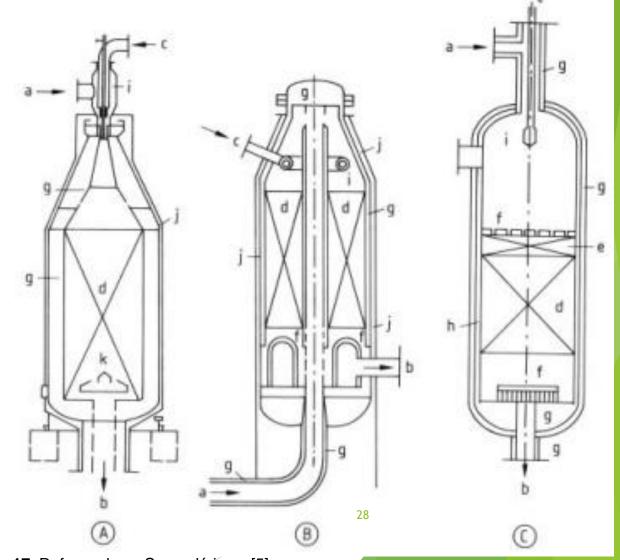
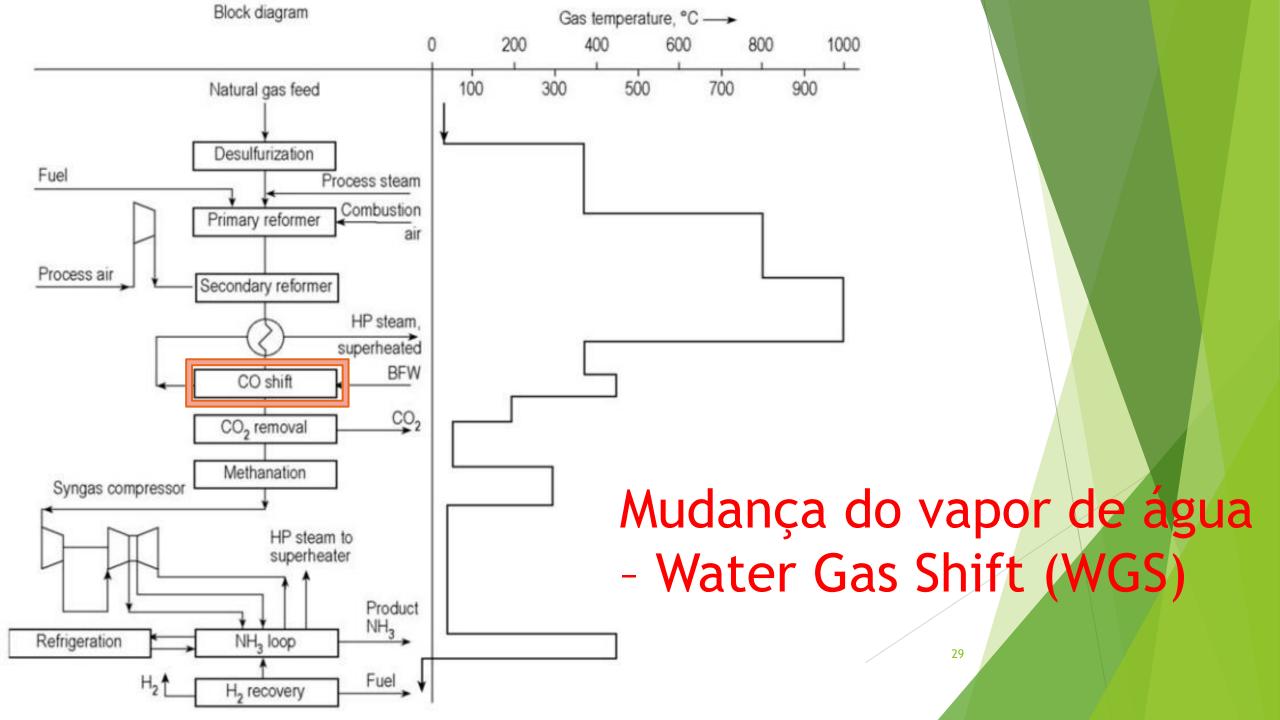


Fig 17: Reformadores Secundários – [5]



### Water Gas Shift

- Alimentação
  - Gás do reformador secundário
- Reação

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$
  
 $\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$ 

- Princípio de le Chatelier
  - · Pressão não influencia
  - Temperatura influencia

- Leitos catalíticos
  - Leito #1
    - Mais quente (HTS)
    - $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$
  - Leito #2 e #3
    - Mais frio (LTS)
    - ZnO
    - CuO

Integração energética

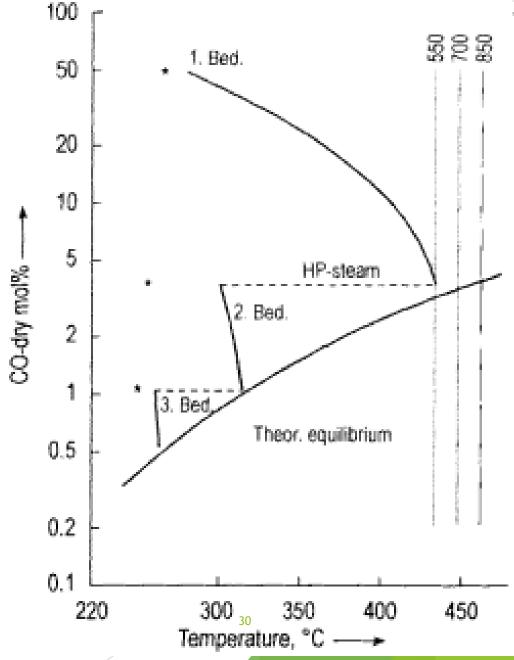
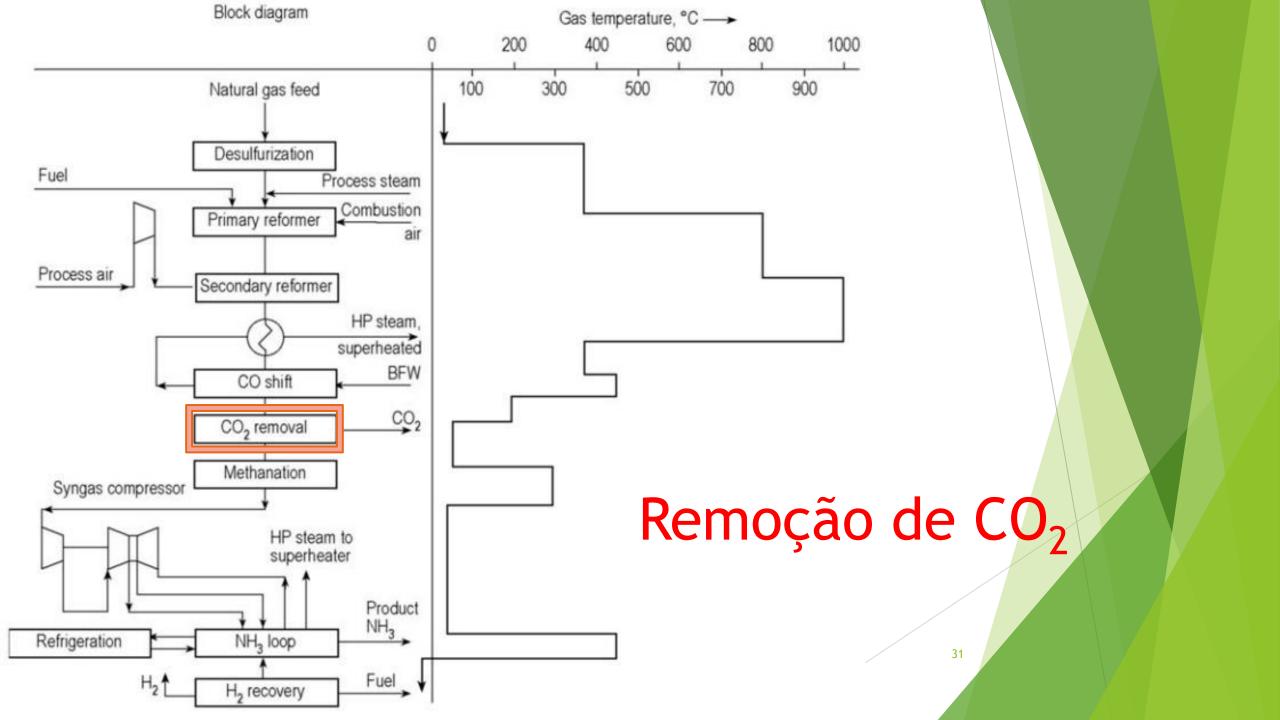


Fig 18: Equilíbrio da reação WGS – [2]



- Veneno pro catalisador de Ferro
  - CO
  - CO<sub>2</sub>
- Remoção por solvente
  - Transferência de massa
  - FT3
- Processo
  - Solvente Físico
    - Alta pressão parcial de CO<sub>2</sub>
    - Poliglicol éter
    - N-metil pirrolidona
    - Metanol
    - Carbamato de propileno
  - Solvente Químico
    - Baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub>
    - MEA (Metil Etil amina)
    - DEA (DiEtil Amina)
    - MDEA (Metil DiEtil Amina)
    - Potassa quente

