

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA  
FILHO” – UNESP  
INSTITUTO DE QUÍMICA – CAMPUS ARARAQUARA  
ENGENHARIA QUÍMICA

PROCESSOS DA INDÚSTRIA QUÍMICA  
INDÚSTRIA DO NITROGÊNIO:  
AMÔNIA E ÁCIDO NÍTRICO

FELIPE KREFT BATISTA

ARARAQUARA, 2021



## Sutexmário

1 – Introdução .....	4
1.1 – Revisão da Indústria da amônia .....	4
1.2 - Revisão da Indústria do ácido nítrico .....	7
2 - Aplicação do produto .....	9
2.1 – Aplicações da amônia .....	9
2.2 – Aplicações do ácido nítrico .....	9
3 – Matéria Prima .....	11
3.1 – Matéria prima da amônia.....	11
3.2 – Matéria prima do ácido nítrico .....	11
4 – Descrição do processo .....	12
4;1 – Amônia .....	12
4.2 – Ácido nítrico .....	18
5 - Fluxograma do processo e operações unitárias .....	26
5.1 – Amônia .....	26
5.1.1 – Fluxograma.....	26
5.1.2 – Operações Unitárias .....	31
5.2 – Ácido nítrico .....	61
5.2.1 – Fluxograma.....	61
5.2.2 – Operações Unitárias .....	67
6 – Resíduos.....	76
6.1 – Amônia .....	76
6.2 – Ácido nítrico .....	76
Bibliografia .....	80

## **1 – Introdução**

### **1.1– Revisão da Indústria da amônia**

Amônia é conhecida há mais de 200 anos. Joseph Priestley, um químico inglês, foi o primeiro a isolar a amônia logo em 1774, e sua composição foi aferida pelo químico francês Claude Louis Berthollet em 1785; Em 1898, Frank e Caro descobriram que nitrogênio poderia ser fixado por carbeto de cálcio para formar cianamida de cálcio que por sua vez poderia ser hidrolisado com água para formar amônia, essa ficou conhecida como a rota de produção de amônia por cianamida. (PATTABATHULA e RICHARDSON, 2016)

A primeira planta comercial de sucesso pela rota de cianamida foi construída na Itália em 1906, em 1909 a American Cyanamide Company construiu uma planta em Niagara Falls, EUA. Várias outras plantas foram construídas nos anos seguintes e, em 1915, a produção de amônia atingiu 440 milhões de toneladas por ano. (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013)

Como essa rota de produção demandava muita energia, outros cientistas começaram a pesquisar novos métodos de produção. Fritz Haber, Gabriel van Oordt, Robert le Rossignol, Kirchenbauer foram os responsáveis por fazer um processo químico que produzia amônia em quantidades economicamente viáveis. Em 1906, Habber et al. desenvolveu um processo para produzir amônia em quantidades comerciais. O processo permitia produzir amônia a 6% de concentração em um reator que era carregado com catalisador de Ósmio. Como apenas uma pequena fração era convertida em amônia, Habber desenvolveu o conceito de recirculação de correntes do processo. Devido a tecnologia da época, não existia ainda materiais resistentes o suficiente para aguentar as condições requeridas para o processo (PATTABATHULA e RICHARDSON, 2016) (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013)

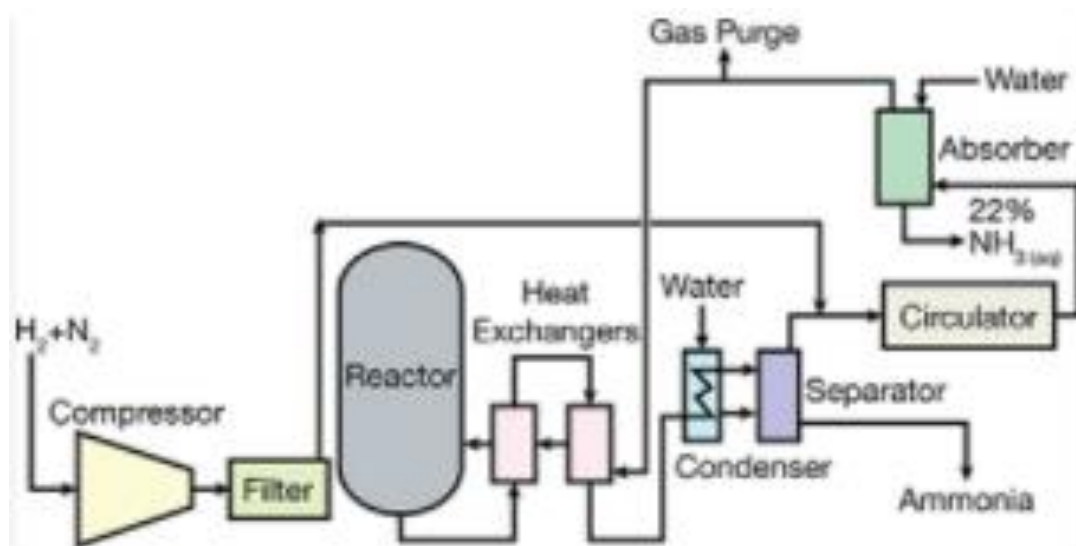
A BASF comprou sua patente e depois de muitos testes, Carl Bosch e Alvin Mittasch desenvolveram o famoso catalizador de ferro em 1910.

O próximo problema foi o desenvolvimento do equipamento, que era extremamente difícil. Aço comum não durava muito nas condições de altas temperatura e pressão ecessárias para o processo. Um reator de aço comum conseguia resistir apenas 80 horas antes de falhar. Esse problema foi resolvido

com o uso de aço carbono revestidos de aço doce, que não eram sujeitos à decarbonização (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013)

O design de um trocador de calor que trouxesse o gás à temperatura de reação e resfriasse o gás da saída e um método para levar o catalisador à temperatura da reação também foram grandes problemas do design da planta. Estes problema foram solucionados com o design de tubos robustos de contato externo. A primeira planta comercial baseada no processo Haber-Bosch, localizada no complexo industrial da BASF em Ludwigshafen, entrou em operação em 9 de setembro de 1913, com sua produção diária em 30 toneladas. (PATTABATHULA e RICHARDSON, 2016), (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013). A Figura 1 mostra um fluxograma simplificado dessa planta comercial

FIGURA 1: Fluxograma da primeira planta comercial de amônia



Fonte: (PATTABATHULA e RICHARDSON, 2016)

Uma segunda planta, construída em Leuna, começou o funcionamento em abril de 1917, com capacidade para produzir 36.000 toneladas de amônia por ano. Ao final da 1ª Guerra, ela foi expandida para produzir 240.000 toneladas por ano (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013).

Enquanto a BASF estava desenvolvendo o processo Haber-Bosch na Europa, o interesse na produção de amônia a partir dos seus elementos básicos também estava crescendo nos Estados Unidos. Companhias e organizações como a General Chemical Company e o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), começaram a pesquisa sobre produção de amônia a

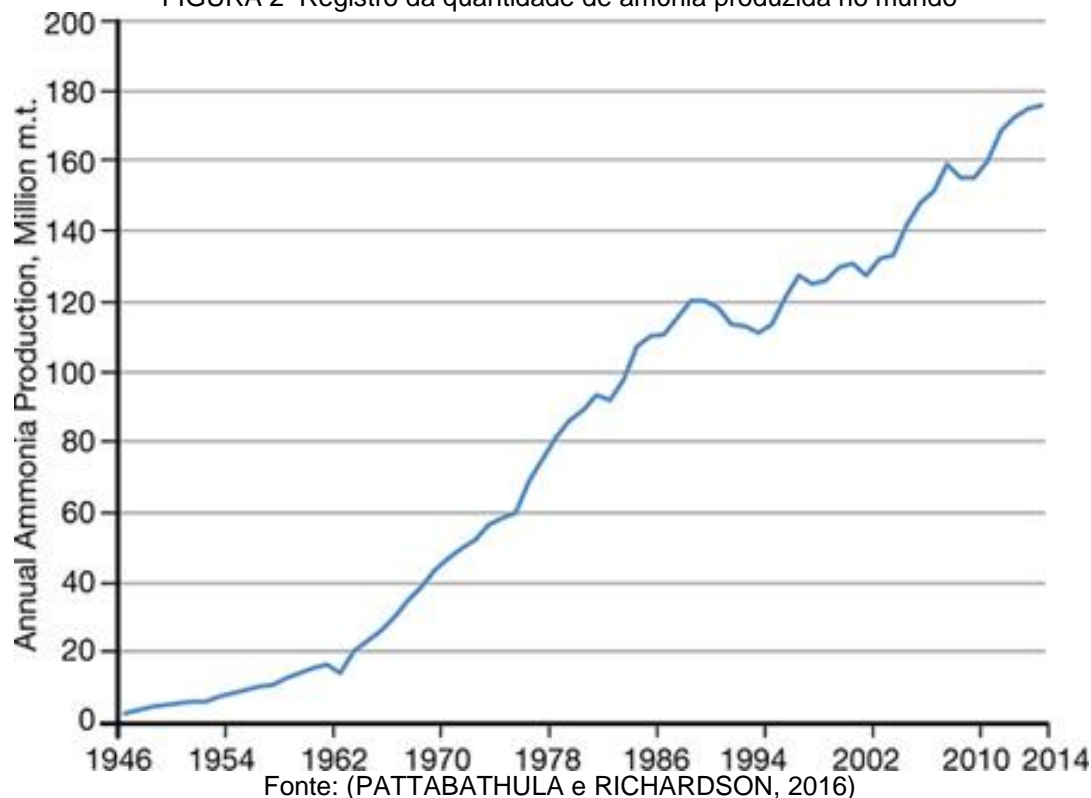
partir de hidrogênio e nitrogênio com um objetivo: não infringir patente da BASF (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013).

Durante os anos 1920', pesquisa e desenvolvimento continuaram pelos American Nitrogen Corporation e o Fixed Nitrogen Research Laboratory, e a tecnologia americana foi exportada para a Europa. A Nitrogen Engineering Corporation, NEC, foi comissionada por Kuhlmann na França para construir uma planta de amônia próximo a Paris em 1928. A partir daí, a NEC construiu plantas ao redor do mundo, incluindo a Rússia e a Ásia. A NEC foi comprada pela Chemical Construction Corporation, que construiu plantas ao redor do mundo até o fim da década de 1970. A BASF continuou o desenvolvimento do processo e também com expansões de plantas na Europa. Outras organizações, como a Casale, Fauser, Claude e Mont Cenis também entraram nesse ramo de design e construção de plantas de amônia, mas a planta deles diferenciava-se do processo Haber-Bosch em diferentes formas. Por exemplo, Casale construiu uma planta em Terni, Itália, durante 1920 com um loop de síntese operando a quase 775 bar, enquanto que o processo Haber-Bosch operava a 300 bar. Durante as décadas de 1930 a 1950, outras coisas foram aperfeiçoadas na nessa tecnologia, mas a seção de síntese permaneceu com a essência do seu design. A capacidade do reator aumentou mas poucas plantas tinham a capacidade maior do que 100 toneladas por dia (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013).

Com mudanças na tecnologia durante esse período, houve um grande aumento na capacidade produtiva, causados pela necessidade imposta da 2ª Guerra. Em 1932, haviam apenas 10 plantas nos Estados Unidos. Em 1940 mais dez foram construídas em um espaço relativamente curto de tempo, o que resultou numa capacidade maior do que o dobro da produzida em 1932. Por volta de 1945, algo em torno de 125 plantas estavam operacionais ao redor do mundo, com capacidade de 4,5 milhões de toneladas de amônia por ano. A produção aumentou em 4 vezes, de 900.000 toneladas de amônia em 1930 para 3.650.000 toneladas de amônia em 1950. Isso se compara a 4.000 toneladas por ano em 1914, 100.000 toneladas por ano em 1920 e 400.000 toneladas por ano em 1925. (PATTABATHULA e WILLIAMS, 2013)

A Figura 2 mostra um registro da produção mundial de amônia desde 1946 até 2014, onde é possível observar o aumento vertiginoso desse produto.

FIGURA 2 Registro da quantidade de amônia produzida no mundo



## 1.2 - Revisão da Indústria do ácido nítrico

A maior parte da produção de ácido nítrico é destinada para uso de fertilizantes na agricultura, tanto na forma de nitrato de amônio quanto nos vários processos de nitrofosfatos. Inicialmente, a produção de ácido nítrico se dava pela reação do ácido nítrico com salitre do chile, contudo, como as reservas de salitre estavam se esgotando, outros métodos eram pesquisados. Em 1895, Rayleigh conseguiu produzir o ácido através de um método em que utilizou arco elétrico, contudo, era viável apenas em lugares com energia elétrica barata, como na Escandinávia. O processo Winsconsin foi proposto e utilizava uma fornalha regenerativa que operava a 2000°C, com formação de 2% de ácido nítrico, mas esse processo é inviável (DRAKE, 1963).

O processo moderno de produção comercial é baseado na oxidação catalítica de amônia sobre um catalisador de platina. As bases do processo moderno podem ser traçadas de volta a 1838, quando Kuhlmann registrou uma patente que discorria sobre a produção de ácido nítrico através da passagem de oxigênio e nitrogênio por platina aquecida. Ao final do século XIX, Ostwald havia iniciado experimentos sobre diversos tipos de platina para obter informações

quantitativas sobre condições operacionais e rendimentos. Em 1902, Ostwald registrou uma patente (OSTWALD, 1902) em que descrevia o processo de produção de ácido nítrico. Esse método foi desenvolvido e ampliado na Alemanha antes da 1ª Guerra, graças ao desenvolvimento concomitante do processo de produção de amônia. (DRAKE, 1963)

Plantas também foram construídas nos EUA e Inglaterra, e inicialmente, essas plantas eram feitas de material cerâmico e possuíam restrição quanto à pressão de operação, operando apenas na pressão ambiente. Com o desenvolvimento e aprimoramento de aço inox dos anos 1920, pressões elevadas foram possíveis de serem alcançadas. A DuPont desenhou um processo de 8 atmosferas e a empresa italiana Fauser desenhou um processo que opera a 5 atmosferas. (DRAKE, 1963).

Nos anos subsequentes, as conversões das plantas foram melhorando e as capacidades de produção aumentando. A atenção se voltou para recuperação energética dos processos. Inicialmente, isso era apenas um leve aborrecimento nas plantas iniciais, contudo, conforme as plantas aumentavam de capacidade e os equipamentos requeriam mais potência, a recuperação energética passou a ser algo importante. No contexto europeu, devido ao maior custo energético, o incentivo para recuperação energética era maior e o desenvolvimento de técnicas de recuperação energética era mais elaborado, com a produção de vapor com o uso do gás de saída. O desenvolvimento de compressores centrífugos melhoraram a performance de recuperação energética e permitiram o desenho de plantas que geram tanta energia quanto elas consomem (DRAKE, 1963).

Atualmente, uma ampla gama de processos foram desenvolvidos e que são categorizados pela sua pressão de operação, com a exceção de plantas de baixa pressão que tornaram-se obsoletas. (DRAKE, 1963)



## **2 - Aplicação do produto**

A aplicação majoritária desses dois produtos está majoritariamente voltada para a indústria de fertilizantes agrícolas, que representam a base de sustentação da sociedade moderna.

### **2.1 – Aplicações da amônia**

O principal uso da amônia é na produção de fertilizantes. No ano de 2019, nos EUA, 88% de toda a amônia produzida foi destinada à produção de fertilizantes (UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY, 2021), e no ano de 2003, 83% de toda produção mundial foi destinada a produção de fertilizantes. (APPL, 2012a).

Outro uso importante da amônia é na indústria de química orgânica e na produção de ácido nítrico, que podem ser usados na produção de plásticos e fibras, como poliamida, urea, formaldeído, resinas fenólicas, resinas baseadas em melaminas, poliuretanos, hidrazina, amina, amida, nitrilo e outros precursores para tintas e farmacêuticos. (APPL, 2012a)

A amônia possui um uso importante na área ambiental. Ela é utilizada na lavagem de gases ricos em enxofre (SO<sub>2</sub>) que estão presentes na queima de combustíveis fósseis e o sulfato de amônio resultante é vendido como fertilizante (APPL, 2012a).

Amônia também pode ser usada como solvente em certos processos, e também possui aplicação na nitretação de aços. Devido a problemas ambientais, CFCs foram abandonados e a amônia surgiu como substituto de gases refrigerantes, além de possuir qualidades como não ser corrosiva, ser robusta quanto a contaminantes, barata e de acesso fácil. Também é sugerido o uso da amônia como fonte de hidrogênio através da sua decomposição quando este é caro demais (APPL, 2012a)

### **2.2 – Aplicações do ácido nítrico**

Seu principal uso é como precursor de fertilizantes nitrogenados, com o principal deles sendo o nitrato de amônio, onde o ácido fraco (ca, 60%) é o mais próprio para esse processo. Seu uso também pode ser para digestão química de rochas fosfatadas, e a estimativa é de que 75 a 85% de todo o ácido nítrico produzido seja utilizado no setor de fertilizantes (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

A produção de explosivos utiliza o ácido nítrico como agente nitrante e ele é um precursor muito importante na indústria orgânica na produção de nitroalcanos e nitroarmáticos, além de ser usado na produção de ácido adípico

O ácido também é usado como agente de nitração em diversas reações orgânicas, além de ser consumido na indústria metalúrgica para processos de produção de aço inoxidável (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

### **3 – Matéria Prima**

#### **3.1 – Matéria prima da amônia**

A produção de amônia depende de nitrogênio, que é obtido através do ar atmosférico e de hidrogênio, que é produzido localmente através do processo denominado reforma a vapor. A reforma a vapor comumente é realizada com a conversão de metano, principal componente de gás natural, e vapor de água a hidrogênio e dióxido de carbono, o que faz do gás natural a principal fonte de matéria-prima para produzir amônia. (ANDREW, 1995)

O uso de outras fontes de carbono não é algo comum devido ao preço mais baixo do gás natural, além do que, a qualidade do material carbonáceo é importante porque impurezas como cloro e enxofre envenenam o catalisador (ANDREW, 1995).

#### **3.2 – Matéria prima do ácido nítrico**

A produção de ácido nítrico ocorre através da oxidação catalítica de amônia, e é utilizado oxigênio proveniente do ar atmosférico e amônia, proveniente de uma planta, o que torna comum encontrar uma planta de produção de ácido nítrico no mesmo complexo industrial de uma planta de amônia (ANDREW, 1995) (APPL, 2012a).

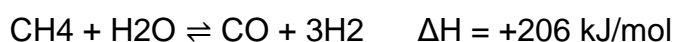
## 4 – Descrição do processo

### 4.1 – Amônia

O processo de produção de amônia a partir de metano e nitrogênio atmosférico é o processo usado atualmente e envolve três reações químicas que são limitadas por equilíbrios termodinâmicos, com o objetivo final de reduzir o nitrogênio da atmosfera a amônia (ANDREW, 1995).

A primeira reação é a reforma a vapor, *steam reform*, que produz hidrogênio e monóxido de carbono a partir do gás natural. A segunda reação é a mudança do vapor de água, *water-gas shift*, que ocorre em seguida à primeira reação e também produz mais hidrogênio a partir do monóxido de carbono produzido pela primeira reação. A terceira reação é a reação que produz amônia através da redução do nitrogênio com hidrogênio. (ANDREW, 1995). Essas reações ocorrem uma em sequência da outra.

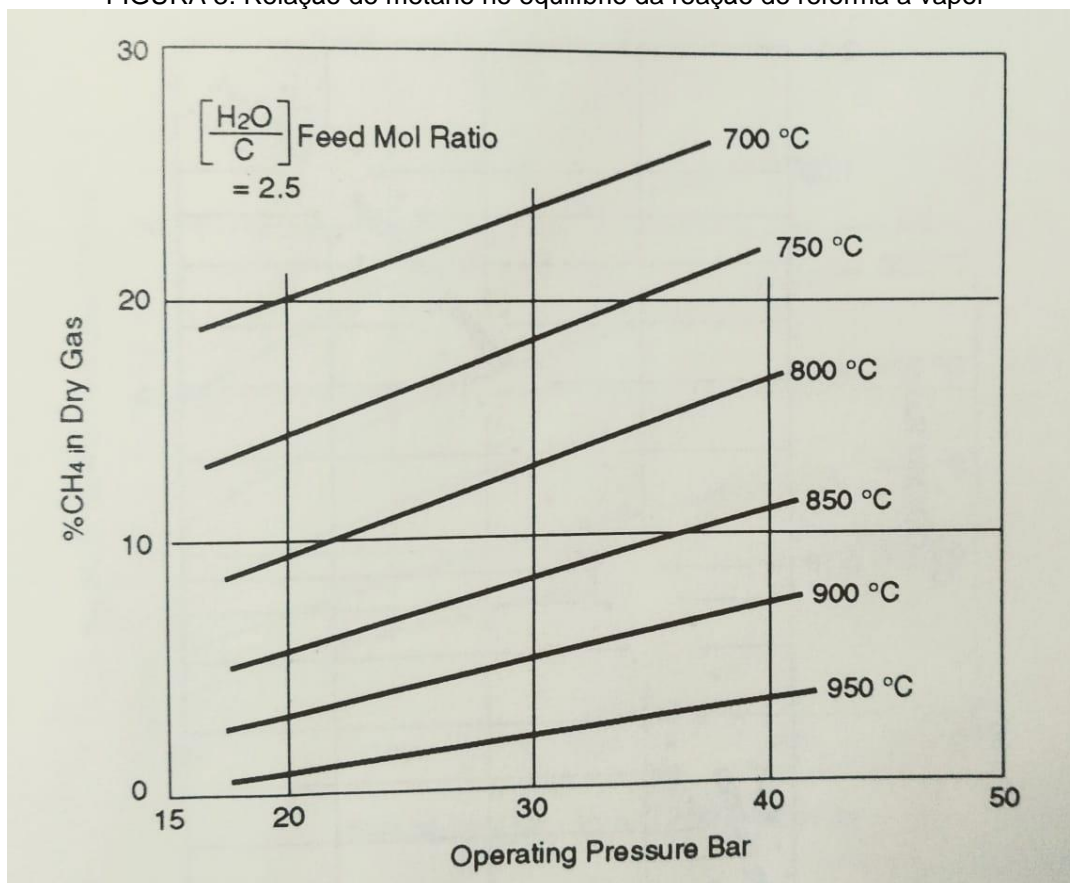
A reforma a vapor é uma reação química que envolve o equilíbrio termodinâmico entre metano e vapor de água para formar monóxido de carbono e hidrogênio e está descrita na equação abaixo (ANDREW, 1995)



Essa reação de equilíbrio é endotérmica. Pelo princípio de Le Chatelier, para deslocar o equilíbrio no sentido de produzir mais hidrogênio, o processo precisa fornecer calor e ocorrer a baixas pressões. conforme mostra a Figura 3.

A Figura 3 mostra como se comporta a concentração de metano nessa reação. No eixo Y está a % de metano com relação ao gás seco; no eixo X está a pressão de operação do sistema e as linhas são as isotermas em que se encontram os equilíbrios. Observa-se o princípio de Le Chatelier em ação: Numa reação isotérmica, a concentração de metano diminui com a queda da pressão, o que indica que há conversão de hidrogênio, enquanto que, para uma mesma isobárica, o aumento da temperatura favorece a conversão de metano em hidrogênio. Essa reação costuma usar um catalisador de níquel em base cerâmica (ANDREW, 1995)

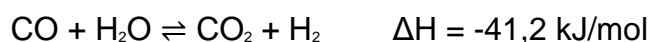
FIGURA 3: Relação de metano no equilíbrio da reação de reforma a vapor



FONTE: (ANDREW, 1995)

Com os avanços na formulação de novos catalizadores foi possível a operação com alimentação apresentando razões molares entre vapor e metano iguais a 2,5. Isso é importante no aspecto energético porque a produção de vapor de água é cara. Valores de razão de alimentação abaixo disso são inadequados porque a velocidade de desidrogenação do metano acaba sendo inferior a velocidade com que carbono acaba se acumulando no catalizador, o que causa a desativação deste (ANDREW, 1995).

A segunda reação é a mudança do vapor de água, que é a conversão de monóxido de carbono em hidrogênio com o uso de vapor de água. Como a reforma a vapor produz monóxido de carbono e não consome todo o vapor de água presente, essa mistura possui a composição para a próxima reação,. Essa reação apresenta um equilíbrio termodinâmico, é exotérmica e sua estequiometria está descrita abaixo (APPL, 2012b).



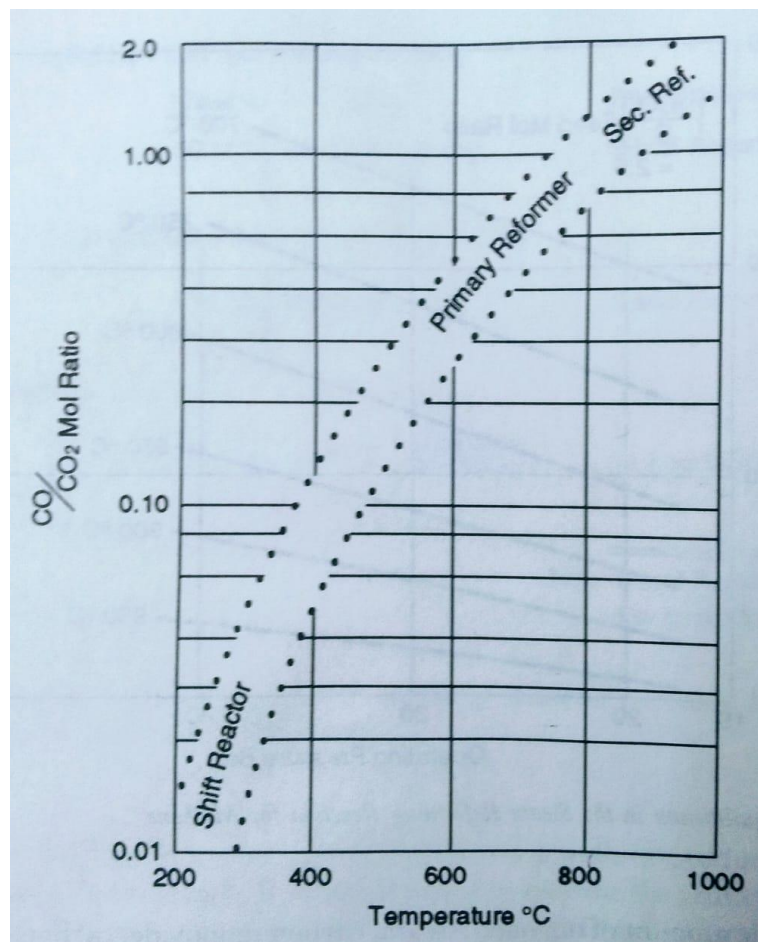
Como essa reação apresenta mesmas quantidades molares entre produtos e reagentes, o princípio de Le Chatelier para pressões não se aplica, portanto essa reação é independente de pressão e a temperatura passa a ser o meio de controle dela. Isso é vantajoso porque a água presente na forma de vapor não estaria em relação estequiométrica com o monóxido de carbono e o hidrogênio que já havia sido produzido na reação anterior não interfere com esta reação (ANDREW, 1995).

Para que essa segunda reação ocorra e produza mais hidrogênio ela precisa ocorrer a baixas temperaturas e para isso a mistura gasosa que sai do reformador precisa ser resfriada para temperaturas próximas a 250°C e então ser passada por um leito catalítico com alta seletividade capaz de promover a reação de mudança de vapor de água e não a reação reversa de reforma a vapor, que nessa situação termodinâmica favoreceria a produção de metano, um processo conhecido como metanação. Para esse processo, um catalizador de cobre é utilizado (ANDREW, 1995) (APPL, 2012b)

A Figura 4 mostra como se comporta a razão molar de monóxido de carbono por dióxido de carbono. No eixo y está a relação entre monóxido de carbono e dióxido de carbono e no eixo x está a temperatura. No meio da figura estão as regiões de operação dos reatores de reforma de vapor e do reator de mudança de vapor de água. É possível comparar as zonas de temperaturas e as razões entre monóxido e dióxido em que ocorrem as duas reações. Quanto menor a quantidade de monóxido de carbono, maior a extensão da reação.

A necessidade do uso de dois reatores diferentes se faz devido ao princípio de Le Chatelier. A primeira reação é endotérmica, dependente de pressões, possui um limite na sua conversão e gera monóxido de carbono, que apesar de ser agente redutor, ele é produto dessa reação. A segunda reação é exotérmica, não depende da temperatura, e usa o monóxido de carbono como reagente para reduzir água a dióxido de carbono e hidrogênio.

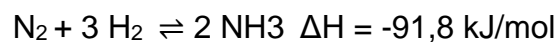
FIGURA 4: Razão molar CO/CO<sub>2</sub> versus temperatura nos reformadores e no reator WGS



FONTE: (ANDREW, 1995)

Após as reações de reforma e mudança, o gás consiste idealmente de dióxido de carbono, vapor de água e o restante é hidrogênio e nitrogênio. A água pode ser removida através de condensação e o dióxido de carbono pode ser removido por uma lavagem com solvente e então os gases restantes, nitrogênio e hidrogênio, podem ser enviados para a síntese da amônia. (ANDREW, 1995)

A terceira reação é a síntese de amônia, que é um equilíbrio termodinâmico e a equação está apresentada abaixo. Essa reação é influenciada pela temperatura e pressão (ANDREW, 1995) (APPL, 2012b).

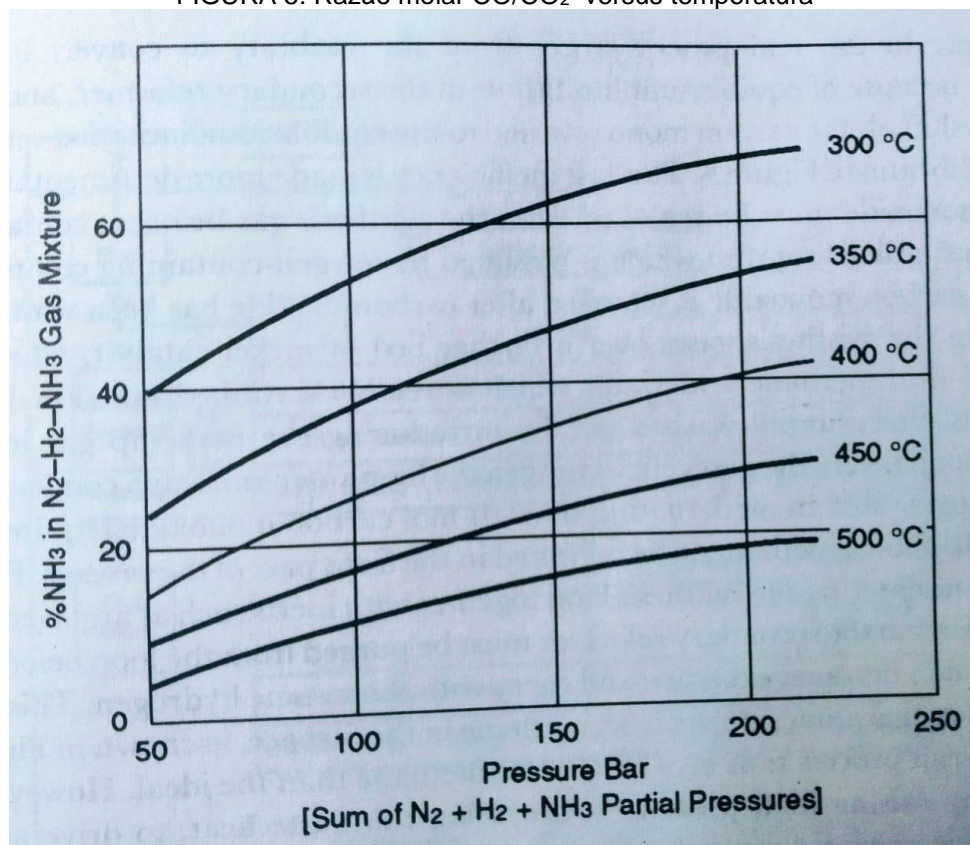


Segundo o princípio de Le Chatelier, pressões elevadas no sistema favorecem a produção de amônia e a remoção de calor produzido pela reação também favorece a produção de amônia..

A Figura 5 apresenta como se comporta o equilíbrio da reação de síntese da amônia em diferentes condições. O eixo Y mostra a porcentagem de amônia

na mistura global enquanto que o eixo X apresenta as pressões do sistema e as curvas são as isotermas. Nessa figura, observa-se que altas pressões deslocam o equilíbrio para produção de amônia enquanto que baixas temperaturas deslocam o equilíbrio para produção de amônia.

FIGURA 5: Razão molar CO/CO<sub>2</sub> versus temperatura



FONTE: (ANDREW, 1995) I

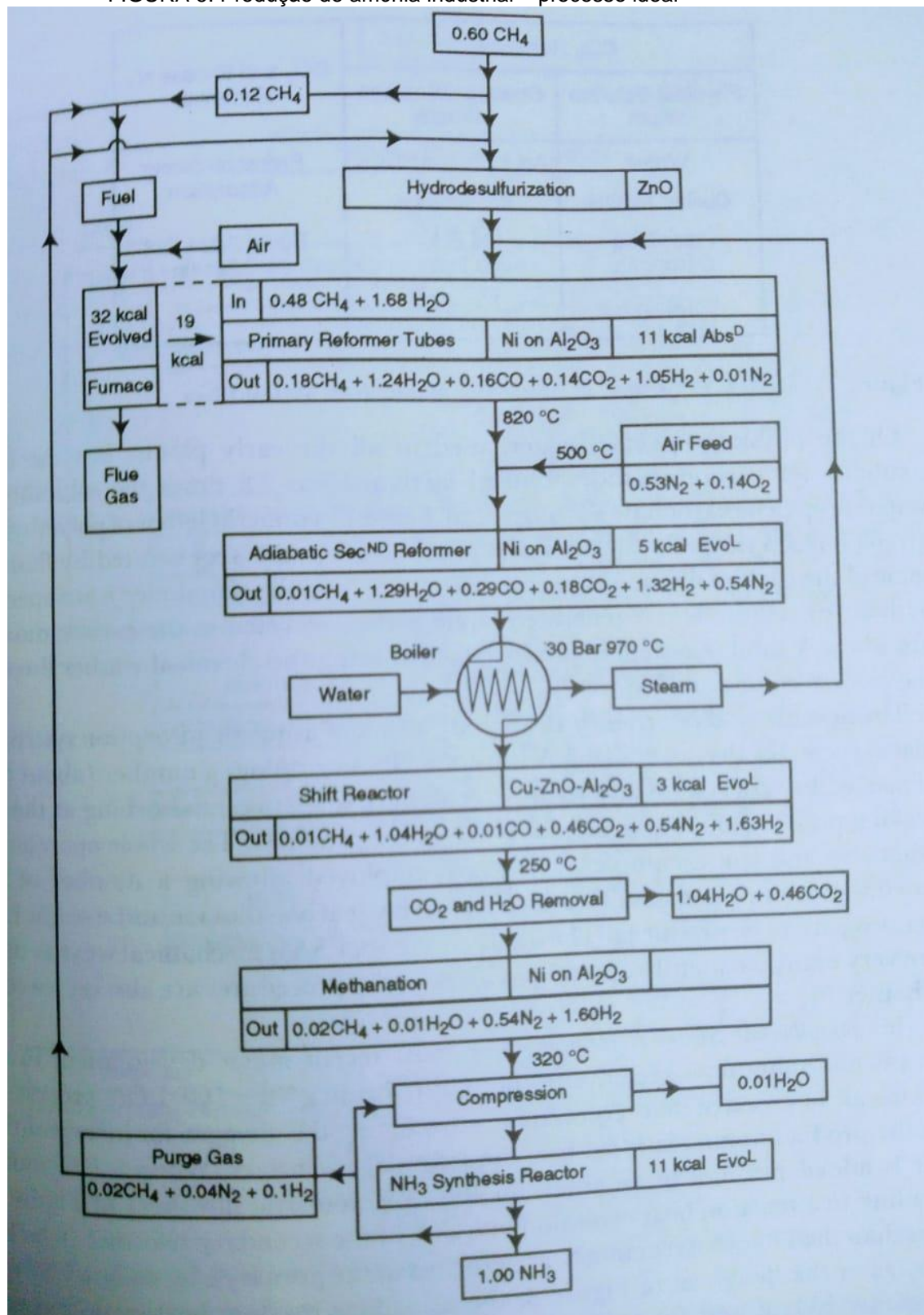
Devido à cinética do processo, a reação de produção de amônia precisa ser catalisada para que seja comercialmente viável. Historicamente, o processo utilizou ferro como catalisador, contudo, com o desenvolvimento nessa área, um novo catalisador a base de ruthênio passou a ser empregado, com atividade próxima de 45 vezes a do catalisador de ferro. Esse catalisador de ruthênio possibilitou que pressões mais baixas fossem utilizadas no reator, o que é um fator significativo na melhora do processo (ANDREW, 1995).