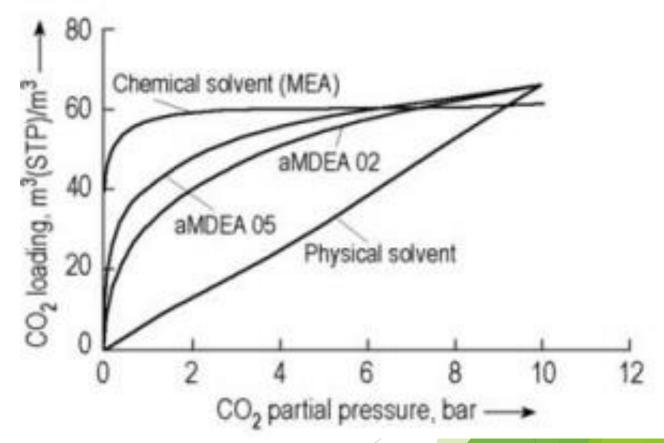


Fig 19: Equilíbrio termodinâmico de CO2 em diversos solventes – [2]

- Sistema de remoção Benfield LoHeat
- Potassa quente

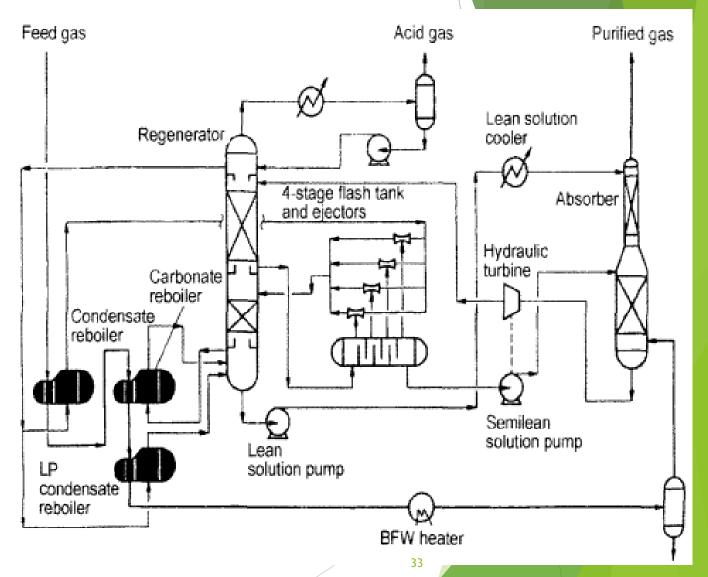


Fig 20: Sistema de remoção de CO2 -[2]

- Sistema de remoção Catacarb
- Potassa quente modificada

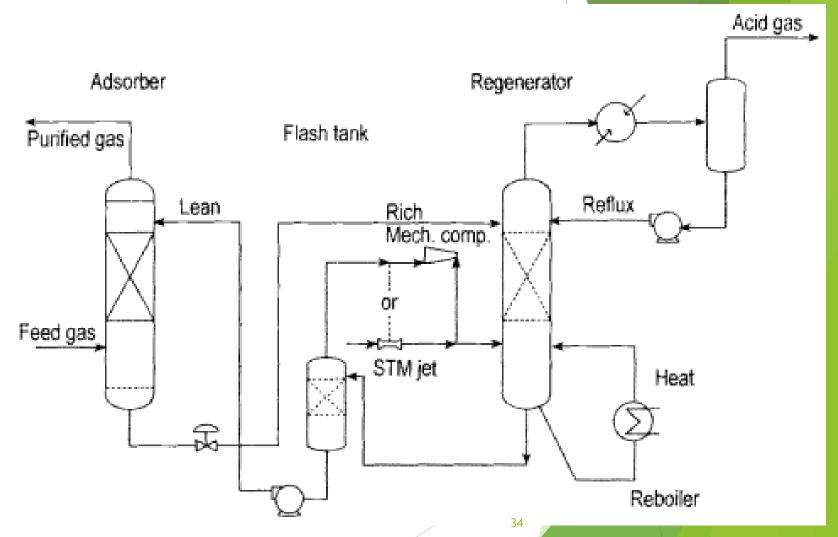
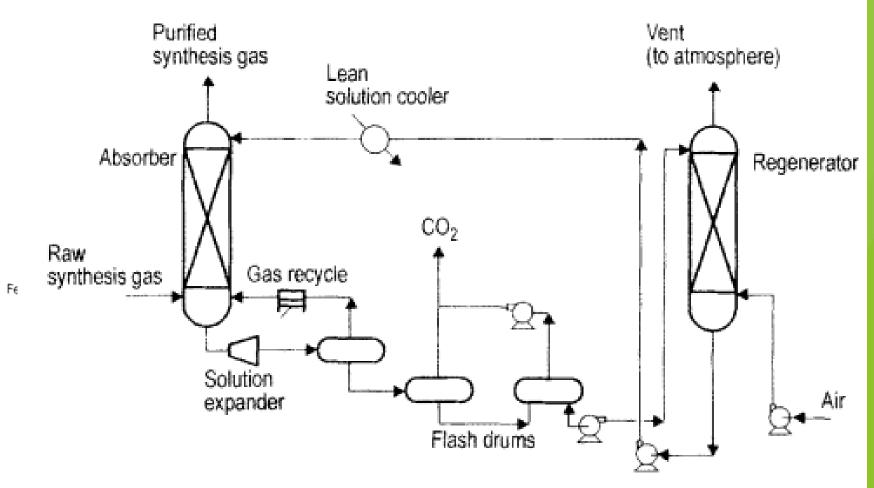


Fig 21: Sistema de remoção de CO2 - [2]

 Sistema de remoção física com selexol
 Polietileno glicol dimetil éter PEGDE



35

Fig 22: Sistema de remoção de CO2 - [2]

Localização do processo de remoção de CO2 e de regeneração do líquido de lavagem

- a) Oxidação seletiva
- b) Lavagem de CO2
- c) Metanação
- d) Regeneração do agente de lavagematural quas
- e) Resfriamento do gás
- f) Aquecimento do gás

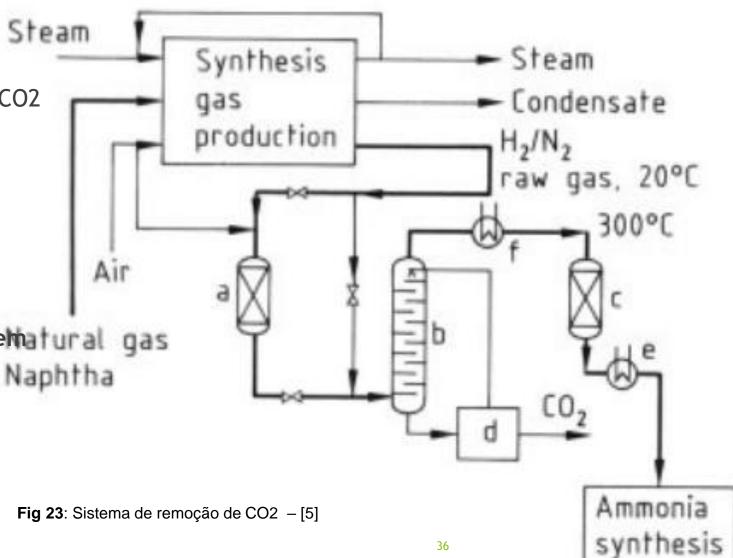
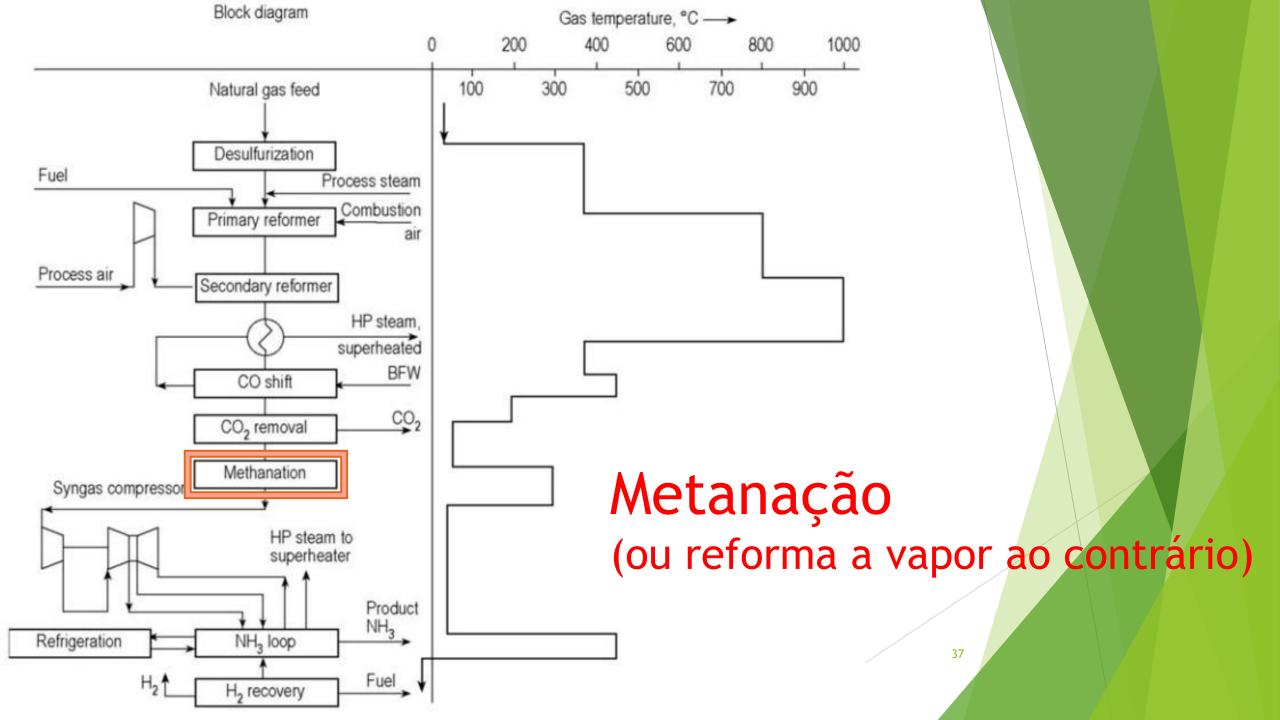


Fig 23: Sistema de remoção de CO2 - [5]



## Metanação

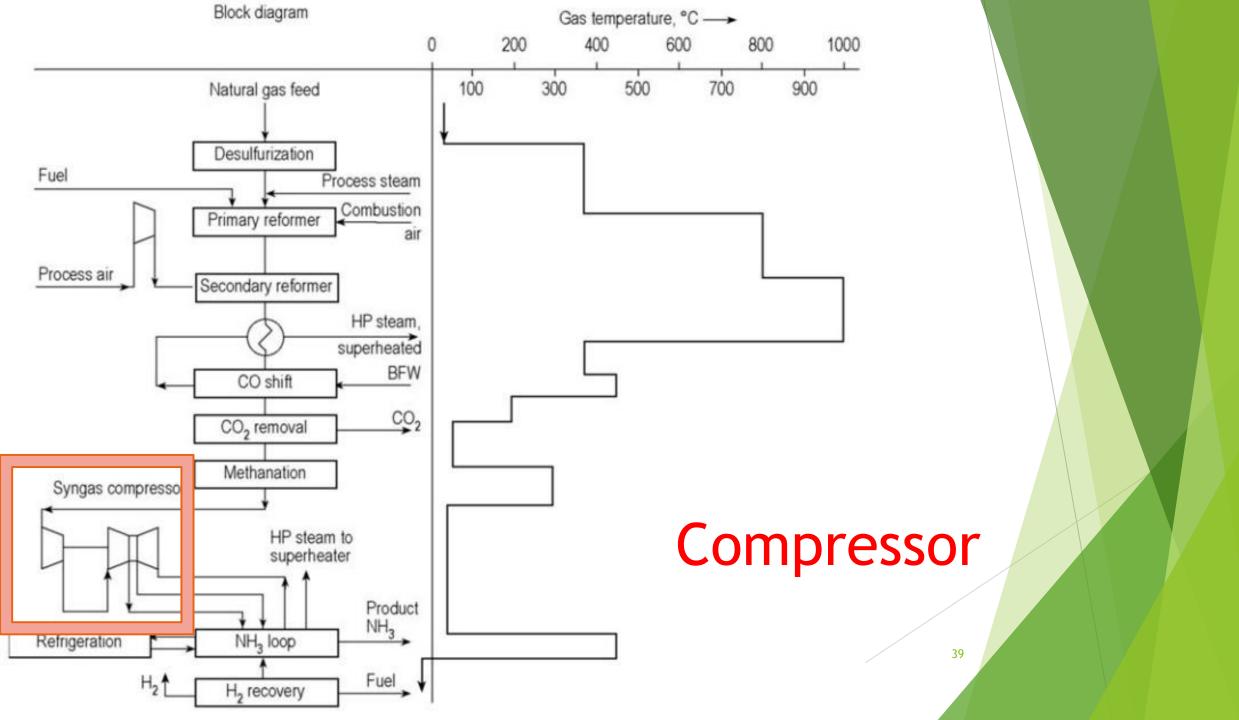
- CO e CO<sub>2</sub> residuais são veneno para o catalisador
- Remoção de Co e CO<sub>2</sub> residual

CO + 3 
$$H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$
 (g)  
 $\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$ 

$$CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O (g)$$
  
 $\Delta H = -165 \text{ kJ/mol}$ 

Remoção de CO e CO<sub>2</sub> residual

- Vantagens
  - Simples
  - Baixo custo total
  - Preserva catalisador
- Desvantagens
  - Consome H<sub>2</sub>



# Compressor

- a) Resfriador a ar
- b) Separador
- c) Silenciador
- d) Resfriador a água

150 a 190 bar

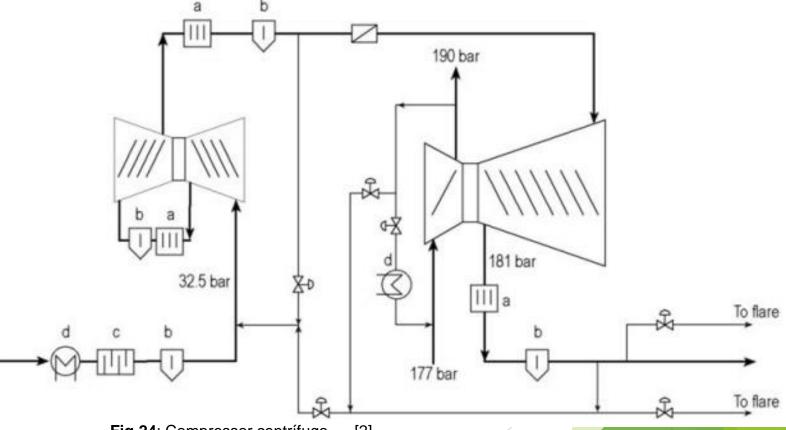
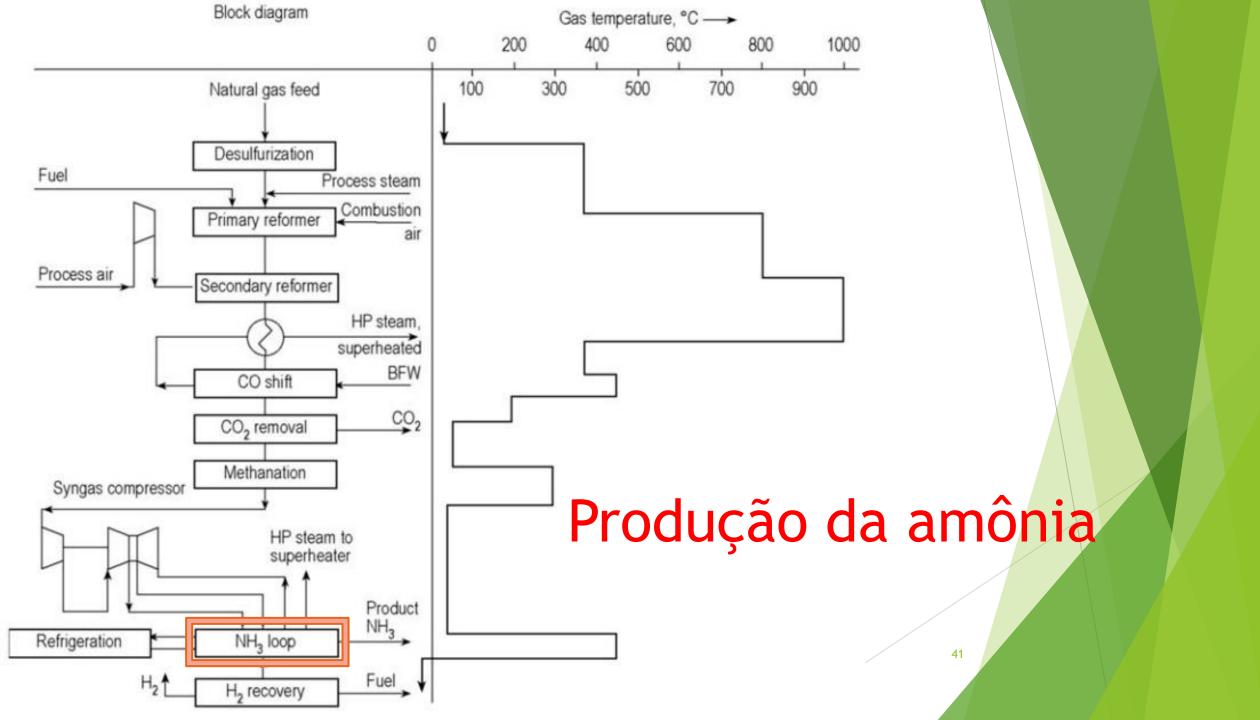


Fig 24: Compressor centrífugo - [2]



Conversão de amônia

$$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$$
  
 $\Delta H = -91,8 \text{ kJ/mol}$ 

- Equilíbrio termodinâmico
  - Princípio de le Chatelier
    - Pressão influencia
    - Temperatura influencia

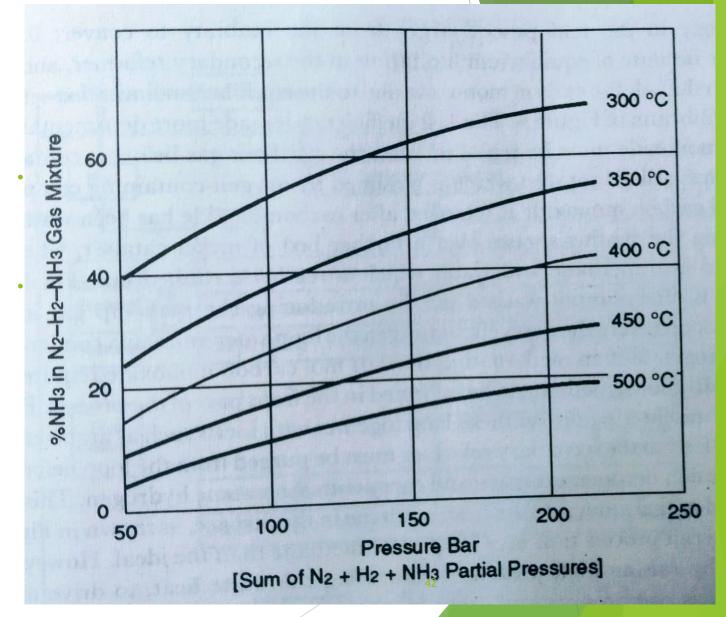
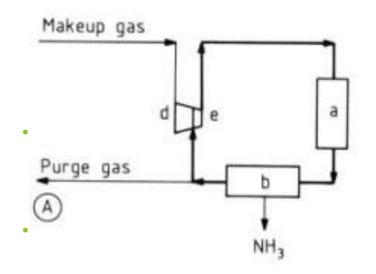
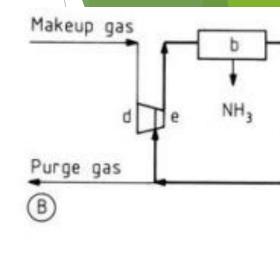