A temperatura de operação do reator é de 350 °C. Os principais catalisadores comercialmente utilizados são feitos de ferro ou ruthênio e a reação ocorre a 350 °C. Como a reação que ocorre é um equilíbrio, a conversão não é total então se faz necessário colocar um reciclo dos gases, onde a amônia é removida por condensação (ANDREW, 1995).



O processo de produção de amônia está resumido no fluxograma da Figura 6 abaixo

FIGURA 6: Produção de amônia industrial – processo ideal

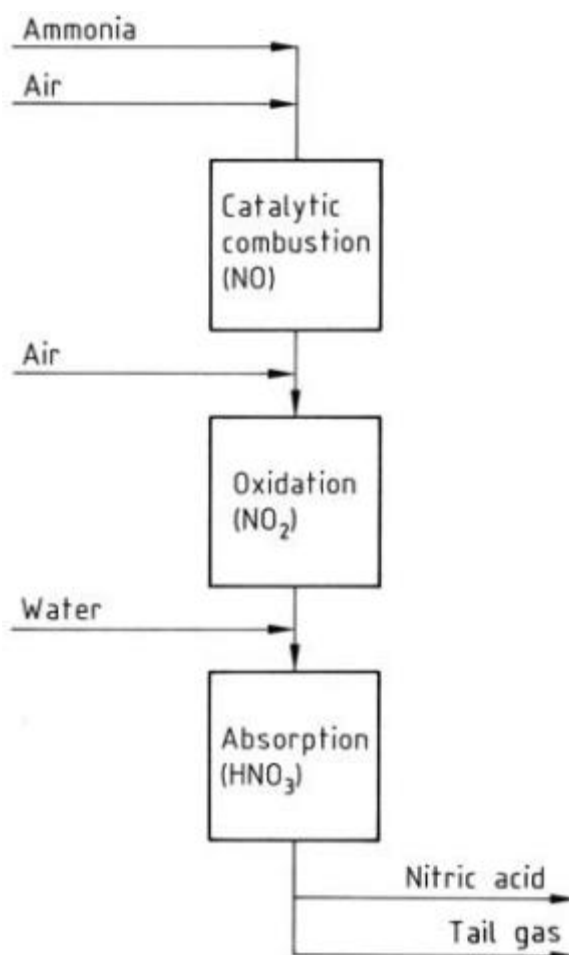


Fonte: (ANDREW, 1995)

## 4.2 – Ácido nítrico

A produção industrial de ácido nítrico ocorre (processo de Ostwald) através da oxidação catalítica da amônia, que leva o nitrogênio do seu estado máximo de redução (3 - ) para o seu estado máximo de oxidação ( 5 + ). Esse processo ocorre em três etapas: a primeira é uma oxidação catalítica que converte amônia em óxido nítrico; a segunda é a oxidação do óxido nítrico para dióxido de nitrogênio e a terceira reação é a absorção em água do dióxido de nitrogênio para formar o ácido nítrico e óxido nítrico (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). A Figura 7 abaixo mostra um fluxograma básico do processo de Ostwald

FIGURA 7: fluxograma básico do processo de Ostwald



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

O modo em que esses três processos são implementados é o que caracteriza os diferentes processos. Num processo de pressão única, a

combustão da amônia e absorção do NO<sub>x</sub> ocorrem numa mesma pressão (230 – 600 kPa). Processos modernos ocorrem com duas pressões, com a combustão ocorrendo entre 400 – 600kPa e a absorção ocorre a 900 – 1400kPa. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A primeira reação que ocorre é a oxidação catalítica da amônia, descrita na equação abaixo. Pode ser catalisada por diversos óxidos metálicos como cobalto e ferro, mas também pode ser catalisada por platina metálica (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

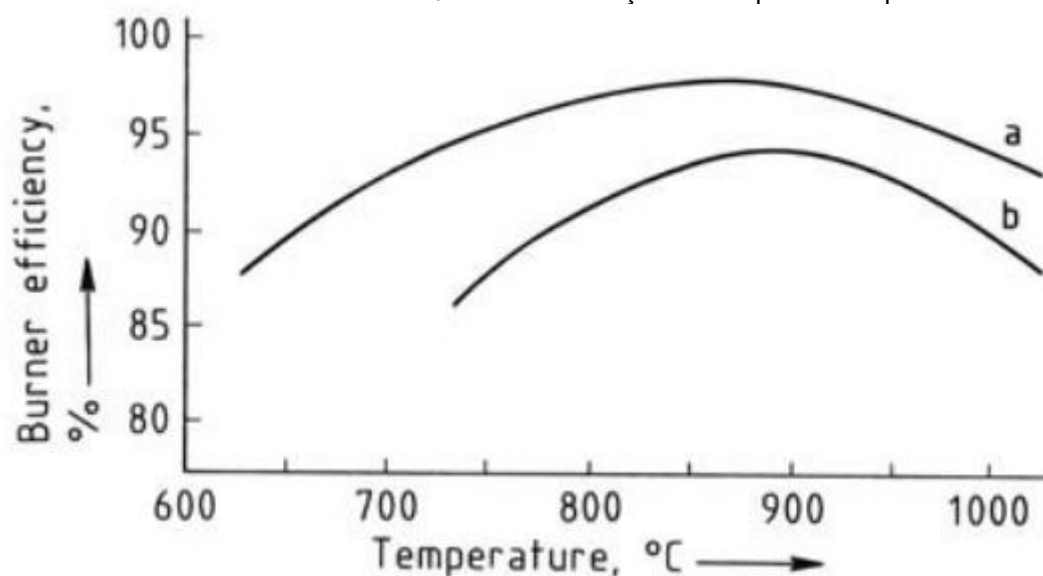


Para que essa reação ocorra, é preciso usar um catalisador adequado que pode apresentar seletividade entre 93% a 98% da alimentação de amônia, com o restante sendo convertido em monóxido de dinitrogênio e nitrogênio por outras reações. A chave para se obter uma boa seletividade da reação é o uso de altas temperaturas no reator de modo que a taxa da reação seja controlada pela difusividade no filme de gás que se forma ao redor do catalisador. Sob essas condições, com ar em excesso, a pressão parcial da amônia na superfície do catalisador é muito baixa e isso é um fator que influencia na seletividade da reação desejada (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

Diminuir a atividade do catalisador, seja por envenenamento ou por redução na temperatura resulta num aumento da pressão parcial de amônia na superfície do catalisador, o que por sua vez reduz a seletividade da reação desejada. Devido a sensibilidade elevada de catalisadores a base de óxidos ao envenenamento, esses materiais são trocados por catalisadores a base de platina, que podem operar a temperaturas elevadas onde o regime de transferência dominante é a difusão no filme de gás (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

A Figura 8 mostra a conversão da amônia em óxido nítrico com o uso de catalisador à base de platina com variação das temperaturas e das pressões, onde a linha marcada por 'a' refere-se a pressão de 1 bar enquanto que a linha 'b' refere-se a pressão de 4 bar. Observa-se que pressões reduzidas favorecem a conversão de amônia em óxido nítrico, o que está de acordo com o princípio de le Chatelier (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

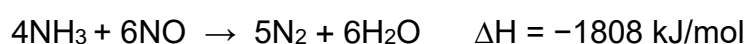
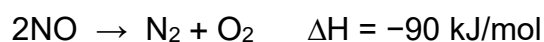
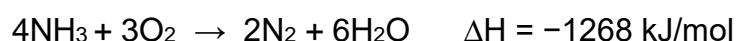
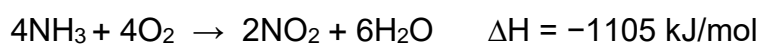
FIGURA 8: Conversão de NH<sub>3</sub> em NO em função de temperatura e pressão



FONTE: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

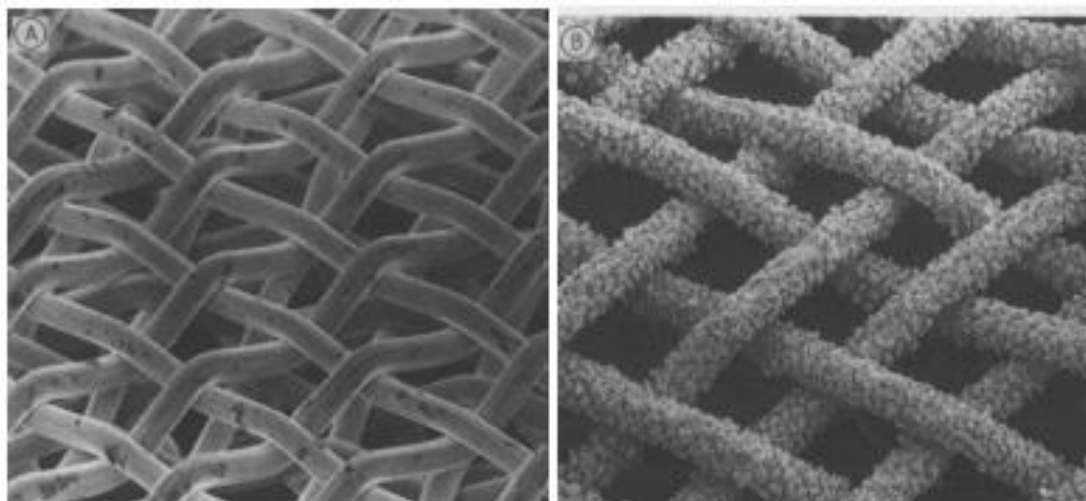
Por questões de segurança, a fração molar de amônia que entra no reator é de 11% devido a riscos de explosão da amônia com ar. Como a reação é exotérmica, ocorre um aumento na temperatura da mistura de 70 °C para cada 1% de amônia queimada. Como é indesejável que a temperatura exceda a casa dos 900 °C no reator devido a perdas de metal catalisador por vaporização, o gás é pouco preaquecido (até 130 °C) na entrada do reator (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

Nessa etapa, outras reações ocorrem paralelamente e o seu controle é feito pela seleção do catalisador, concentração molar dos reagentes, temperatura e velocidade dos gases. As reações estão descritas nas equações abaixo (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)



A Figura 9 mostra uma imagem microscópica de um catalisador de platina-ródio no formato de gaze antes e depois de sofrer ativação.

FIGURA 9: Microscopia do catalisador de platina-ródio inativo e ativado

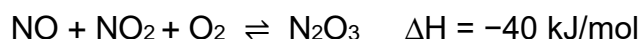


FONTE: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

Após a combustão da amônia, o monóxido de nitrogênio produzido é resfriado a caminho do absorvedor e se a planta possuir pressões diferentes, ele é comprimido nessa etapa. Nela, as reações ocorrem todas na fase gasosa e a principal delas é a oxidação de monóxido de nitrogênio com oxigênio que forma o dióxido de nitrogênio, conforme mostra a equação abaixo.



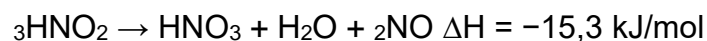
Também ocorre a dimerização do dióxido de nitrogênio e formação de trióxido de dinitrogênio, conforme equações abaixo



A próxima etapa do processo é a absorção do gás em água numa torre de absorção. Essa etapa possui diversos componentes reativos que estão na fase gás ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) e portanto o modelo de absorção é complicado. A principal rota de formação de ácido nítrico de acordo com o modelo proposto envolve dois passos (HOFTYZER e KWANTEN, 1972). O primeiro,  $\text{N}_2\text{O}_4$  dissolvido reage com água e gera ácido nítrico e ácido nitroso, conforme equação abaixo

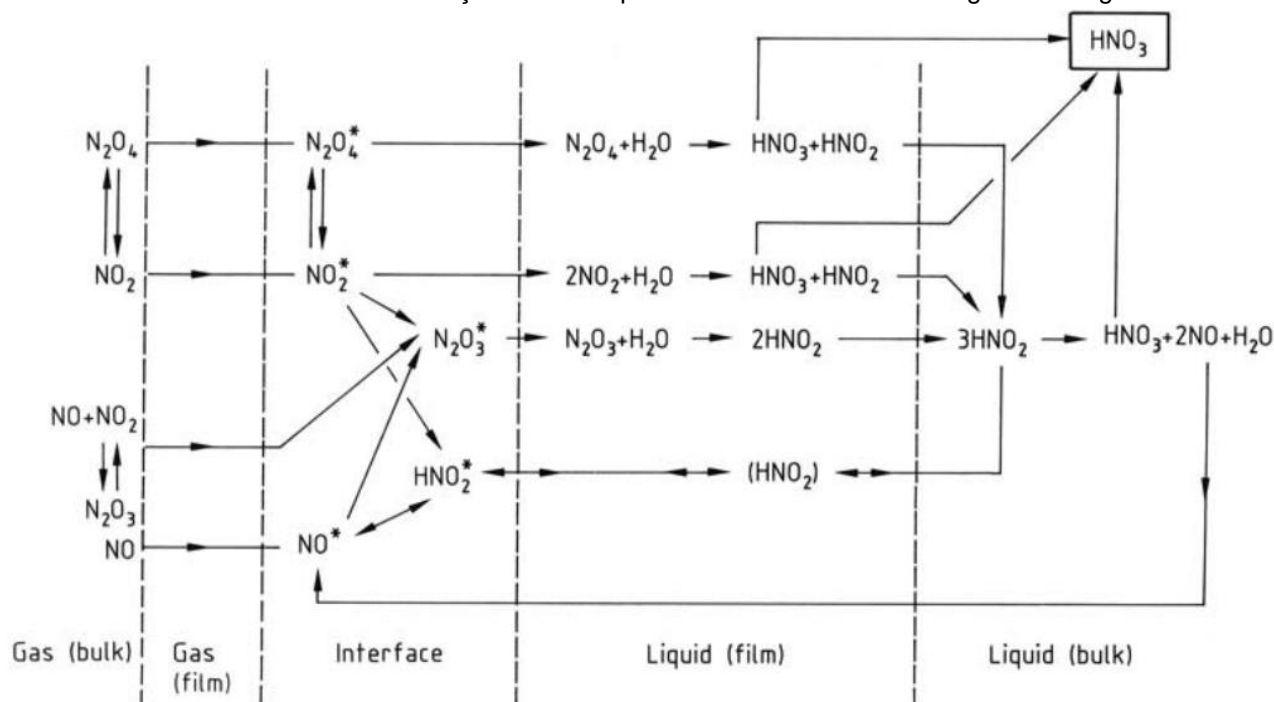


Ácido nitroso se dissocia em ácido nítrico, água e dióxido de nitrogênio, este último sendo transportado do seio do líquido para o seio do gás, conforme equação abaixo



Todo esse processo descrito acima está representado na Figura 10 que descreve as diferentes reações dos diferentes óxidos de nitrogênio bem como o meio em que ocorrem: na filme do líquido ou gás, no seio do líquido ou gás ou na interface entre essas duas fases (HOFTYZER e KWANTEN, 1972)

FIGURA 10: modelo de absorção não estequiométrica de óxidos de nitrogênio em água

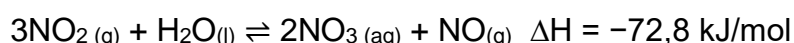


FONTE: (HOFTYZER e KWANTEN, 1972)

reações paralelas terceira reação é a absorção de dióxido de nitrogênio em água para formar o ácido nítrico

segunda reação que ocorre é a formação de dióxido de nitrogênio e está descrita abaixo

Essas reações podem ser representadas pela reação global que mostra um equilíbrio entre dióxido de nitrogênio e ácido nítrico descrita abaixo



O importante dessa equação é que ela permite determinar a composição máxima que é possível para o ácido nítrico conhecendo-se a composição da entrada. A constante de equilíbrio é definida pelas pressões parciais dos seus

componentes: monóxido de nitrogênio ( $P_{NO}$ ), dióxido de nitrogênio ( $P_{NO_2}$ ), ácido nítrico ( $P_{HNO_3}$ ) e água ( $P_{H_2O}$ ) e a constante de equilíbrio fica dependente da temperatura em que ocorre o processo. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

$$K_p = \frac{P_{HNO_3}^2 P_{NO}}{P_{NO_2}^3 P_{H_2O}} = K_1 \cdot K_2$$

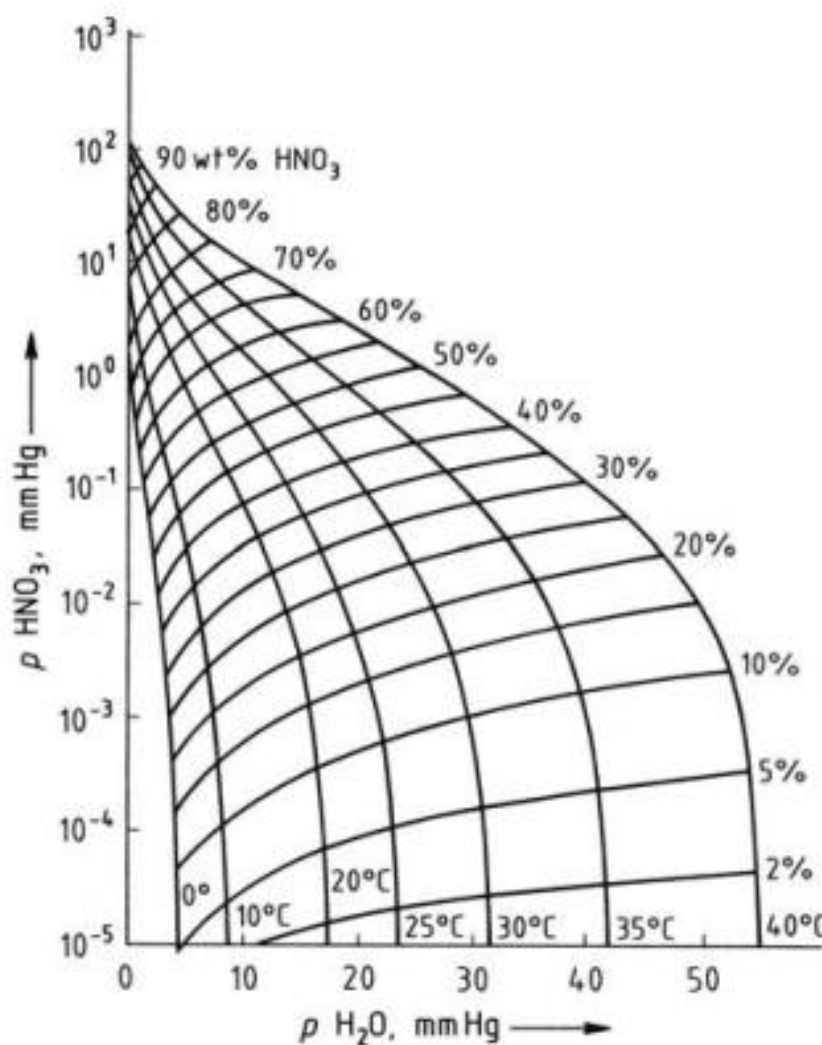
$$K_1 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}; \quad K_2 = \frac{P_{HNO_3}^2}{P_{H_2O}}$$

A constante  $K_2$  depende da concentração do ácido e da temperatura e os gases dissolvidos no ácido diluído afetam os coeficientes de atividade do ácido nítrico e da água.