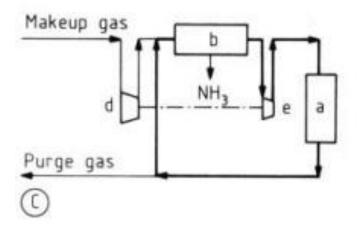
Fig 25: Equilíbrio da reação da amônia – [1]

- Conversão de amônia
  - 25 a 35% dos gases
  - Separação e reciclos
- A) gases secos
- B) recuperação antes do compressor de reciclo
- C) recuperação depois do compressor de reciclo
- D) condensação em dois estágios

- a) Conversor de amônia com trocadores de calor
- b) recuperação por resfriamento e condensação
- c) recuperação de amônia a temperatura ambiente
- d) compressor do gás de síntese
- e) compressor de reciclo







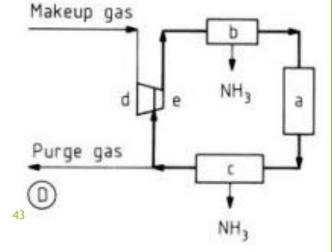


Fig 26: Tipos de reciclos de amônia – [2]

- Parâmetros de operação para dois tipos de pressão do loop
  - Vazão de entrada
  - Concentração de entrada
  - Concentração de intertes na entrada
  - Concentração de saída
  - Temperatura do condensador
  - Volume relativo de catalisador

Parameters	Inlet pressure, bar		
	140	220	
Inlet flow, Nm <sup>3</sup> /h	500 000	407 000	
Inlet NH <sub>3</sub> conc., mol %	4.1	3.8	
Outlet NH <sub>3</sub> conc., mol %	17.1	19.9	
Inlet inert conc., mol %	8.0	12.0	
NH <sub>3</sub> separator temperature, °C	-5	-5	
Relative catalyst volume	1	0.6	

Fig 27: parâmetros de operação típicos de conversores - [2]

- Concentração de NH<sub>3</sub> em função da
  - Pressão do sistema (MPa)
  - Velocidade dos gases (m3/h)

- Concentração de NH<sub>3</sub> em função da
  - Concentração de Inertes (%)
  - Velocidade dos gases (m3/h)

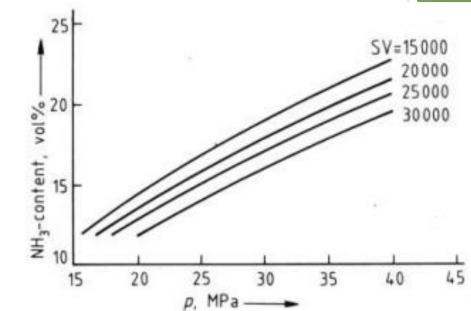


Fig 28: pressão e velocidade - [2]

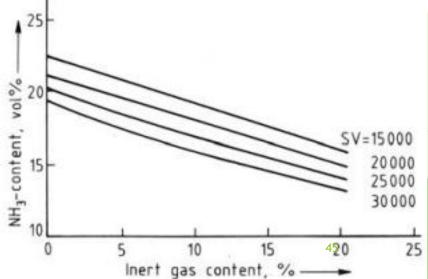
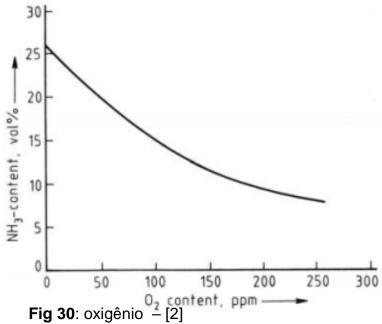


Fig 29: inertes e velocidade – [2]

- Concentração de NH<sub>3</sub> em função da
  - concentração de oxigênio (ppm)

- Concentração de NH<sub>3</sub> em função da
  - Razão H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>
  - Velocidade dos gases (m3/h)
- Linha pontilhada
  - máximo das curvas



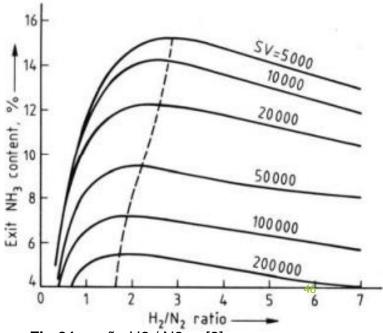


Fig 31: razão H2 / N2 - [2]

- Velocidade da reação em função da
  - Concentração NH<sub>3</sub> (%)
  - Temperatura (oC)
- Linhas indicam a velocidade da reação
  - Equilibrio  $\rightarrow$  v = 0
  - Tracejada → máximo de amônia produzida (%)

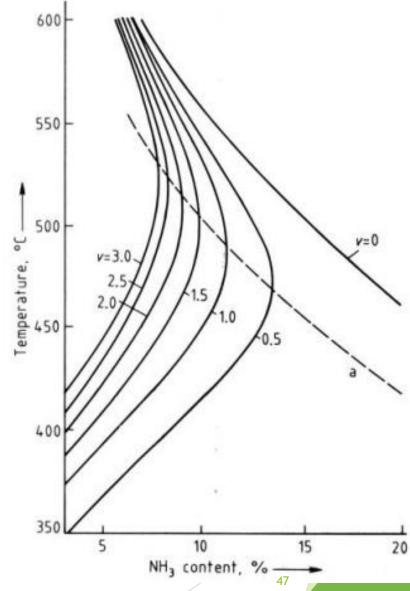


Fig 32: equilíbrio termodinâmico e yelocidades - [2]

## Produção da amônia - conclusões

- Velocidade do gás
  - Aumento dela diminui C<sub>NH3</sub>
  - Cuidado para não 'apagar' a reação

Velocidade pode ser usada para manter o máximo operacional conforme envelhecimento do catalisador

- Cuidado: Máximo operacional está próximo do ponto de 'apagão'
  - Requer controle preciso
  - Se for feito para operar assim, então a plantadeve ser oversized

- Desenhos de conversor de amônia é tarefa difícil
  - Engenharia Química
  - Dimensões e números de leitos catalíticos
  - Perfil de temperaturas
  - Otimização dos catalisadores de acordo com a temperatura de operação dos leitos
  - Composição dos gases
  - Queda de pressão
- Integração energética é o norte do projetista

# Desenhos de Reatores de amônia

Maravilhas da engenharia química

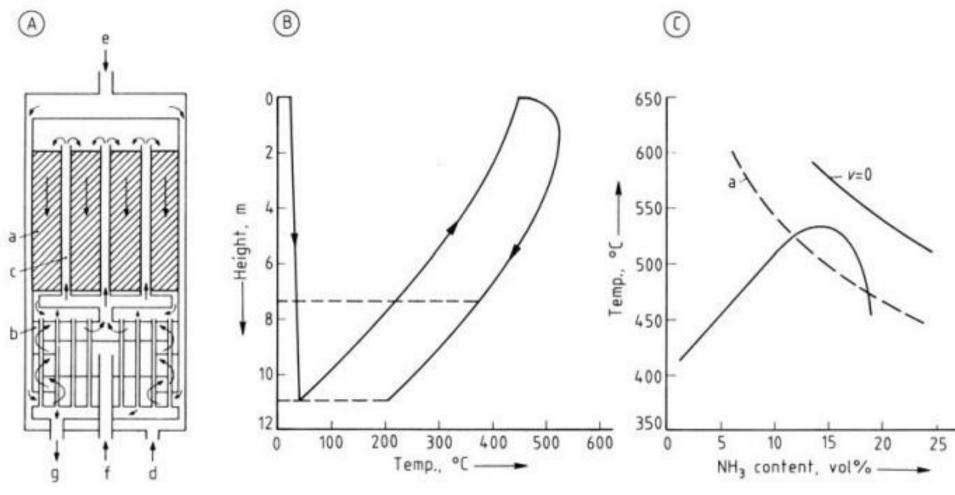
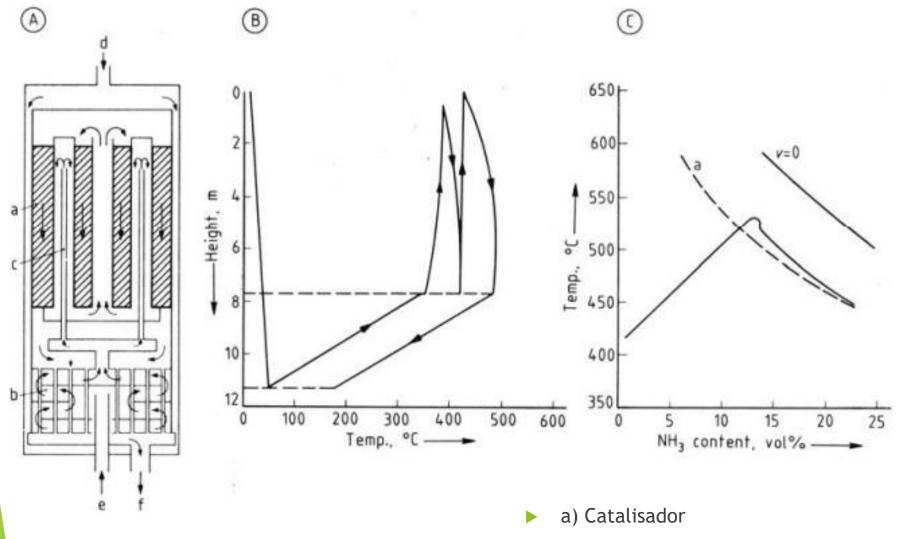