A Figura 11 mostra um gráfico em que relacionam as pressões de vapor da água e do ácido nítrico para obter a concentração do ácido na água também em função da temperatura, onde é possível obter a constante  $K_2$

A Figura 12 mostra como se comporta o valor da constante  $K_1$  como uma função da concentração do ácido e da temperatura

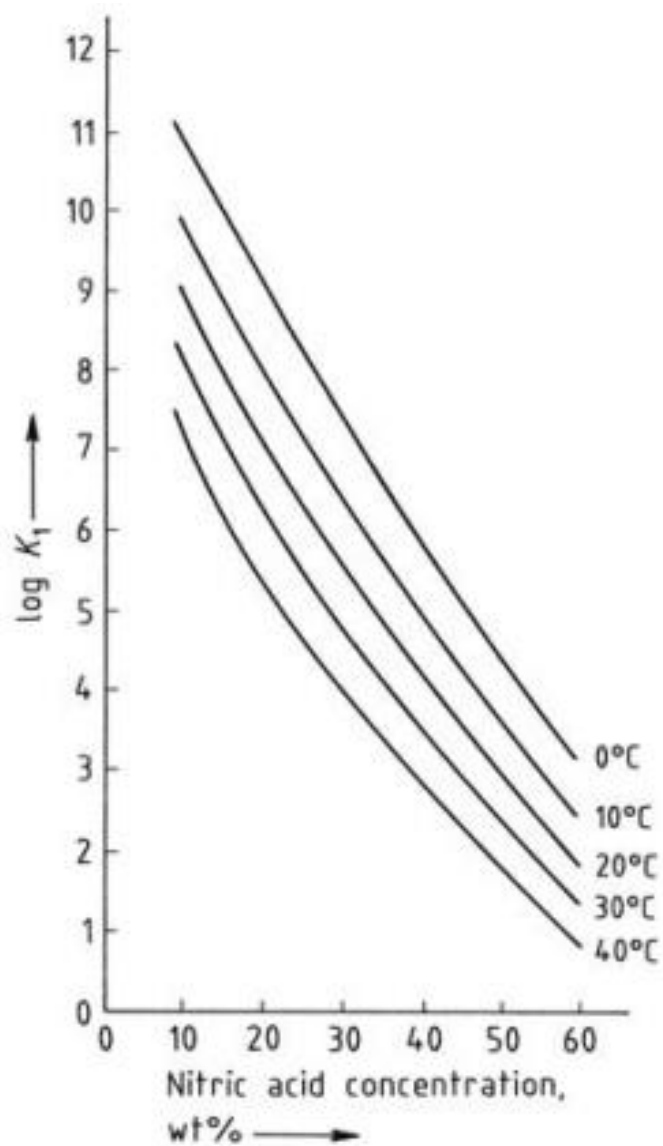
FIGURA 11: Pressão de vapor de ácido nítrico, água em função da concentração e temperatura



FONTE: (HOFTYZER e KWANTEN, 1972)



FIGURA 12: Constante  $K_1$  em função da temperatura e força do ácido



Fonte: (HOFTYZER e KWANTEN, 1972)

## 5 - Fluxograma do processo e operações unitárias

### 5.1 – Amônia

#### 5.1.1 – Fluxograma

A produção de amônia possui diversas tecnologias processuais que foram desenvolvidas ao longo dos anos. O fluxograma de alguns deles estão mostrados nas Figuras abaixo.

A Figura 13 mostra um fluxograma do processo Uhde.

A Figura 14 mostra um fluxograma do processo Kellogs

A figura 15 mostra um fluxograma do processo Haldop-Topsoe

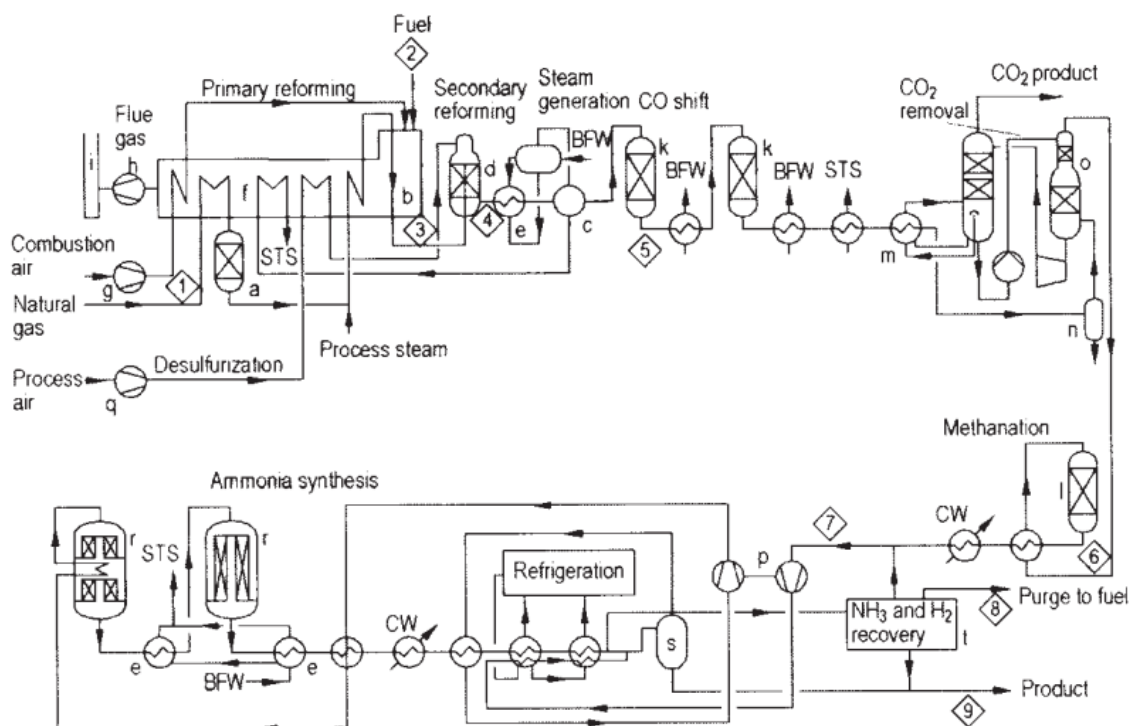
A figura 16 mostra um fluxograma do processo Braun

A figura 17 mostra um fluxograma do processo ICI AMV

A figura 18 mostra um fluxograma do processo ICI LCA

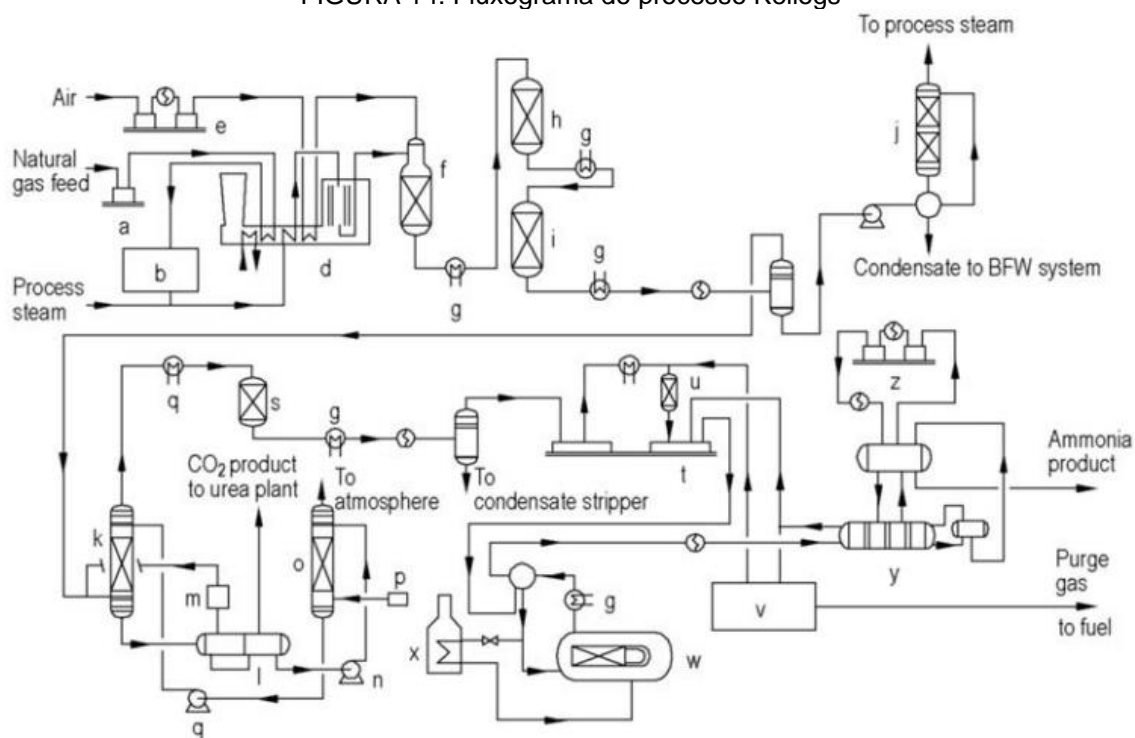
A figura 19 mostra um fluxograma do processo KBR KAAP plus

FIGURA 13: Fluxograma do processo Uhde



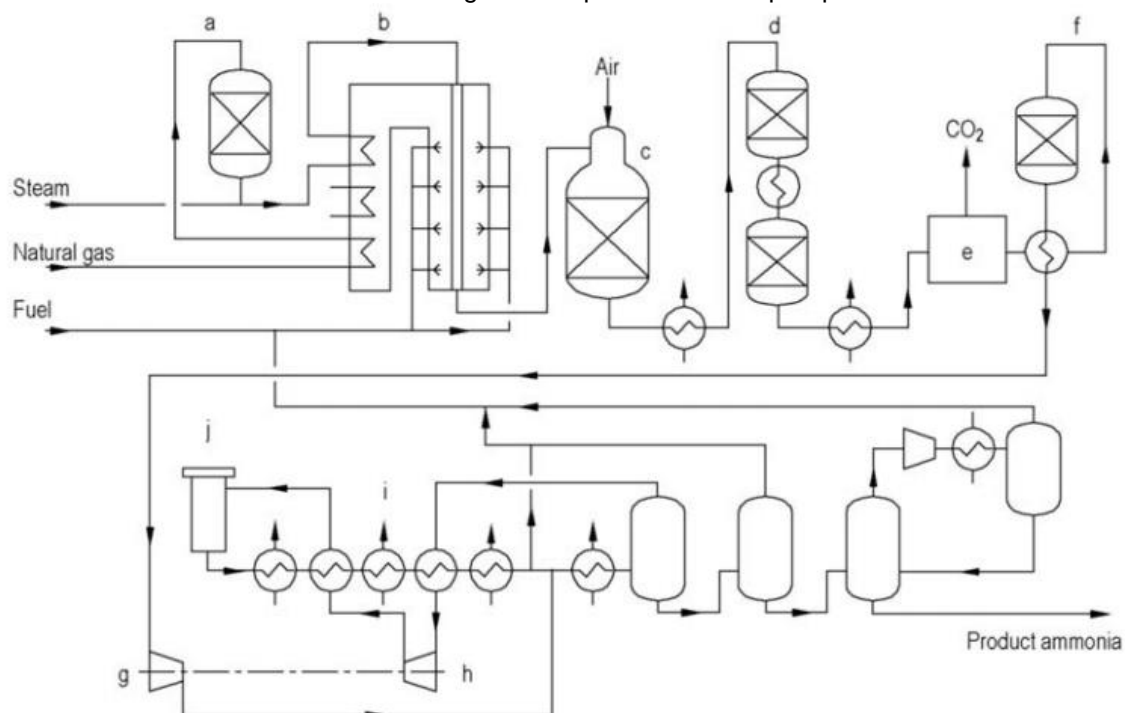
Fonte: (APPL, 2012b)

FIGURA 14: Fluxograma do processo Kellogs



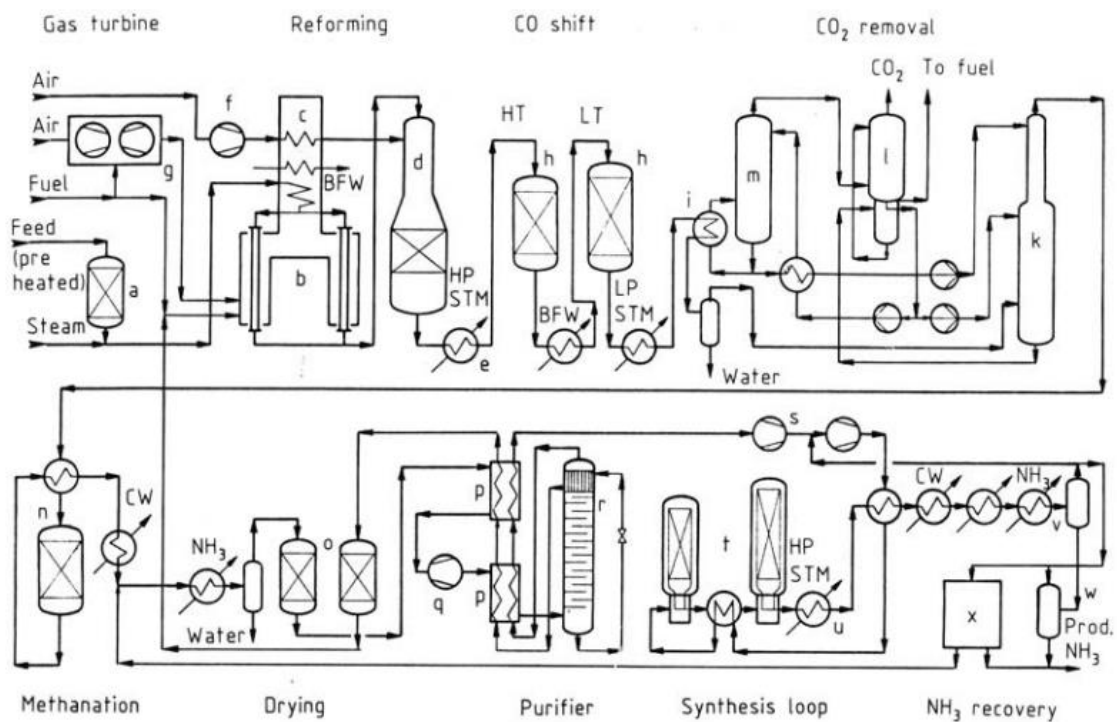
Fonte: (APPL, 2012b)

FIGURA 15: Fluxograma do processo Haldop Topsoe



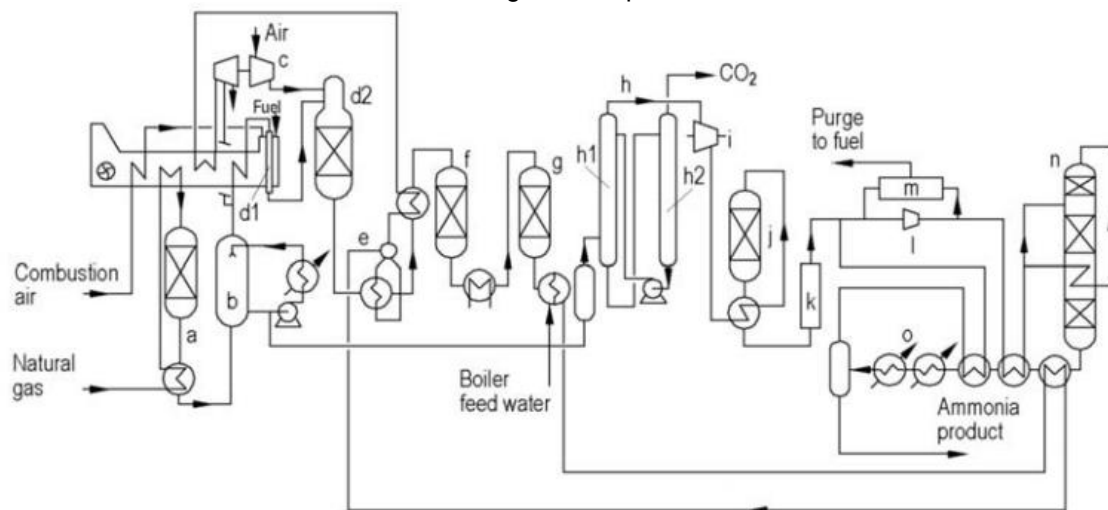
Fonte: (APPL, 2012b)

FIGURA 16: Fluxograma do processo Braun



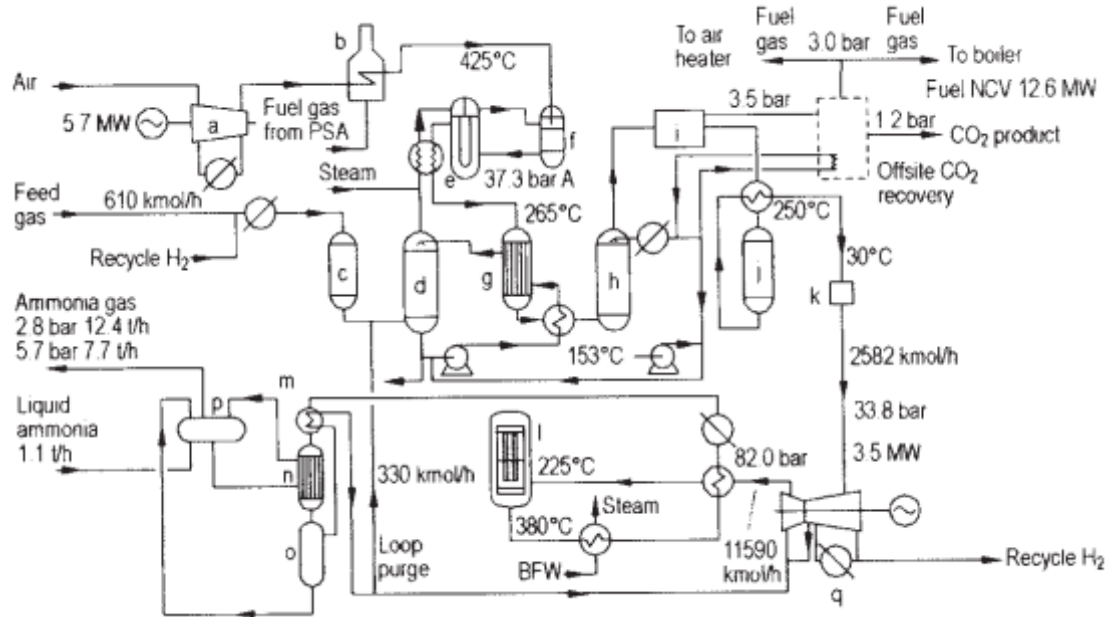
Fonte: (APPL, 2012b)