Figura 33:
Conversor
contracorrente
resfriado por
tubos - Tennessee
Valley Authority [2]

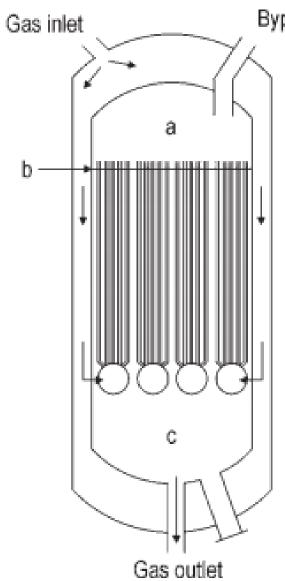
- ▶ a) Catalisador
- b) Trocador de calor
- c) tubos de resfriamento
- d) Entrada principal de gás
- e) Entrada de gás da jaqueta externa de resfriamento
- ▶ f) Entrada de gás de controle de temperatura
- b g) saída do gás

- A) Layout do conversor
- B) Perfil de temperatura através do conversor
- C) Concentração de amônia versus temperatura



- A) Layout do conversor
- ▶ B) Perfil de temperatura através do conversor
- C) Concentração de amônia versus temperatura
- b) Trocador de calor
- c) Tubos de resfriamento
- d) Entrada principal de gás
- e) Entrada de gás de controle de temperatura
- f) saída do gás

Figura 34:
Conversor
resfriado por
fluxo cocorrente
[2]



Bypass gas inlet

Tube cooled bed

Adiabatic bed

- Figura 35: Conversor ICI resfriado por tubo -[4]
- a) topo do leito catalítico
- b) tubos de resfriamento
- c) catalisador

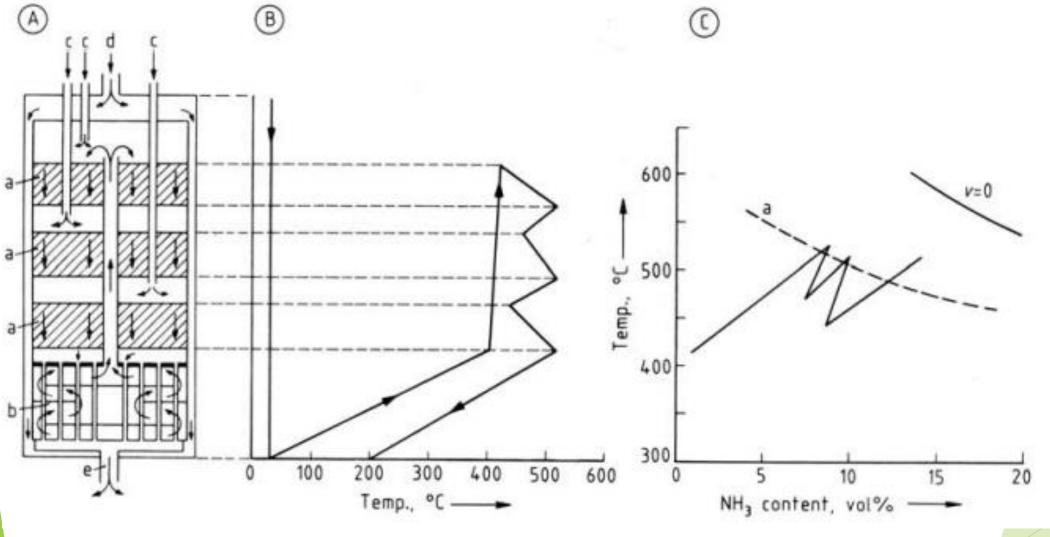
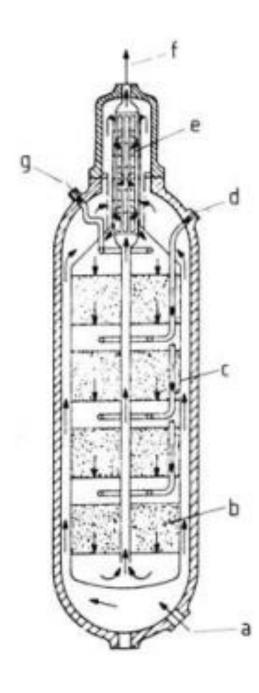


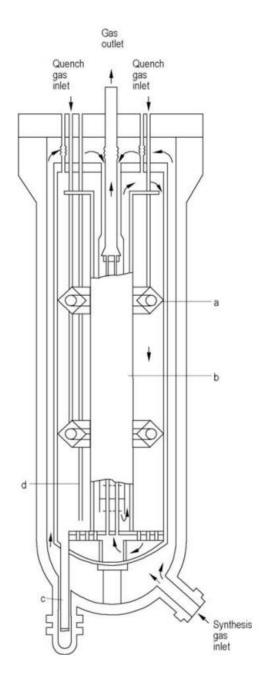
Figura 38:
Conversor
multileito com
resfriamento por
têmpera - [4]

- A) Layout do conversor
- ▶ B) Perfil de temperatura através do conversor
- C) Concentração de amônia versus temperatura

- a) Catalisador
- b) Trocador de calor
- c) Entrada dos gases de têmpera
- d) Entrada principal de gás
- e) saída do gás



- Fig 38: Conversor kellog com 4 leitos verticais e resfriamento por têmpera [4]
  - a) Entrada de gás
  - b) Catalisador
  - c) Cesta
  - d) Têmpera
  - e) Intertrocador
  - f) saída do gás
  - g) Bypass



- Fig 39: Conversor ICI lozenge [2]
- a) distribuidores de gás de têmpera
- b) trocadores de calor
- c) bocal de descarga de catalisador
- d) tubo para termopares

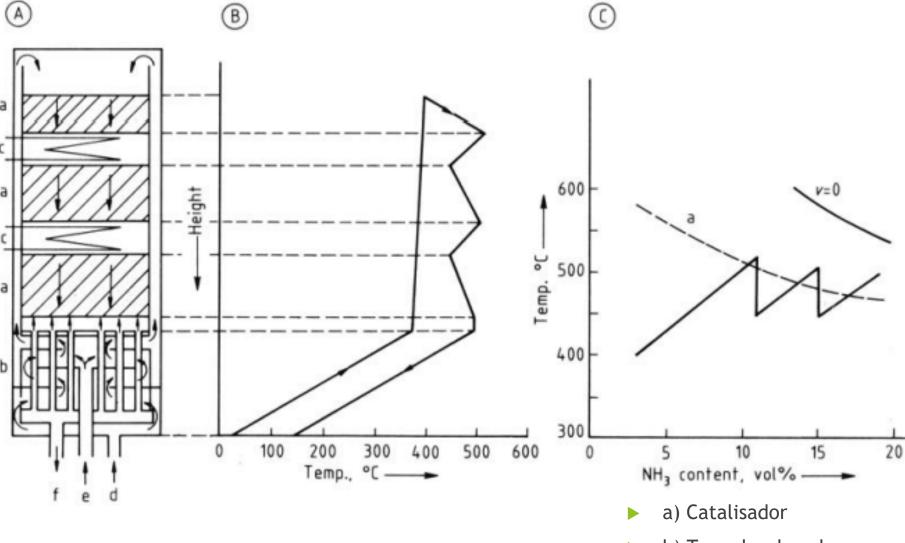


Figura 40: Conversor multileito com resfriamento indireto - [4]

- A) Layout do conversor
- ▶ B) Perfil de temperatura através do conversor
- C) Concentração de amônia versus temperatura

- b) Trocador de calor
- c) seção de resfriamento
- d) Entrada principal de gás
- ▶ e) Gás de controle de temperatura
- f) saída do gás

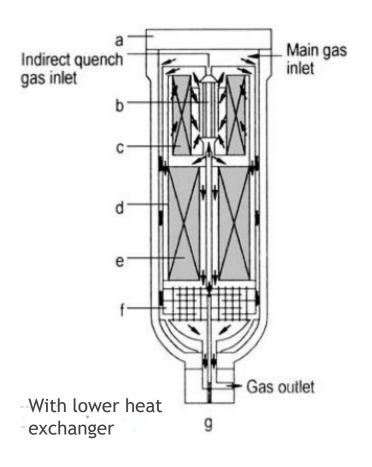
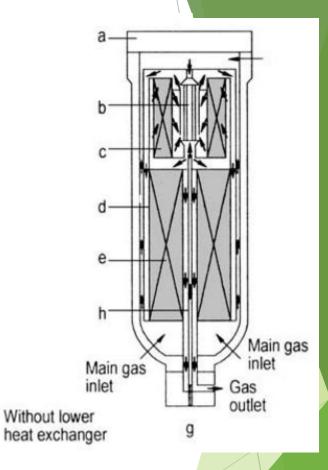
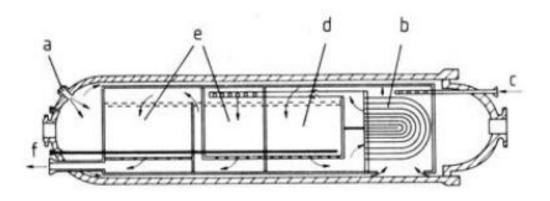