FIGURA 17: Fluxograma do processo ICI AMV



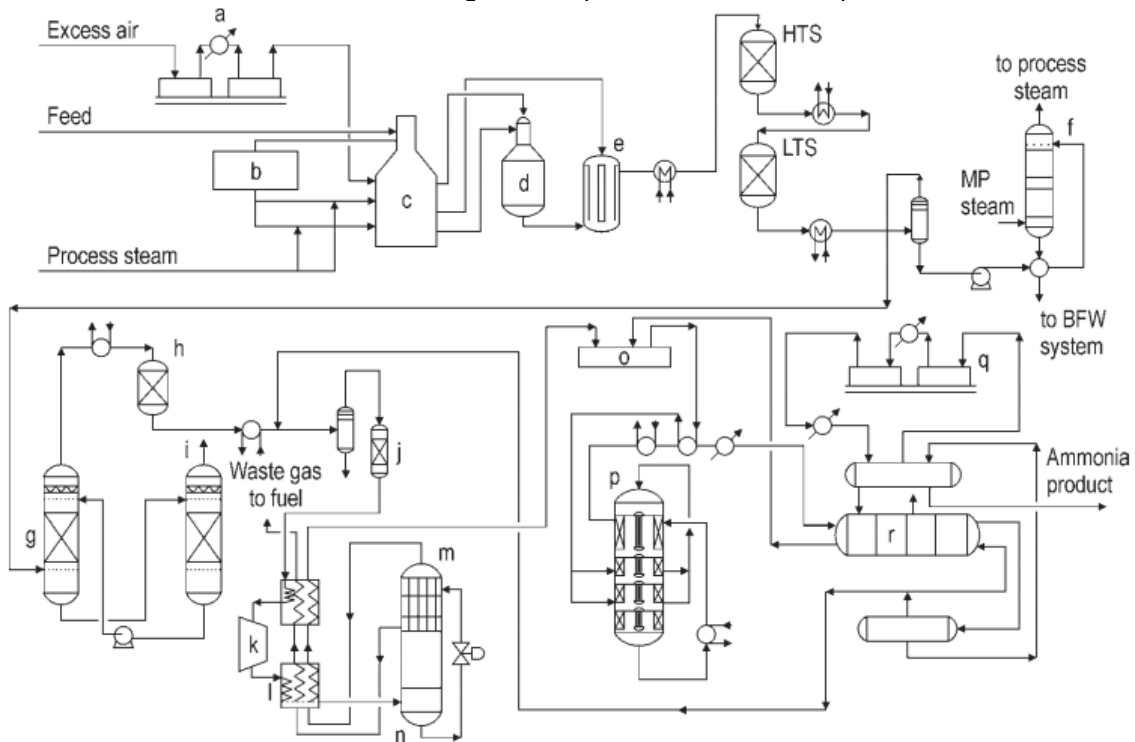
Fonte: (APPL, 2012b)

FIGURA 18: Fluxograma do processo ICI LCA



Fonte: (APPL, 2012b)

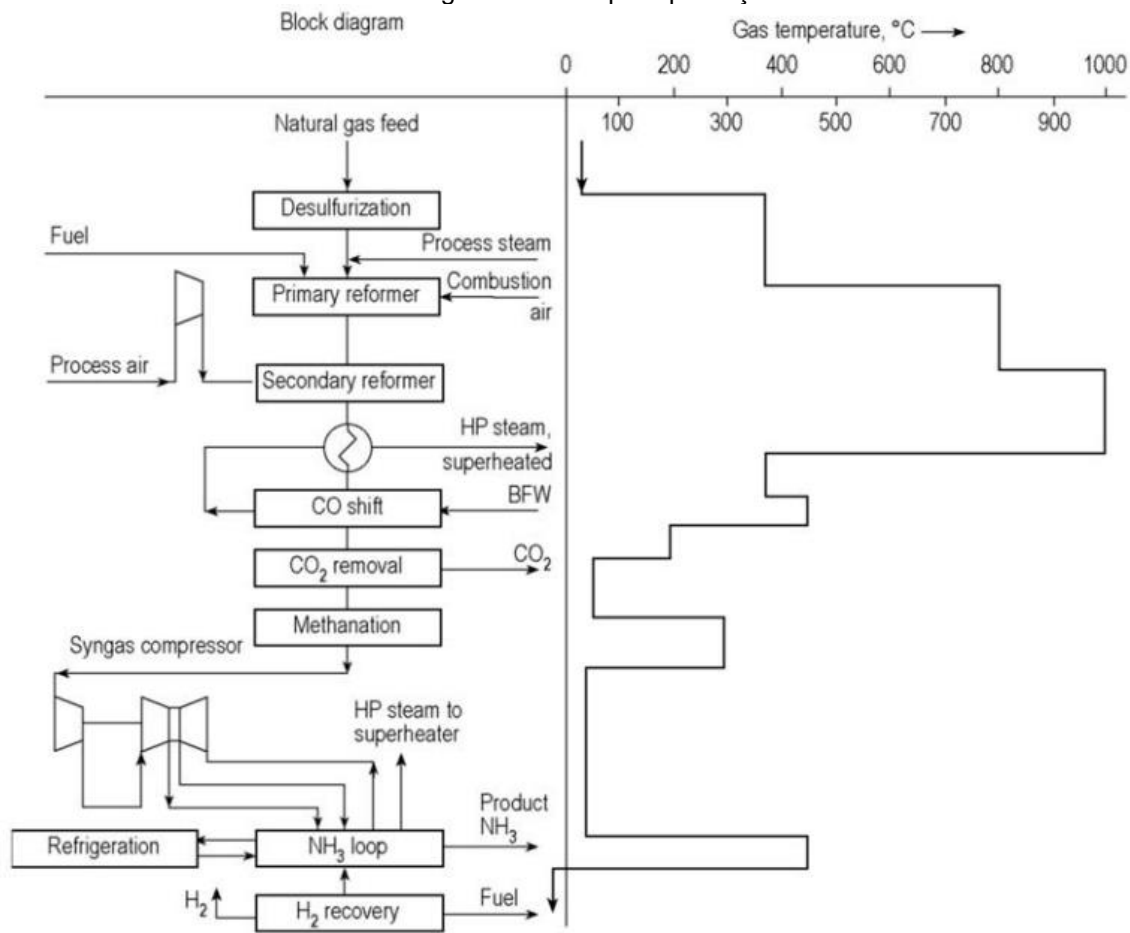
FIGURA 19: Fluxograma do processo KBR KAAP plus



Fonte: (APPL, 2012b)

Apesar de diferentes, os processos mostrados acima possuem em comum certas operações unitárias. A Figura 20 mostra quais são as principais operações unitárias que compõem esse processo bem como elas estão arranjadas e ao lado, o perfil de temperatura em que essas operações ocorrem.

FIGURA 20: Fluxograma básico para produção de amônia



Fonte: (APPL, 2012b)

## 5.1.2 – Operações Unitárias

### 5.1.2.1 Purificação (Dessulfurização)

Sobre a purificação da matéria prima, o principal processo é a dessulfurização. Este processo busca remover enxofre presente no gás natural que alimenta a planta, uma vez que a presença de enxofre e outros componentes presentes no gás natural como arsênio, cobre, vanádium, chumbo, cloro e halogênios causam envenenamento do catalisador. (APPL, 2012b) (REIMERT, MARSCHNER, *et al.*, 2012).

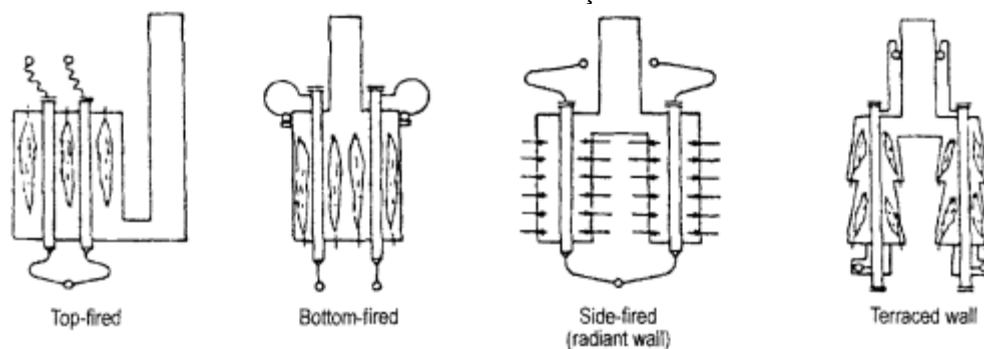
Para remover enxofre reatores a base de óxido de zinco são muito confiáveis em absorver  $H_2S$  mas não tão confiáveis par absorver compostos sulfurados como sulfetos de carbonila e mercaptanas. Para se alcançar um processo ótimo, condições como distribuição espacial dos catalisadores e as velocidades eficientes das vazões devem ser assegurados de modo que a conversão de sulfeto de hidrogênio em sulfeto de zinco ocorra completamente (REIMERT, MARSCHNER, *et al.*, 2012)

Outros compostos como mercaptanas e tiofenos não conseguem ser absorvidos eficientemente por óxido de zinco, então um processo de hidrogenação destes é necessário e para isso é usado um leito de catalisadores a base de cobalto-molibdênio que transformam esses compostos em  $H_2S$ , que é prontamente absorvido pelo leito de óxido de zinco (REIMERT, MARSCHNER, *et al.*, 2012).

### 5.1.2.3 Reformador primário (Primary Reformer)

Essa operação unitária consiste em vários tubos paralelos carregados com catalisador de níquel em seu interior dentro de uma fornalha de onde o calor necessário para a reação é transferido aos tubos por radiação. O calor é gerado nos queimadores que costumam funcionar com gás natural e, de acordo com a disposição destes, os reformadores primários podem ser classificados como queimadores de topo, de lateral, de base e de terraços (APPL, 1999). A Figura 21 mostra as configurações de um reformador primário.

FIGURA 21: Configurações de reformadores primários. Da esquerda para a direita: Topo, base, lateral e de terraço



Fonte: (APPL, 1999)

Um grande número de variáveis devem ser consideradas de modo a atingir um design eficiente e confiável a um custo razoável. Uma consideração especial deve ser dada ao tempo de vida útil dos tubos, que são caros e feitos de aço com liga de cromo-níquel através de fundição centrífuga (APPL, 1999).

Devido ao stress causado pelas condições reacionais, os tubos apresentam rachaduras e que levam à rupturas. O tempo de serviço dos tubos depende do material utilizado, da temperatura de operação e da pressão a que eles são submetidos (APPL, 1999).

De modo geral, uma fornalha acomoda de 200 a 400 tubos, de 10 a 13 metros de comprimento, com diâmetro interno variando de 75 a 140 mm e com espessura da parede de 11 a 18 mm. O tempo de vida útil dos tubos é projetado para 100.000 horas de operação (11 anos) e o material utilizado durante muito tempo é o HK 40 (20 Ni/ 25 Cr) e atualmente vem sendo substituído pelo HP modificado (32 – 30 Ni / 23 – 27 Cr estabilizado com 1,5% de Nb) (APPL, 1999).

Para o design da fornalha, geralmente é empregado o método de Rosler com métodos numéricos que permite uma simulação em 3D. Isso é importante porque é possível levar em conta efeitos como o bloqueio de radiação por tubos adjacentes, que podem causar gradientes de temperatura ao longo da circunferência dos tubos individuais, ou ainda a disposição das chamas dos queimadores (APPL, 1999).

A Figura 22 mostra uma correlação entre a temperatura da parede dos tubos, perfis de fluxo de calor e comprimento dos tubos.

A Figura 23 mostra um esquema que exemplifica como é um reformador primário com queimador de topo.

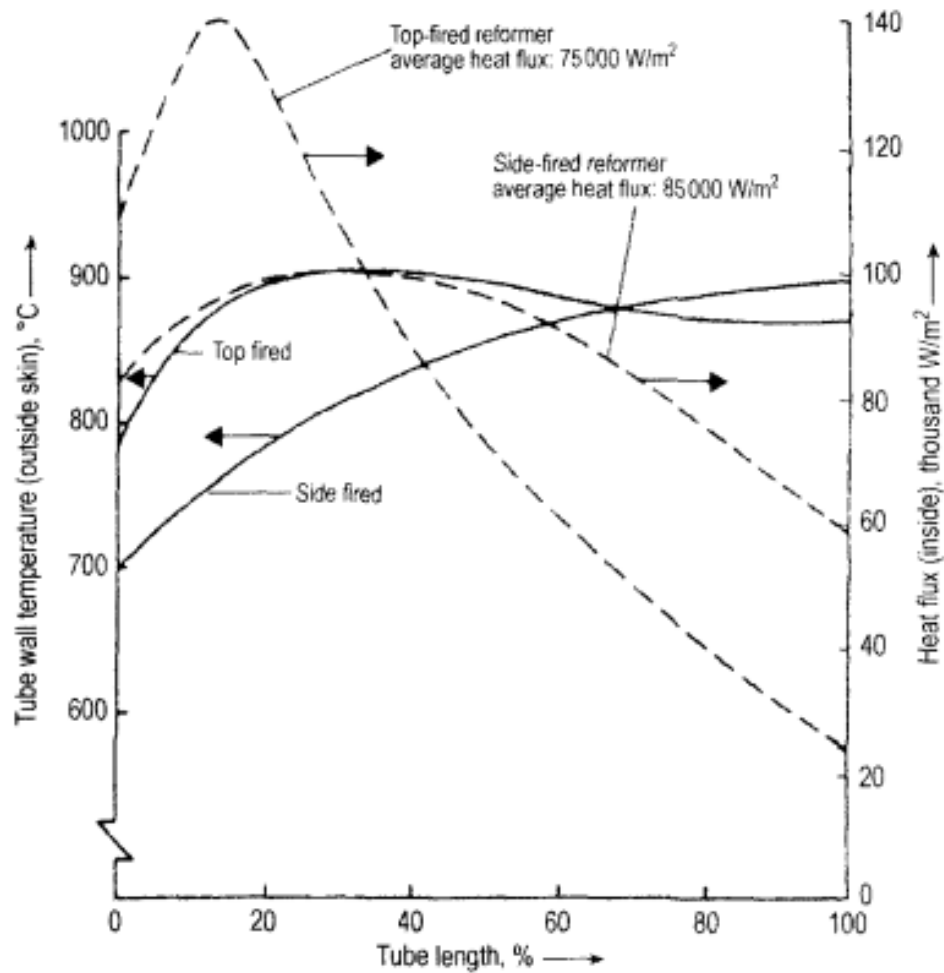
A Figura 24 mostra um esquema que exemplifica como é um reformador primário com queimador do tipo terraço.



A Figura 25 mostra um esquema que exemplifica como é um reformador primário utilizado no processo Uhde

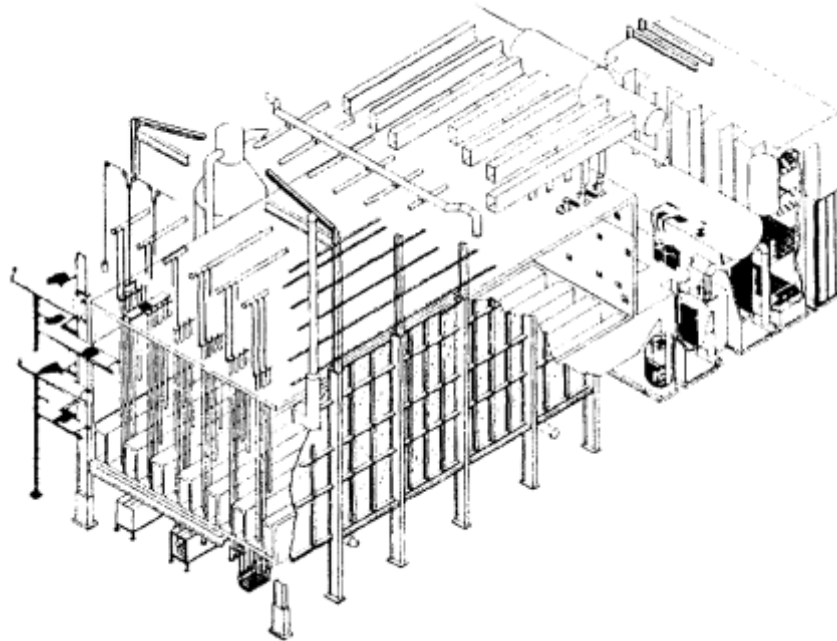
A Figura 26 mostra um esquema que exemplifica como é um reformador primário utilizado no processo Kellog

FIGURA 22: Correlações gráficas entre temperatura, perfis de fluxo de calor e comprimento dos tubos para queimadores de topo e queimadores laterais



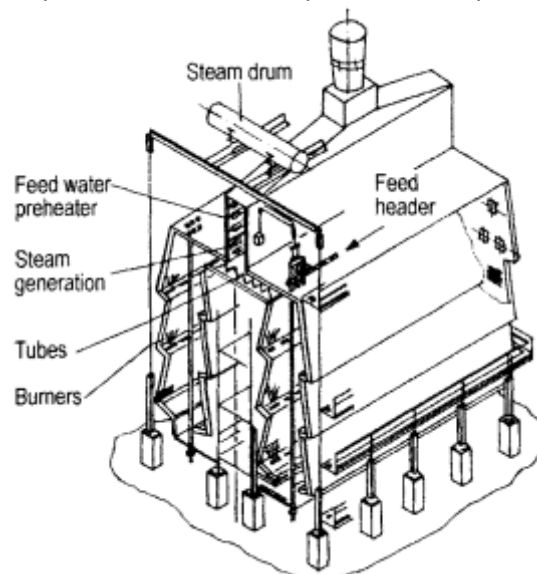
Fonte: (APPL, 1999)

FIGURA 23: Exemplo de um reformador primário com queima no topo



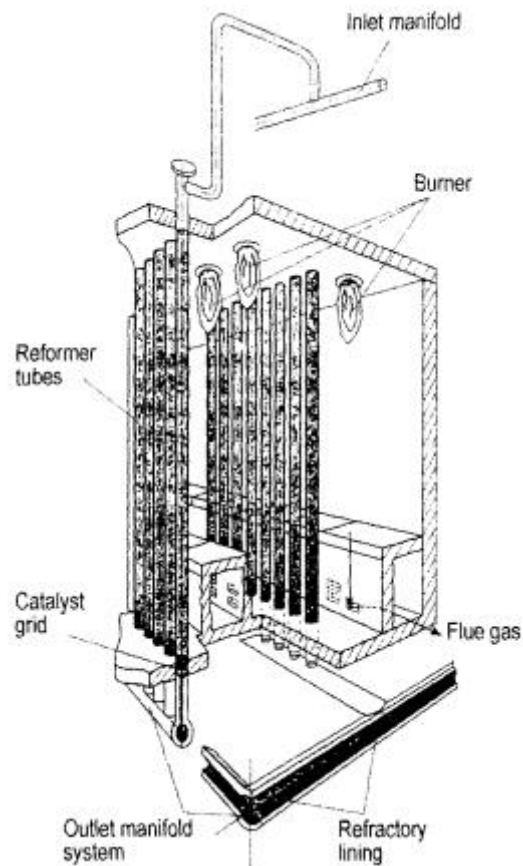
Fonte: (APPL, 1999)

FIGURA 24: Exemplo de um reformador primário com queimador tipo terraço.



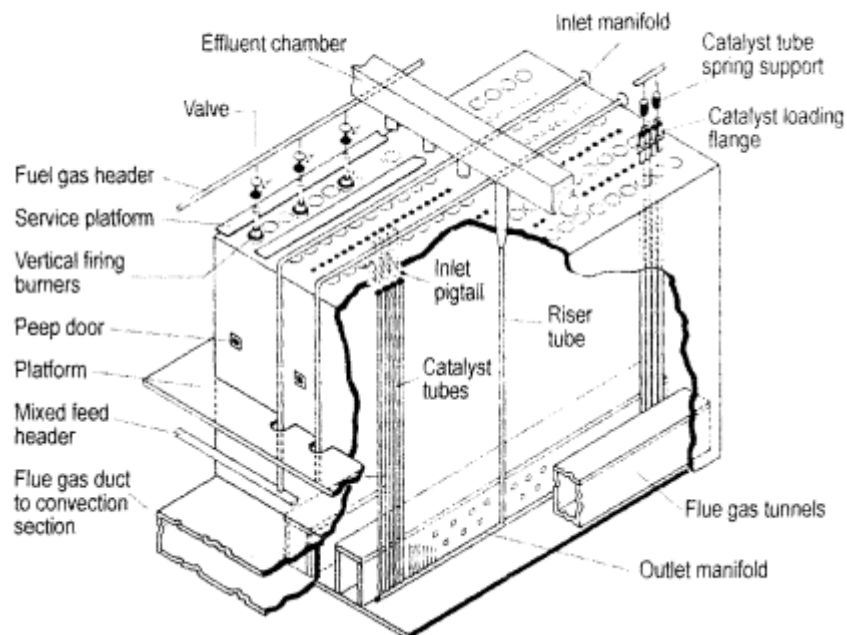
Fonte: (APPL, 1999)

FIGURA 25: Exemplo de um reformador utilizado no processo Uhde



Fonte: (APPL, 1999)

FIGURA 26: Exemplo de um reformador utilizado no processo Kellog



Fonte: (APPL, 1999)

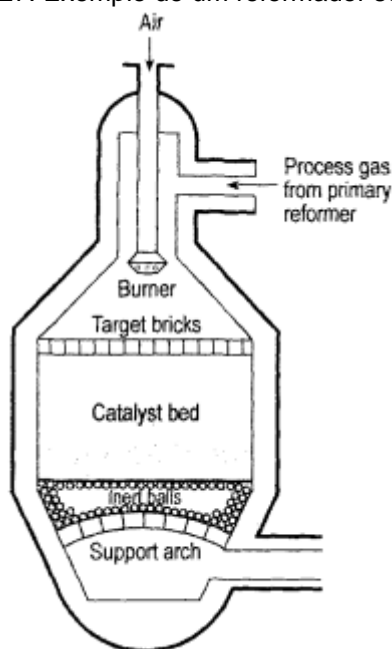
#### 5.1.2.4 Reformador secundário (Secondary Reformer)

Nessa operação unitária, o nitrogênio para a síntese da amônia é introduzido e a reação de reforma é completada até uma baixa concentração de metano. A Figura 27 mostra um esquema de um reformador secundário.

Ar comprimido à pressão de operação é injetado através de um mixador em alta velocidade (acima de 100 m/s) na mistura que saiu do reformador primário, que está a uma velocidade muito mais baixa (em torno de 15 m/s). A turbulência resultante garante uma mistura eficiente entre essas duas correntes (APPL, 1999).

Como os gases estão acima da sua temperatura de auto-ignição, a ignição ocorre conforme as duas correntes se misturam. Tanto a seção de combustão e a do catalisador determinam a performance geral do reator. Diferentemente de um processo de combustão convencional, combustível está em excesso para o oxidante. Geralmente, apenas 20% do gás de processo é queimado para aquecer os 80% restantes para a reforma adiabática no catalisador. O importante é produzir um gás que esteja bem misturado para entrar no leito catalisador e a zona de combustão com sua alta temperatura deve ficar a uma distância apropriada das paredes do reformador, que é alcançado através da geometria do queimador e do reator. O leito catalisador e a sua atividade devem ser suficientes para alcançar resultados próximos do equilíbrio (APPL, 1999).

FIGURA 27: Exemplo de um reformador secundário



Fonte: (APPL, 1999)

#### 5.1.2.4 - Mudança do vapor de água (Water-Gas Shift, reator WGS)

Como a síntese de amônia necessita de apenas hidrogênio e nitrogênio, todo óxido de carbono deve ser removido do gás de síntese inicial. Dependendo da matéria-prima e da tecnologia processual utilizada, o gás contém de 10 a 50% CO e também quantidades variáveis de CO<sub>2</sub>. Desse modo, não só CO é convertido em CO<sub>2</sub> que é facilmente removível na próxima operação unitária, como hidrogênio adicional também é produzido (APPL, 2012b).

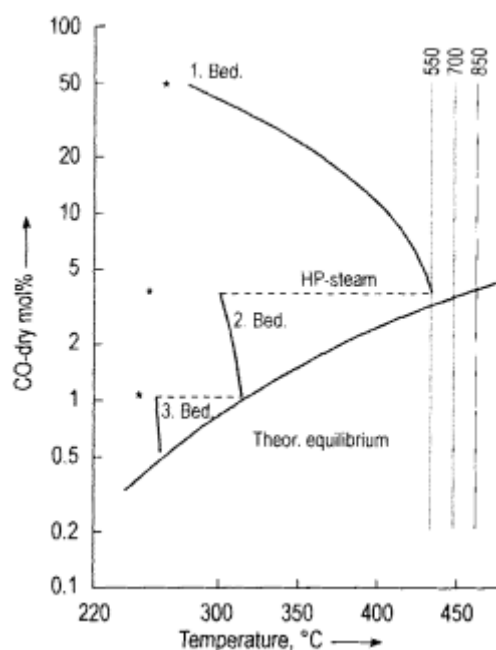
Como esse processo é independente de pressão, a temperatura é um fator relevante. Mas como esse processo é exotérmico, ele é favorecido por baixas temperaturas, que deslocam o equilíbrio para consumir CO. Desse modo, esse processo é conduzido em etapas com remoção de calor intermediária entre os leitos catalíticos onde a reação ocorre adiabaticamente (APPL, 2012b).

Como essa reação ocorre em diversas temperaturas, o catalisador é diferente para cada leito. Na entrada, com temperaturas mais elevadas, ocorre a mudança a alta temperatura (High Temperature Shift, HTS) e o catalisador é a base de óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e crômio (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Após esse leito, o gás é resfriado e a mudança a baixa temperatura ocorre, (Low Temperature Shift, LTS) e utiliza um catalisador a base de óxido de cobre, óxido de zinco e alumina. O óxido de zinco serve para reagir com enxofre que esteja na corrente, formando sulfeto de zinco e assim evitando o envenenamento do catalisador de cobre. É prática comum utilizar o leito catalítico de zinco antes do leito de cobre (APPL, 1999).

Para controlar a temperatura neste reator, vários processos (Linde LAC, ICI Catalco, LCA) utilizam a geração de vapor como controle energético (APPL, 1999)

A Figura 28 mostra o equilíbrio dessa reação dentro do reator em função da temperatura bem como o caminho teórico que essa reação percorre ao longo dos leitos do reator.

Figura 28: Equilíbrio da reação de mudança de vapor.



Fonte: (APPL, 1999)

#### 5.1.2.5 – Removedor de CO<sub>2</sub>

Os gases que saem do reator WGS precisam ser purificados, uma vez que na sua composição possui CO<sub>2</sub> e traços de CO, ambos sendo venenos para o catalisador de ferro que produz amônia (APPL, 2012b).

O método clássico de remoção do CO<sub>2</sub> é através de uma lavagem de gás (gas scrub) com o uso de um solvente que seja capaz de dissolver o CO<sub>2</sub> em quantidades suficientes e a taxas suficientes, usualmente ocorrendo em colunas de scrub equipadas com pratos ou recheios (APPL, 2012b).

O solvente que está com CO<sub>2</sub> sofre diversos flash sequenciais e o solvente empobrecido de CO<sub>2</sub> passa para uma coluna de strip onde ele é aquecido e regenerado antes de ser pressurizado e enviado para a coluna de scrub (APPL, 2012b).

Atualmente, uma variedade de solventes são utilizadas e podem ser categorizadas em duas classes: solventes químicos e solventes físicos (APPL, 1999).

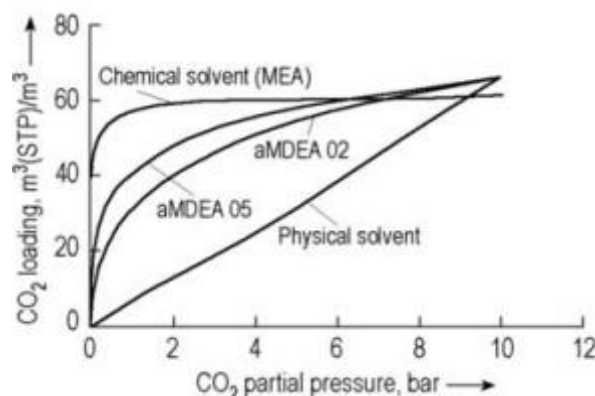
Nos solventes físicos, o CO<sub>2</sub> se dissolve líquido sem formar um composto químico, portanto permite a recuperação de solvente simplesmente através de flash (APPL, 1999).

Nos solventes químicos, o CO<sub>2</sub> se fixa no líquido através de um composto químico, o que resulta na necessidade de uso de calor para ocorrer a sua decomposição (APPL, 1999).

Sobre a escolha do método, é necessário observar a pressão parcial do CO<sub>2</sub>. A baixas pressões, o solvente químico consegue absorver substancialmente mais CO<sub>2</sub> do que o solvente físico, que atua melhor com pressões parciais mais elevadas, de acordo com a lei de Henry. O solvente físico consegue absorver uma carga muito maior do que o solvente químico, no que resulta em uma saturação mais elevada se comparado com o solvente químico (APPL, 1999) (APPL, 2012b).

A Figura 29 compara diversos solventes que estão distribuídos nas categorias física e química. Nela é possível observar como ocorre a saturação com o uso de diversos solventes. Solventes químicos saturam-mesmo com uma baixa pressão parcial de CO<sub>2</sub>, enquanto que o solvente físico possui um comportamento mais linear.

Figura 29: Carga de CO<sub>2</sub> versus pressão parcial para diversos solventes



Fonte: (APPL, 2012b)

No processo de absorção química, o mais comum é o sistema de potassa quente, cujas diferenças entre os diversos processos que a utilizam está no uso do ativador, que é o composto químico utilizado para aumentar a taxa de reação entre o CO<sub>2</sub> e o solvente. Eles melhoram a transferência de massa e influenciam não apenas no consumo de energia do processo (velocidade de circulação do fluido), mas também no dimensionamento dos equipamentos (APPL, 1999).

Os sistemas de remoção de CO<sub>2</sub> Befield LoHeat e Carsol utilizam etanolaminas; O sistema Gianmarco Vetrocoke utilizou originalmente óxido de arsênico mas substituiu por glicina. No sistema Catacarb utilizou borato de amina, o sistema Exxon Flexsorb HP utilizou uma amina estérica, No processo

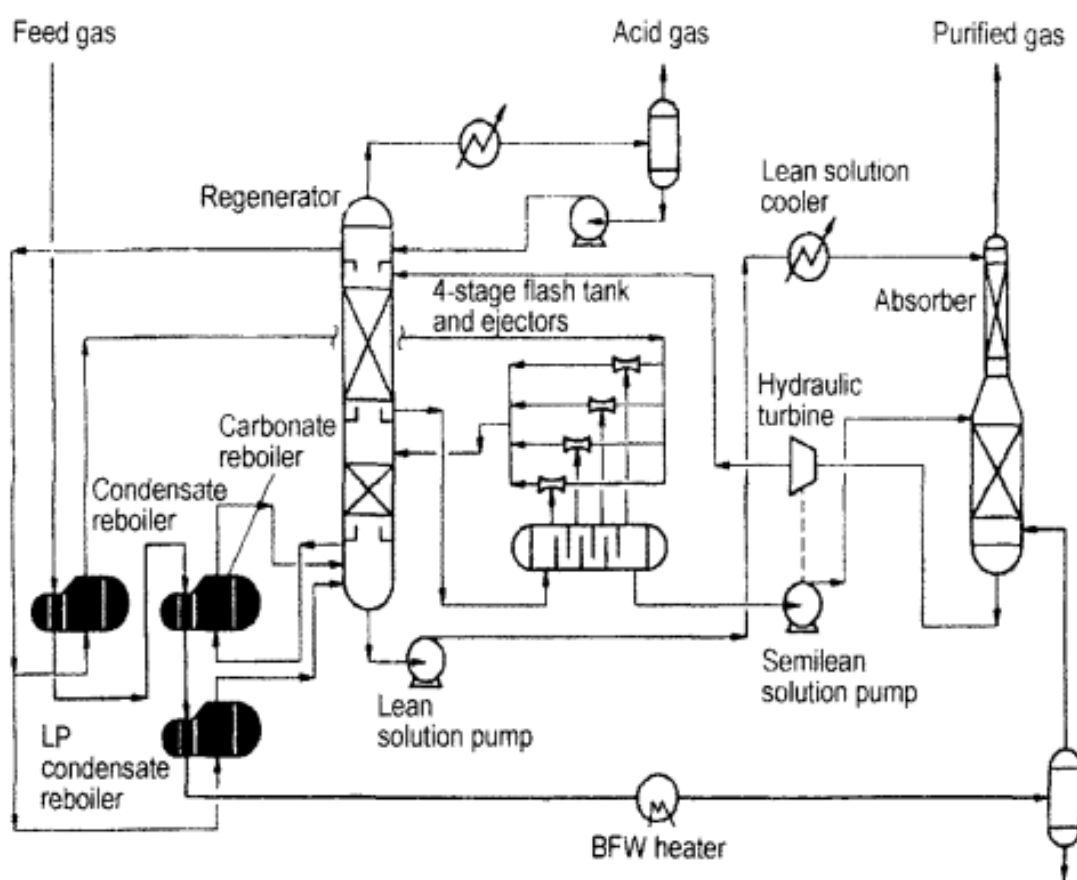
Carbosolvan, utilizou-se o sulfosolvan-B. A BG introduziu na década de 1990 dois novos ativadores, o ACT-1 e o LRS-10 (APPL, 1999).

A Figura 30 apresenta o sistema de remoção química de CO<sub>2</sub> Benfield LoHeat.

A Figura 31 apresenta o sistema de remoção química de CO<sub>2</sub> Catacarb, que utiliza um estágio e pouco calor.

A Figura 32 apresenta o sistema de remoção química de CO<sub>2</sub> projetado pela BASF que utiliza MDEA com um ativador de amina especial.