Figura 41: Conversor Topsoe Série 200 - [4]

- a) Casco de pressão
- b) Trocador de calor interleito
- c) 1º leito catalítico
- d) Anel ao redor do leito catalítico
- ▶ e) 2º leito catalítico
- ▶ f) Trocador de calor inferior
- ▶ g) By-pass frio
- ▶ h) tubo do by-pass frio





- ► Figura 42: Conversor horizontal Kellog interresfriado [4]
- a) Entrada de gás
- b) Trocador de calor interleito
- c) by-pass
- d) Leito 1
- e) Leito 2
- f) saída

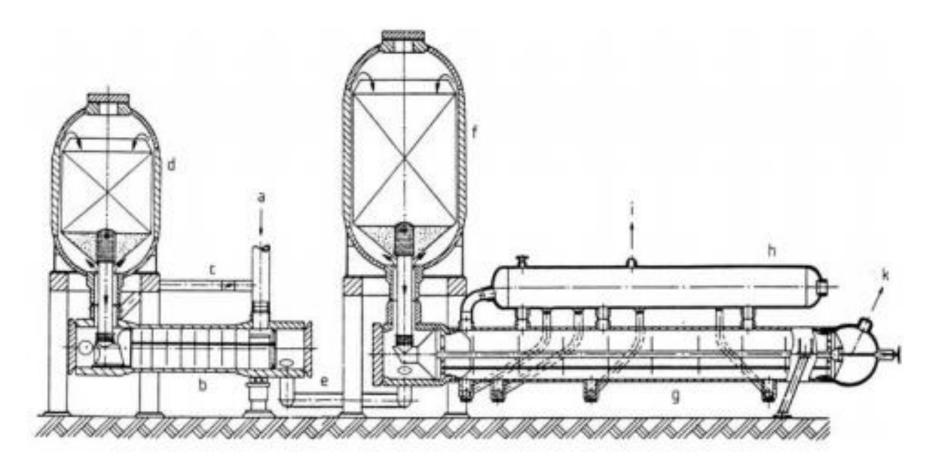
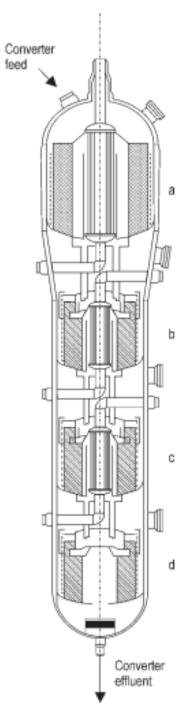


Figura 43:
Conversores
CF Braun com
trocador de calor
interleito e
caldeira de gás de
saída - [4]

- ▶ a) Entrada do gás
- b) Alimentação trocador do primeiro leito.
- > c) By-pass de controle de temperatura
- ▶ d) 1° leito
- ▶ e) Linha para o 2º leito
- f) 2° leito

- g) Caldeira de aproveitamento de calor (Borsig)
- h) Vaso de vapor
- i) Saída de vapor
- k) Saída de gás



- Figura 44: Conversor KAAP de quatro leitos [4]
- a) Leito 1: Catalisador de magnetita
- b) Leito 2: Catalisador KAAP
- c) Leito 3: Catalisador KAAP
- d) Leito 4: Catalisador KAAP

# Residuos

Tabela 1: Emissões de plantas de amônia – [3]

Tipo de Emissão	Componente	Plantas antigas (kg/t NH <sub>3</sub> )	Plantas novas (kg/t NH <sub>3</sub> )
Emissão na água	NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub>	0.1	0.1
Emissão atmosférica	$NO_x$	0.9	0.45
Catalisador	-	< 0.2	< 0.2

A amônia produzida na forma líquida pode ser reaproveitada para produzir fertilizantes de amônio

# Fluxogramas de rotas tecnológicas

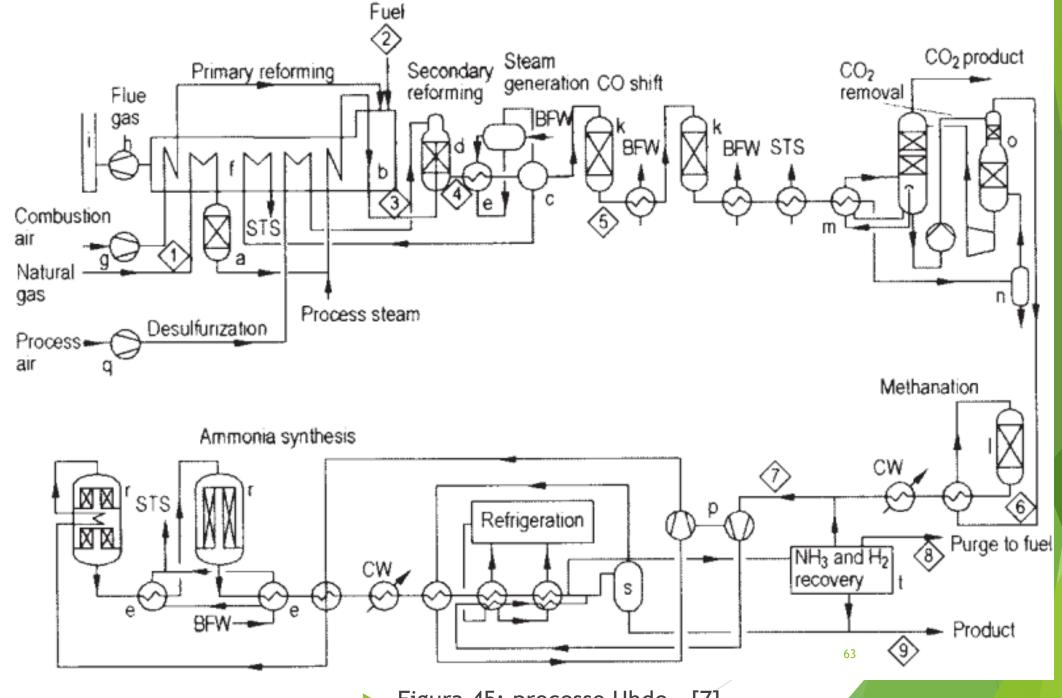
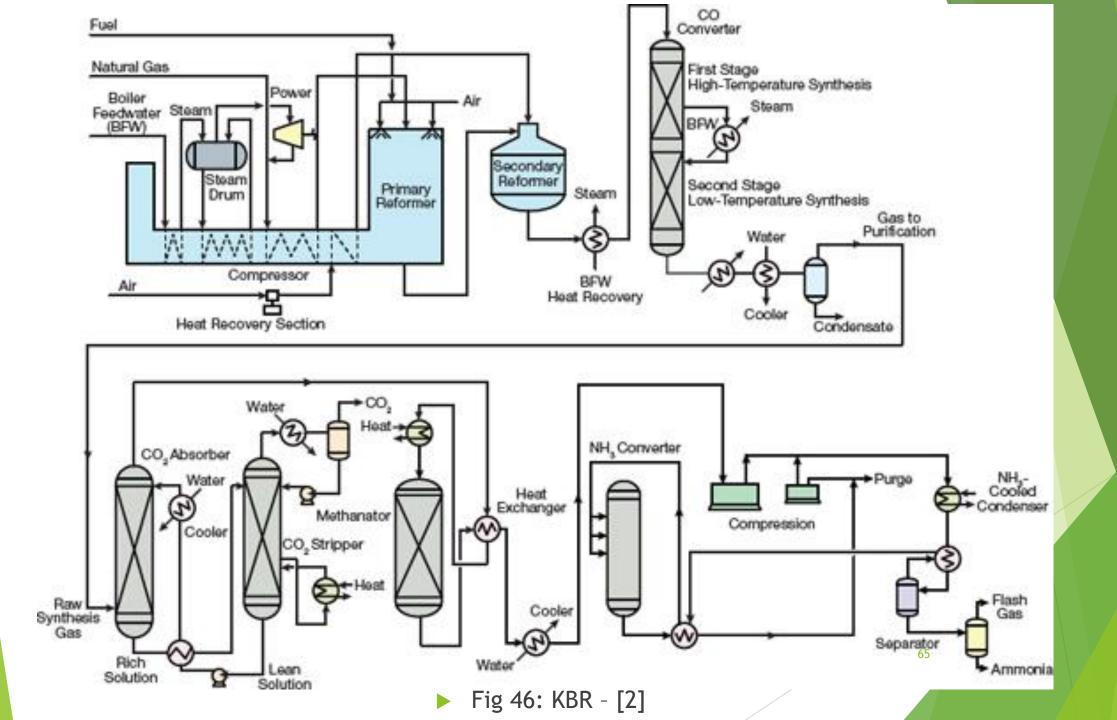


Figura 45: processo Uhde - [7]

## Legenda processo Uhde

- a) remoção de enxofre
- b) reformador primário
- c) superaquecedor de vapor
- d) reformador secundário
- e) caldeira de calor residual
- f) Seção de conversão
- g) Ventilador de remoção forçada
- h) Ventilador de remoção induzida
- i) Chaminé
- k) Conversores de Alta e Baixa temperaturas

- ▶ l) Metanadores
- m) Caldeira de solvente de remoção de CO2
- n) Separador de condensado de processo
- o) Absorção de CO2
- p) Compressor de gás de sínt<mark>ese</mark>
- q) compressor de ar de processo
- r) conversor de amônia
- s) Separador de amônia de alta pressão
- t) Recuperação de amônia e hidrogênio da purga e gás de flash



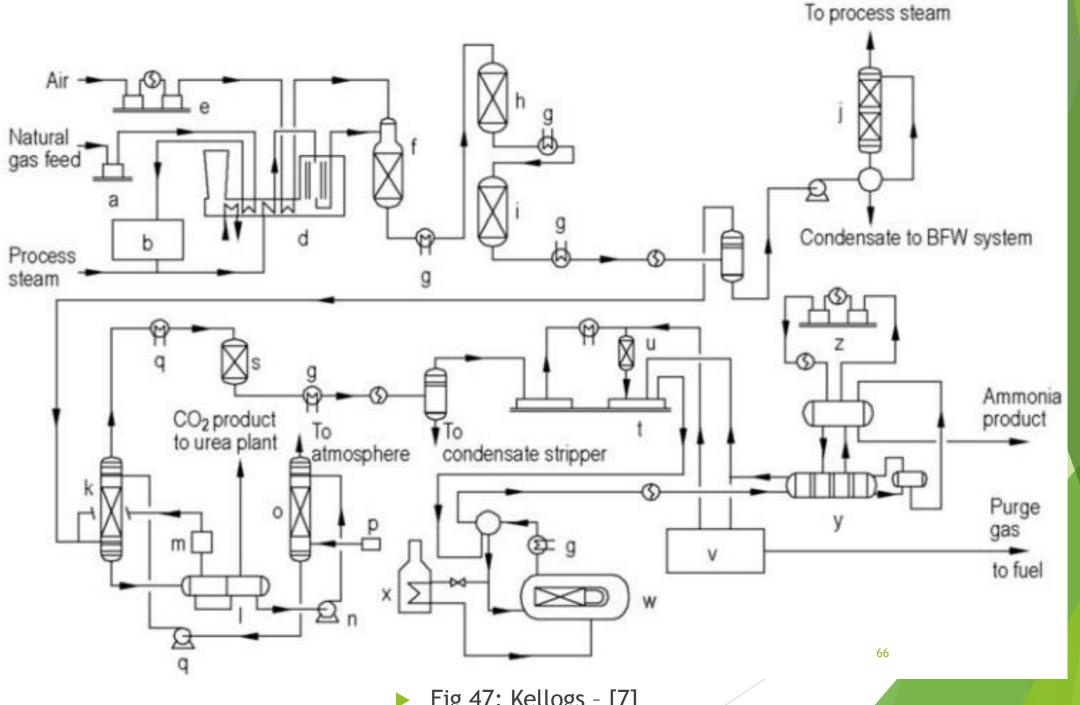


Fig 47: Kellogs - [7]

## Legenda processo Kellogg

- a) compressor de gás de alimentação
- b) remoção de enxofre
- d) reformador primário
- e) compressor de ar
- f) reformador secundário
- g) recuperação de calor
- ▶ h) conversor WGS de alta temperatura
- i) conversor WGS de baixa temperatura
- j) stripper de condensado
- k) absorção de CO2
- l)tambor de flash de CO2

- m) compressor de reciclo
- n) bomba
- o) Stripper de gás
- p) soprador de ar do stripper
- q) bomba de CO2
- r) preaquecedor de metanação
- > s) metanador
- t) compressor de gás de síntese
- u) secador
- v) Recuperação de H2 do gás de purga
- w) conversor de amônia
- x) Aquecedor
- y) Trocador de refrigeração
- > z) compressor de refrigeração

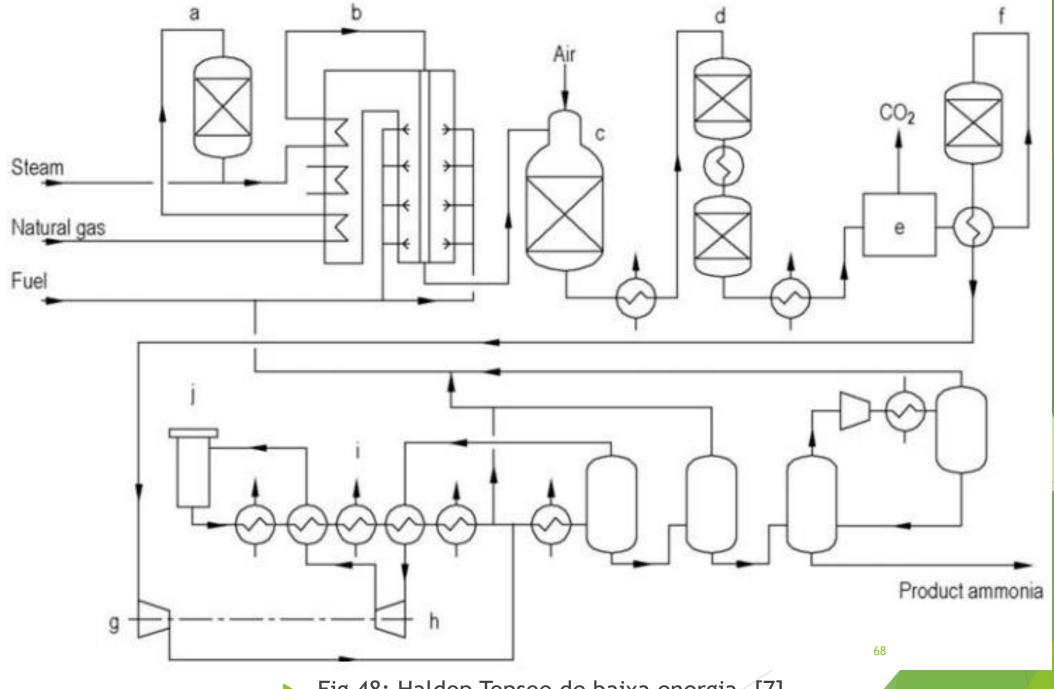


Fig 48: Haldop Topsoe de baixa energia- [7]

### Legenda processo Haldop-Topsoe baixa energia

- a) remoção de enxofre
- b) reformador primário
- c) reformador secundário
- d) conversor WGS
- e) remoção de CO2
- ▶ f) metanador
- g) compressor principal
- h) compressor de reciclo
- i) recuperação de calor
- j) conversor

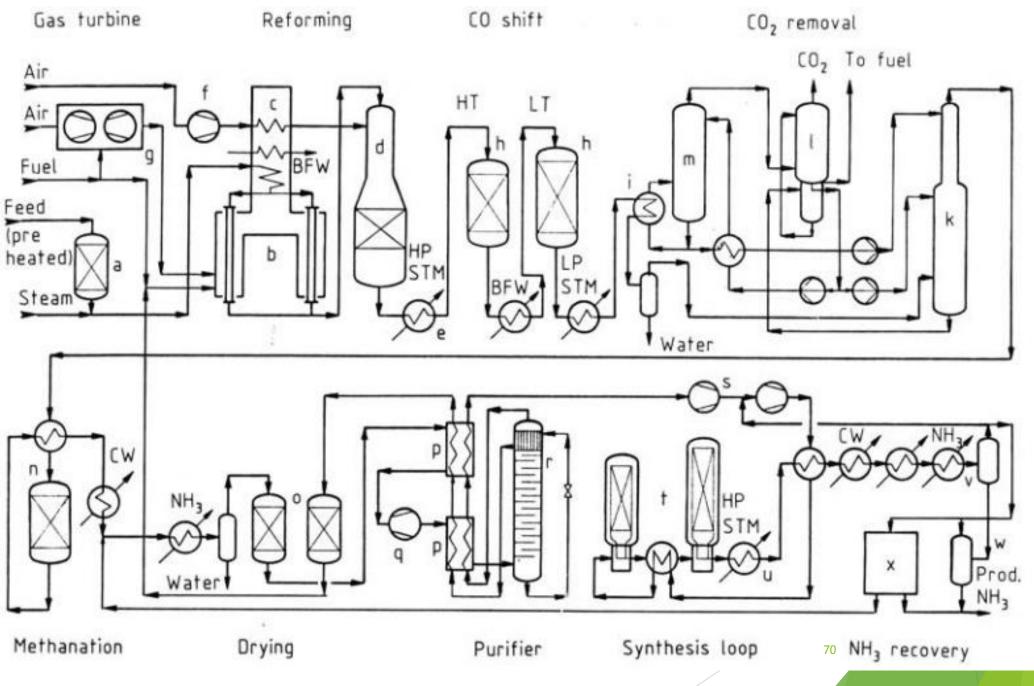


Fig 49: Braun - [7]

### Legenda processo C.F Braun

- a) remoção de enxofre
- b) reformador primário
- c) seção de conversão
- d) reformador secundário
- e) caldeira de gás residual
- ▶ f) compressor de ar de processo
- g) turbina a gás
- h) conversor WGS de alta e baixa temperatura
- i) caldeira de remoção de CO2 do solvente
- k) absorvedor de CO2
- l) dessorvedor de CO2
- m) stripper de Co2

- n) metanador
- o) secador
- p) trocador de calor de purificação
- q) turbina de expansão
- r) coluna de purificação
- > s) compressor de gás de síntese
- t) conversor de síntese
- u) caldeira de gás residual
- v) separador de amônia de alta pressão
- w) vaso de repouso de amônia
- x) recuperação de amônia da purga