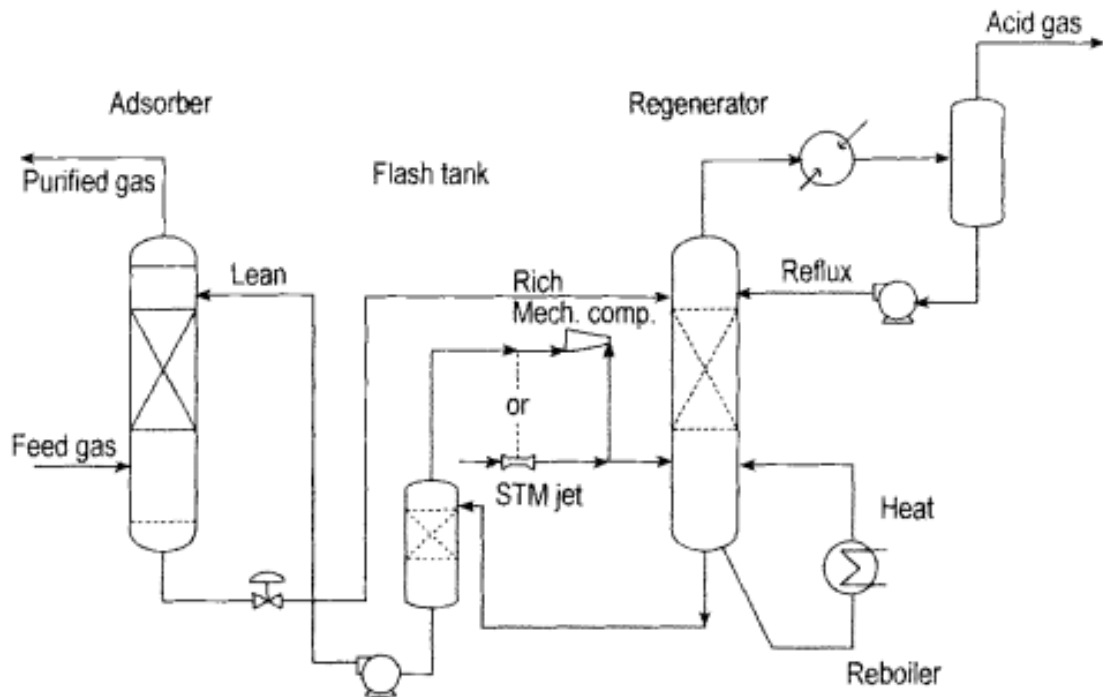
Figura 30: Sistema de remoção de CO<sub>2</sub> Benfield LoHeat



Fonte: (APPL, 1999)

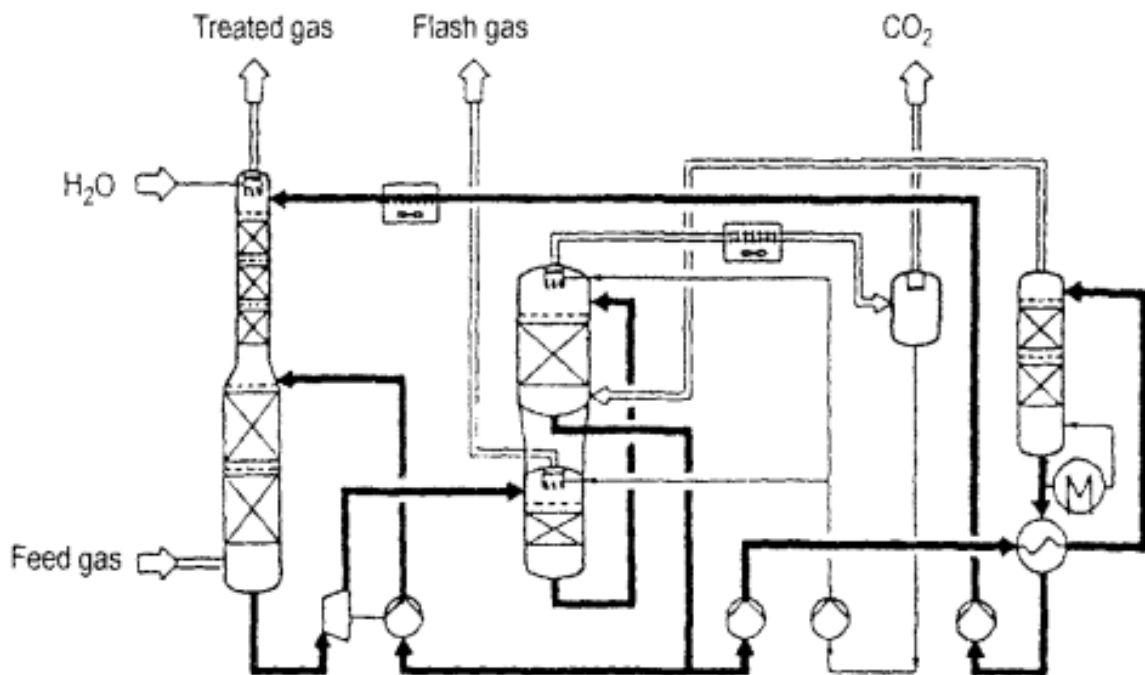


Figura 31: Sistema de remoção de CO<sub>2</sub> Benfield LoHeat



Fonte: (APPL, 1999)

Figura 32: Sistema de remoção de CO<sub>2</sub> Benfield LoHeat



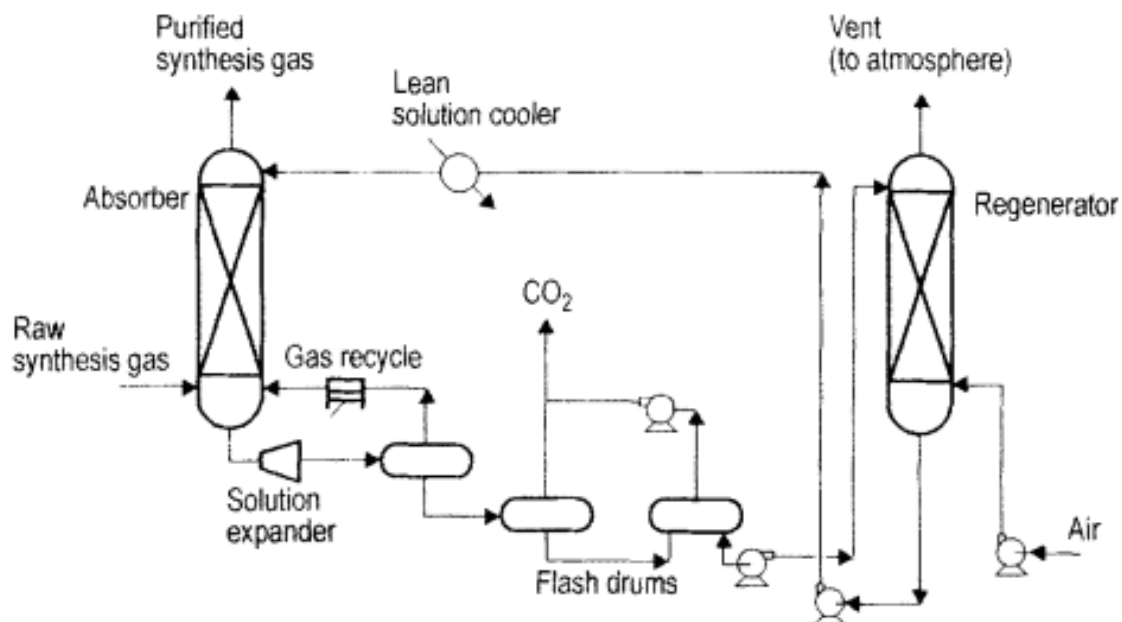
Fonte: (APPL, 1999)

Nos processo de absorção física, o processo de Selexol (UOP) utiliza polietileno glicol dimetil éter como solvente, que é altamente estável, não corrosivo, possui baixa volatilidade e possui uma alta capacidade de absorver CO<sub>2</sub>. O processo Sepasolv MPE, da BASF, é similar e utiliza polietileno glicol

metil isopropil éter. O processo de Solvente Fluor é baseado em carbonato de propileno, que possui uma boa estabilidade química (APPL, 1999).

A Figura 33 apresenta o sistema de remoção física Selexol.

Figura 33: sistema de remoção física de CO<sub>2</sub> selexol



Fonte: (APPL, 1999)

#### 5.1.2..6 – Metanação

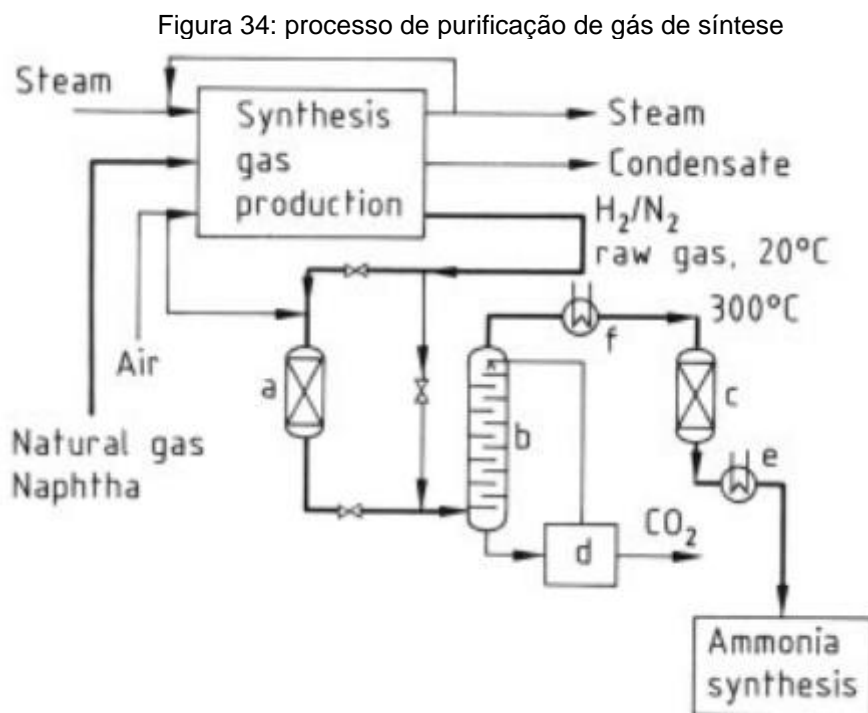
Metanação é o processo que remove os traços de CO<sub>2</sub> e CO e consegue reduzir a concentração de CO para níveis abaixo dos limites inferiores dos detectores. O processo converte CO, que é um veneno para o catalisador de amônia, para o gás inerte de CH<sub>4</sub>. Esse processo é o inverso da reação de reforma a vapor de metano (responsável por produzir H<sub>2</sub> e CO) (HAUSSINGER, LOHMULLER e WATSON, 2007).

O processo de Metanação possui a desvantagem de consumir H<sub>2</sub> e produzir gases inertes que entram no reator, contudo possui as vantagens de ser um processo simples e de baixo custo de operação (APPL, 1999).

A reação ocorre a uma pressão de 25 a 35 bar e a temperatura entre 250 a 350 °C (APPL, 1999). O catalisador utilizado é o óxido de níquel com óxido de cromo, que devem ser reduzidos antes da partida da planta. Óxido de alumínio ou terra diatomácea é utilizada como suporte para esse catalisador, que possui uma concentração de metais muito superior (de 30 a 60%) se comparada ao

catalisador de níquel utilizado na reforma a vapor. (HAUSSINGER, LOHMULLER e WATSON, 2007)

A Figura 34 mostra um processo onde ocorre a purificação do gás de síntese e uma das etapas é a metanação. 'a' oxidação seletiva, 'b' lavagem de CO<sub>2</sub>, 'c' metanação, 'd' regeneração do agente de lavagem, 'e' resfriamento do gás, 'f' aquecimento do gás.



Fonte: (HAUSSINGER, LOHMULLER e WATSON, 2007)

#### 5.1.2.7 – Compressor

Uma das mais importantes características de plantas de amônia de corrente singular que possuem integração energética (teve como pioneiro M.W. Kellog em 1963) foi o uso de compressores centrífugos para os serviços de compressão de síntese de gás, o reciclo de ar do processo e refrigeração. Desse ponto em diante, o uso de compressores centrífugos virou prática padrão na maioria das plantas de amônia, independente da rota tecnológica escolhida (APPL, 1999).

A vantagem fundamental destas máquinas reside no baixo investimento (uma única máquina mesmo para plantas de alta capacidade), nos custos de manutenção, desligamentos menos frequentes para manutenção preventiva e alta fiabilidade. Na maioria dos compressores centrífugos de plantas de amônia,

Anteriormente à planta com integração energética desenvolvida por Kellogg em 1963, as plantas de amônia utilizavam compressores recíprocos, que operavam em torno de 300 bar. Com o uso dos compressores centrífugos, a pressão foi reduzida para 145 a 150 bar, mas nas condições atuais, as pressões ficam entre 150 e 190 bar, além de que, nas atuais plantas, o número de compressores fica restrito a dois compressores (APPL, 2012b).

Figura 35: compressor centrífugo para o gás de síntese e de reciclo do processo da amônia

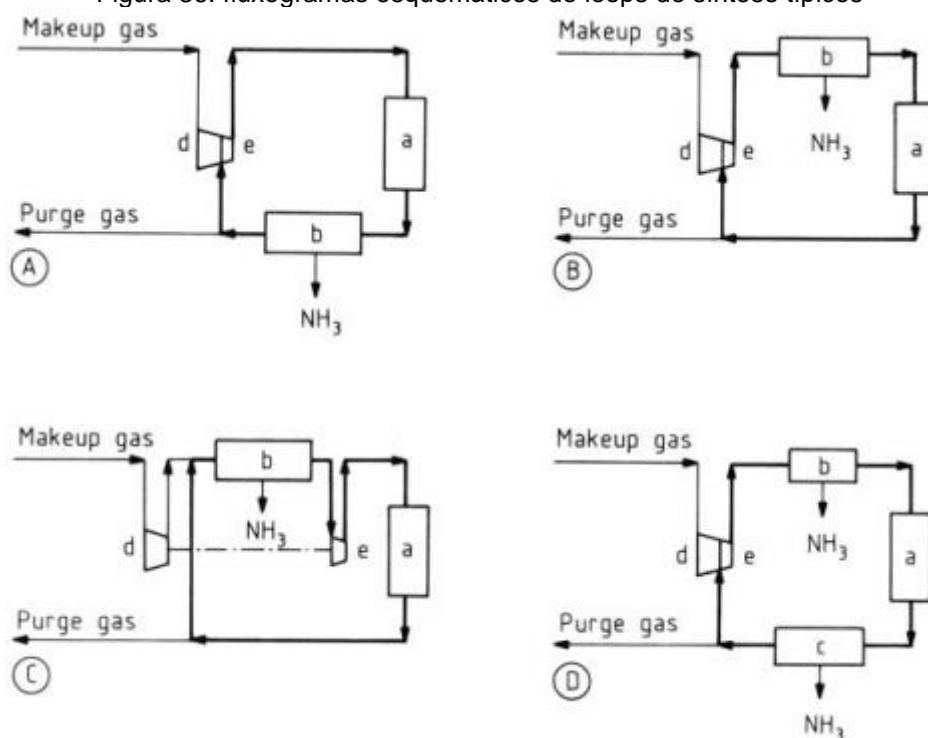


Como a reação que forma amônia é um equilíbrio termodinâmico, apenas conversão parcial é atingida a partir do gás de síntese (de 25 a 35%) que passa pelo catalisador. A amônia formada é separada através de condensação, o que

envolve baixas temperaturas para se obter uma eficiência razoável. O gás que não foi convertido é suplementado com gás de síntese fresco e então reciclado ao reator de conversão, com a concentração de gases inertes (metano e argônio) sendo controlada através de purga. Essas características básicas juntas com as propriedades da síntese do catalisador e as restrições mecânicas governam o design da síntese de amônia e o layout do loop de síntese, com investimento e fiabilidade sendo os critérios de avaliação (APPL, 2012b).

Existem diversas configurações de loop de reciclo, cada uma delas com suas características que a tornam adequada para o determinado processo (APPL, 2012b). A Figura 36 mostra os 4 tipos mais comuns de loops de síntese. 'a' é o conversor de amônia com trocadores de calor integrado, 'b' recuperador de amônia por resfriamento e condensação, 'c' recuperador de amônia a temperatura ambiente, 'd' compressor de gás de síntese, 'e' compressor de reciclo, .

Figura 36: fluxogramas esquemáticos de loops de síntese típicos



Fonte: (APPL, 2012b)

O loop marcado como A é utilizado se o gás de síntese estiver absolutamente livre de venenos do catalisador, como água e dióxido de carbono (após o uso de desidratação por peneira molecular). Depois o gás deixa o conversor de amônia, a amônia é condensada por resfriamento e o gás reciclado é encaminhado para

o compressor de reciclo. Isso representa em no arranjo mais favorável de um ponto de vista energético e resulta no menor teor de amônia na entrada do conversor e a maior concentração de amônia para a condensação (APPL, 2012b).

Quando o gás de síntese contém água ou  $\text{CO}_2$ , a vantagem é tomada do fato de que esses compostos são absorvidos completamente por amônia condensada. Isso exige que o estágio de condensação seja localizado parcial ou totalmente entre o ponto de fornecimento de gás de síntese fresco e o conversor. Esse arranjo tem a desvantagem de que a concentração de amônia para a condensação é reduzida por diluição com o gás de síntese fresco. Além disso, com temperatura de condensação igual, uma maior concentração de amônia existe na entrada do conversor. O loop marcado como B mostra o arranjo mais simples desta configuração. Uma desvantagem adicional é que toda amônia produzida deve ser comprimida com o gás de reciclo no compressor de reciclo (APPL, 2012b).

O esquema mostrado no loop C, o uso do “compressor de quatro bocais” evita esse desperdício de energia. Com esse arranjo, a compressão de reciclagem segue diretamente após a condensação e separação da amônia. Nesta configuração é possível reciclar o gás usando água de resfriamento ou ar imediatamente antes de ser misturado ao gás de síntese fresco, e reduzir despesas com resfriamento (APPL, 2012b).

No esquema mostrado no loop D, dividir a etapa de resfriamento para condensação de amônia também oferece vantagens quando o gás reciclado é comprimido junto com o gás de síntese fresco. Isso se aplica especialmente às pressões de síntese acima de 250 bar. Nessas pressões, uma maior parte da amônia que se formou pode ser liquefeita por resfriamento com água ou ar (APPL, 2012b).

Com o aumento da pressão, a formação de amônia aumenta. Isso resulta não apenas da situação de equilíbrio mais favorável para a reação, mas também do efeito da velocidade de reação. Nas práticas industriais, há plantas que operam a 80 bar mas também há plantas que operam a 40 bar. Hoje, as plantas são construídas para pressões de síntese de 150 a 250 bar, conforme mostra a Figura 37 (APPL, 1999).

Figura 37: parâmetros típicos de operação para loops de síntese modernos

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

Fonte: (APPL, 2012b)

A performance do conversor também diminui com o aumento da concentração de gases inertes e com o aumento da concentração de oxigênio. Em contraste com isso, a dependência no conversor da razão H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> apresenta um máximo que varia de acordo com a velocidade de operação do gás (APPL, 2012b).

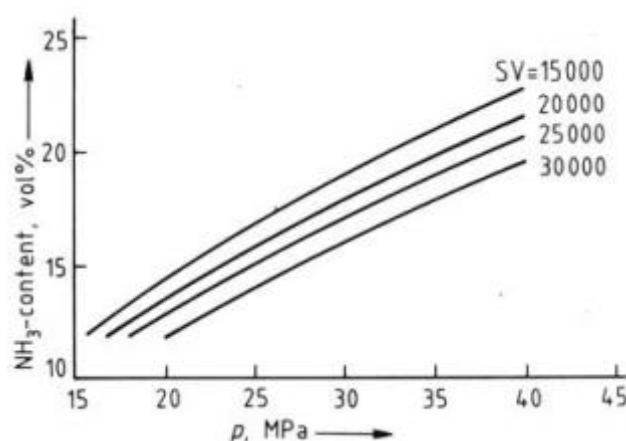
A Figura 38 mostra a performance do reator em produzir amônia em função da pressão de operação e da velocidade do gás.

A Figura 39 mostra a performance do reator em produzir amônia em função de gases inertes e da velocidade do gás.

A Figura 40 mostra a performance do reator em produzir amônia em função da concentração de oxigênio.