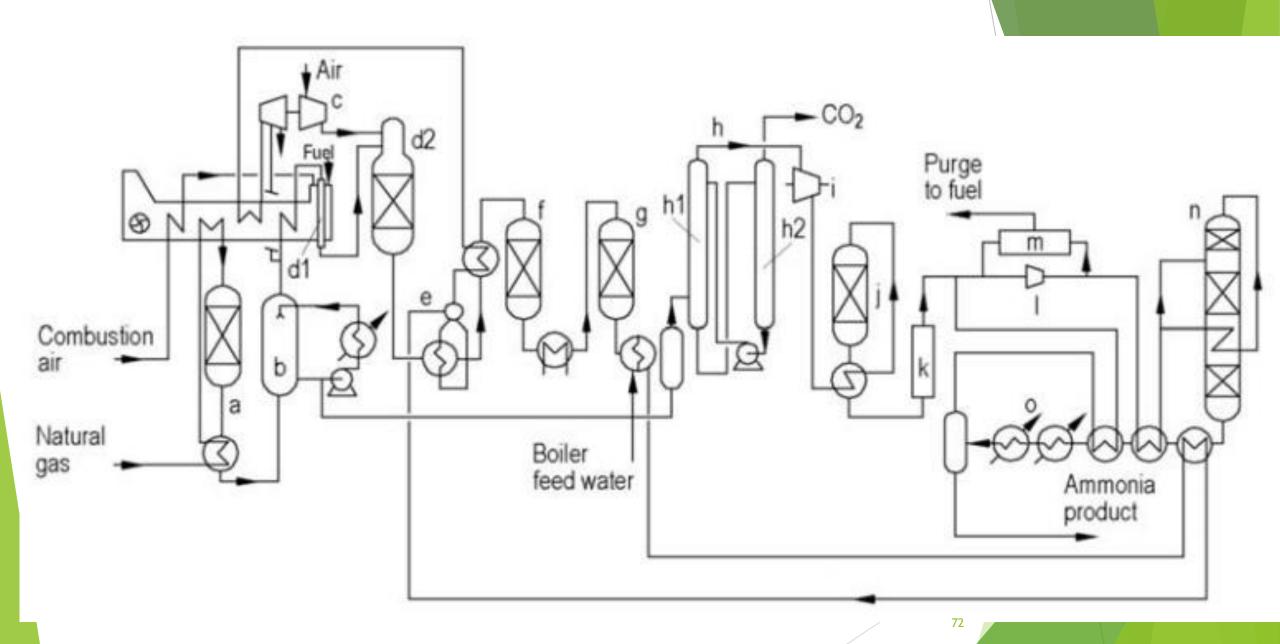


Fig 50: ICI AMV - [7]

## Legenda processo ICI AMV

- a) remoção de enxofre
- b) saturação de gás natural
- c) compressor de ar de processo
- d1) reformador primário
- d2) reformador secundário
- e) caldeira
- f) conversor WGS de alta temperatura
- g) conversor WGS de baixa temperatura
- h) remoção de CO2 selexol

- ▶ h1) Absorvedor de CO2
- ▶ h2) regenerador
- i) compressor de estágio único
- j) metanação
- k) resfriamento e secagem
- ▶ l) circulador
- m) recuperação de H2
- n) conversor de amôniabomba
- o) sistema de refrigeração

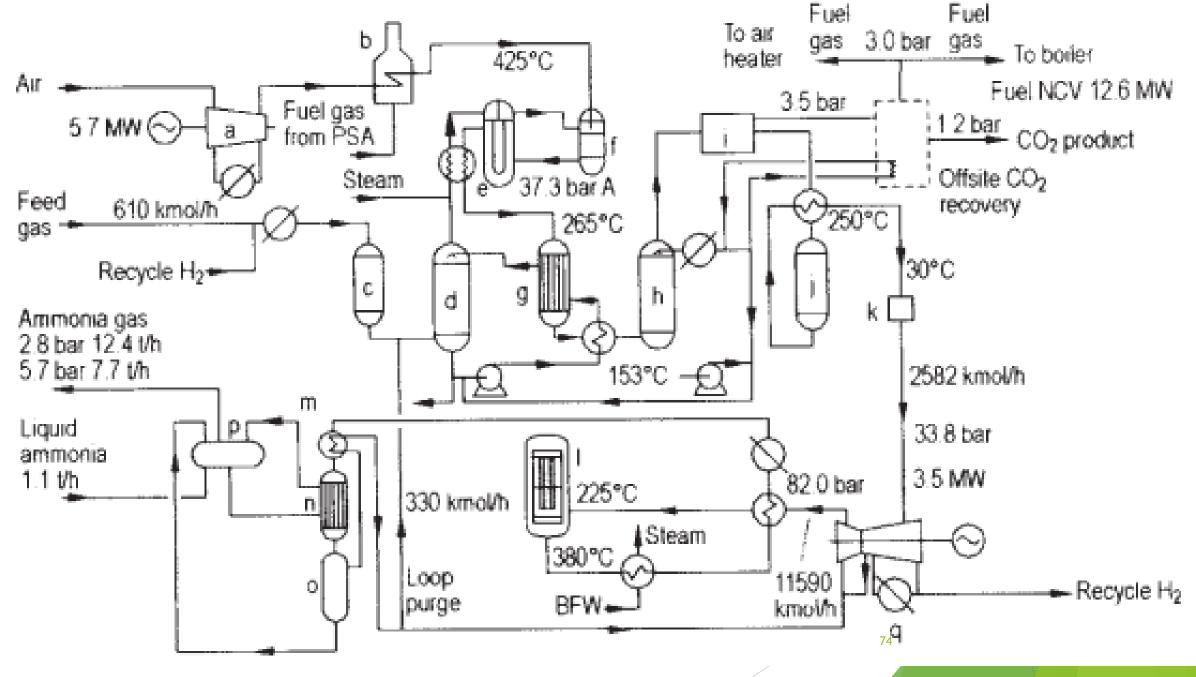


Fig 51: ICI LCA - [7]

## Legenda processo ICI LCA

- a) compressor de ar de processo
- b) aquecedor inicial de ar
- c) hidrodessulfurização
- ▶ d) saturador
- e) GHR
- f) reformador secundário
- g) conversor WGS
- ▶ h) dessaturador

- i) Sistema de absorção por variação de pressão
- ▶ j) metanador
- k) secador de gás
- l) conversor de amônia
- m) refrigeração de flash de 2 estágios
- n) refrigerador
- o) vaso de coleta
- p) vaso de flash
- q) compressor de gás de síntese

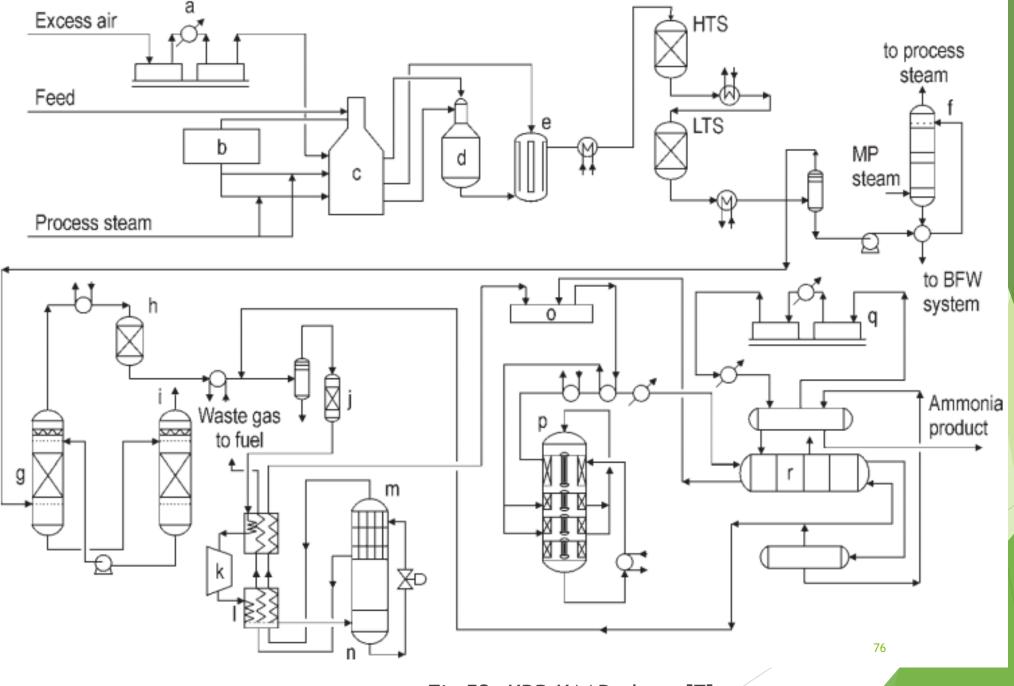


Fig 52: KBR KAAP plus - [7]

## Legenda processo KBR KAAP plus

- a) compressor de ar
- b) remoção de enxofre
- c) aquecedor de processo
- d) reformador autotérmico
- e) trocador de calor do reformador (KRES)
- f) stripper do condensado
- g) absorção de CO2
- h) metanador
- i) stripper de CO2

- ▶ j) secador
- k) expansor
- l) trocador de calor -alimentação/efluente
- m) condensador
- n) coluna de retificação
- o) compressor de gás de síntese
- p) conversor de amônia KAAP
- q) compressor de refrigeração
- r) trocador de calor de refrigeração