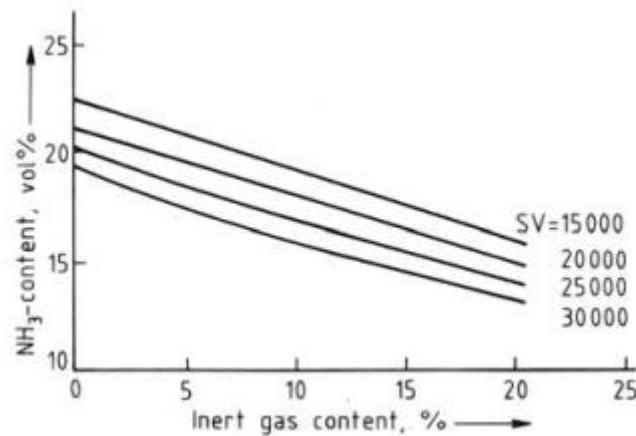
A Figura 41 mostra a performance do reator em produzir amônia em função da razão H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e da velocidade do gás

Figura 38: Performance do reator de amônia em função da pressão de operação e velocidade do gás



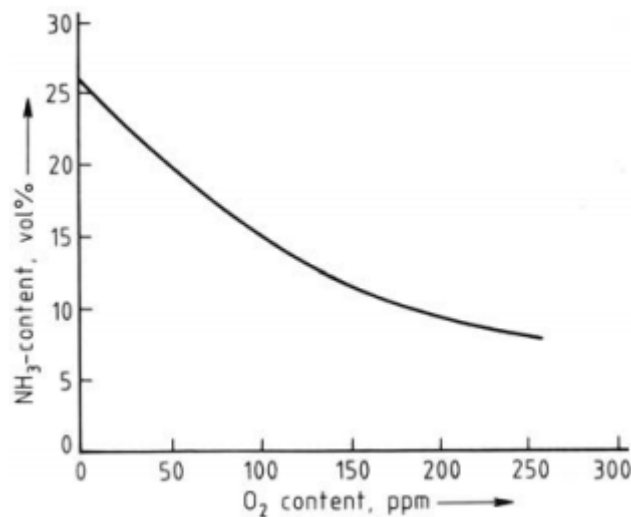
Fonte: (APPL, 2012b)

Figura 39: performance do reator em produzir amônia em função de gases inertes e da velocidade do gás



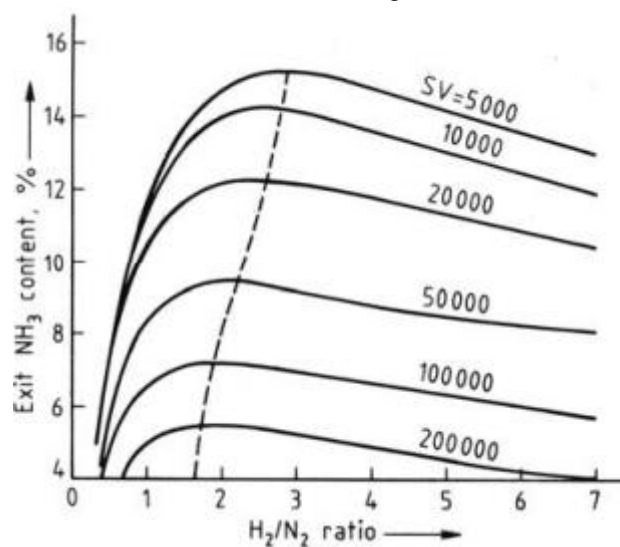
Fonte: (APPL, 2012b)

Figura 40: performance do reator em produzir amônia em função da concentração de oxigênio.



Fonte: (APPL, 2012b)

Figura 41: performance do reator em produzir amônia em função da razão  $\text{H}_2/\text{N}_2$  e da velocidade do gás



Fonte: (APPL, 2012b)



Tipicamente, com o aumento da velocidade do gás, a concentração de amônia no gás efluente diminui, contudo, o ponto de operação escolhido é de se traduz em um aumento na taxa de amônia produzida, apesar da concentração reduzida e plantas em operação geralmente tomam vantagens desse fenômeno. (APPL, 2012b)

Por exemplo, essa característica pode ser utilizada para manter a produtividade de amônia quando o catalisador envelhece e a sua atividade declina. O aumento da velocidade do gás e a queda na atividade do catalisador pode atingir um ponto, mesmo com controle cuidadoso, onde a reação ‘apaga’ e a produção para. Isso ocorre quando o calor da reação não é mais suficiente de prover a temperatura necessária para operar o trocador de calor da alimentação-efluente. O trocador de calor falha em aquecer o gás de alimentação para a temperatura requerida. (APPL, 1999)

Atingir um máximo de produção de amônia requer operar próximo desse ponto de ‘apagão’, o que por sua vez requer um controle muito preciso. Se o projeto for feito para operar próximo dessa região, então é recomendável que os equipamentos sejam maiores do que o recomendado, de modo a obter uma estabilidade de controle mais robusta (APPL, 1999).

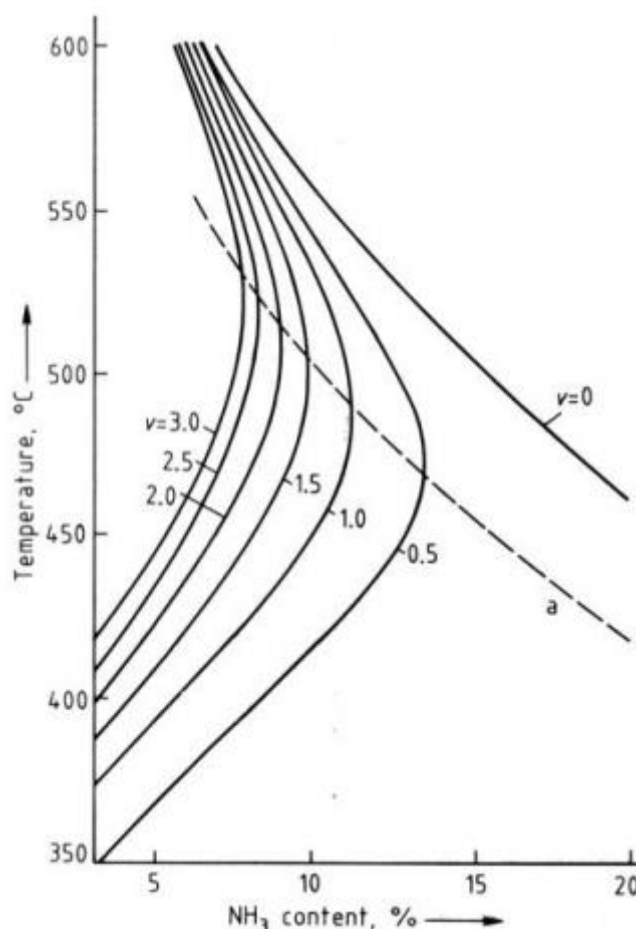
O design de um reator de síntese de amônia não é apenas o cálculo do volume requerido de catalisador. Outros parâmetros têm que ser considerados e para alguns deles, os valores ótimos devem ser encontrados. Isso levanta a pergunta do que significa encontrar um ótimo. Nos primórdios, com restrição de materiais e métodos de fabricação, os conversores eram desenhados para um mínimo de alta pressão e volume e isso significava utilizar um máximo de catalisadores. Hoje, o objetivo é otimizar a recuperação de calor, buscando sempre o seu máximo e também em minimizar o investimento total no loop da síntese. (APPL, 2012b)

O desenho de um conversor de amônia é uma tarefa árdua de engenharia e engenharia química. O cálculo dos parâmetros inclui dimensões e números de leitos catalíticos, perfil de temperaturas, composições dos gases e queda de pressão. Desse modo, um modelo matemático adequado é necessário para tal (APPL, 2012b)

O perfil de temperatura da reação é de interesse particular porque as taxas de reação respondem vigorosamente a mudanças de temperatura. A

Figura 42 plota linhas de taxas constantes de velocidade de reação e ilustram a sua dependência na temperatura e na concentração de amônia.

Figura 42: Taxa de reação de  $N_2$  como função da temperatura e concentração de amônia, a 20 Mpa e 11% de inertes no gás de síntese.



Fonte: (APPL, 2012a)

A linha que marca taxa zero corresponde ao equilíbrio em função da concentração de amônia e temperatura. De acordo com a Figura 42, é aparente que exista uma temperatura definida de modo que a taxa de reação atinge um máximo dada qualquer concentração de amônia, e a curva 'a' representa essa região de temperatura – concentração. Para manter um máximo na taxa de reação, a temperatura deve diminuir conforme a concentração de amônia aumenta. Se o objetivo é desenhar ou operar um reator com otimização do catalisador, então este deve seguir a linha 'a' que corresponde a esses máximos reacionais. É obvio que, na realidade, esse perfil 'ideal' de temperatura – concentração não pode ser alcançado. Se o gás de síntese com 3% de amônia entrar no conversor, ele não pode ser aquecido à temperatura ideal por trocadores de calor porque a temperatura alta requerida não existe no sistema do conversor. De moto a atingir essa temperatura 'ideal', a primeira porção do

catalisador deve operar adiabaticamente. Considerações da vida útil do catalisador requer que a temperatura não exceda limites recomendados pelo fabricante, que ficam em torno de 530°C. Seguindo esse aumento adiabático de temperatura, é possível minimizar a quantidade de catalisador requerida por resfriamento do gás de síntese ao longo do seu progresso, de modo que a temperatura siga a curva 'a'. (APPL, 2012b)

Quando os conversores eram desenhados para operar a altas pressões e temperaturas e antes do advento de melhores materiais de construção, o desenho do conversor representava a real limitação na capacidade da planta. Para maximizar a produção dele e a capacidade da planta, era necessário otimizar o uso do catalisador e o perfil temperatura – conversão era comparado ao 'ideal' para otimizar o uso da alta pressão. (APPL, 2012b)

Comercialmente, os conversores se dividem em duas configurações: os res:

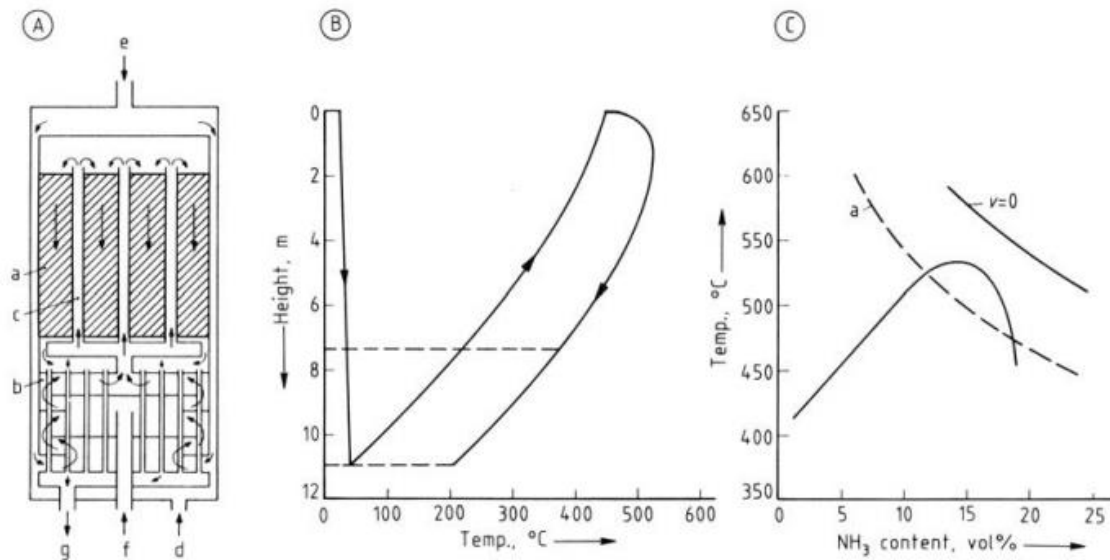
1 – Conversores com resfriamento interno promovidos por tubos que percorrer o leito catalítico ou com catalisador dentro de tubos e o meio refrigerante percolando o lado do casco. Geralmente o meio resfriante era o próprio gás de alimentação, que pode fluir contracorrente ou paralelo aos tubos (conversores resfriados por tubos) (APPL, 2012b).

2 – O volume do catalisador é dividido em diversos leitos onde a reação procede adiabaticamente. Entre cada leito, o calor é removido por injeção de gás de síntese mais frio ou por resfriamento indireto via produção de vapor (conversores multitubos por resfriamento indireto). (APPL, 2012b).

Dessas características, diversos conversores foram comercialmente produzidos e estão com os esquemas dispostos nas figuras abaixo

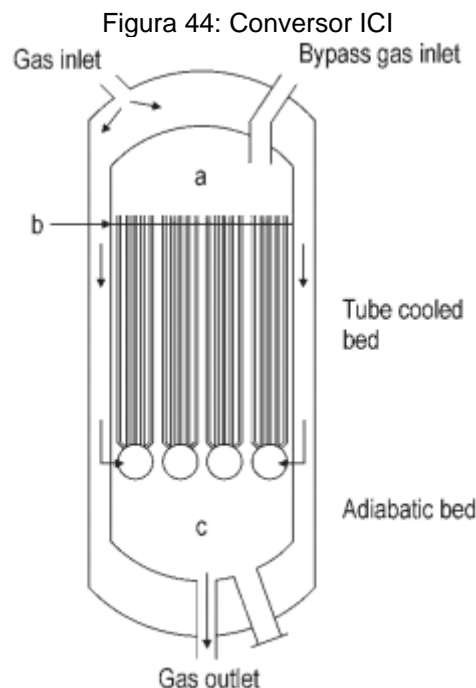
A Figura 43 mostra: A) conversor Tennessee Valley Authority (TVA) de resfriado por tubos contracorrentes; B) perfil de temperatura ao longo do conversor; C) Concentração de amônia versus temperatura. Onde 'a' é o catalisador, 'b' o trocador de calor, 'c' tubos de resfriamento, 'd' entrada principal de gás, 'e' entrada da parede de resfriamento do vaso, 'f' entrada do gás de controle de temperatura, 'g' saída do gás

Figura 43: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 44 apresenta um conversor ICI resfriado por tubos, onde 'a' é o topo do leito catalítico, 'b' os tubos refrigerantes, 'c' o catalisador.

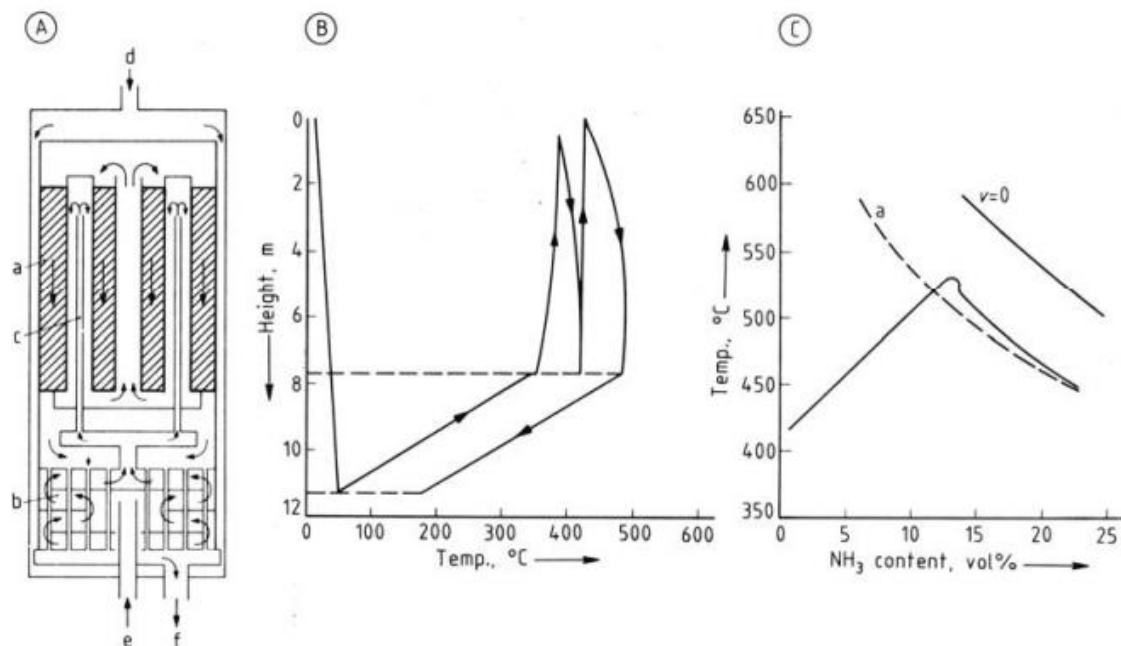


Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 45 apresenta um conversor em cocorrente resfriado por tubos. A) é o conversor, B) o perfil de temperatura ao longo do reator e C) a concentração de amônia versus temperatura. 'a' é o catalisador, 'b' o trocador de

calor, 'c' tubos de refrigeração, 'd' entrada do gás, 'e' entrada do gás de controle de temperatura, 'f' saída do gás

Figura 45: Conversor cocorrente resfriado por tubos

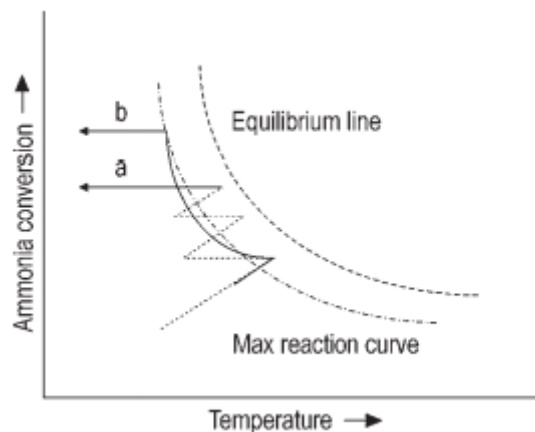


Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 46 mostra o perfil de temperatura do conversor IAC Casale

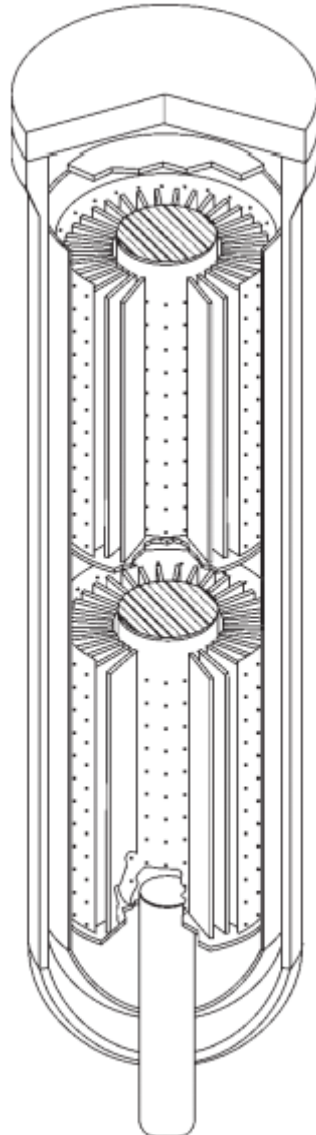
A Figura 47 mostra o conversor IAC Casale que possui aletas internas para controle de temperatura.

Figura 46: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



Fonte: (APPL, 2012b)

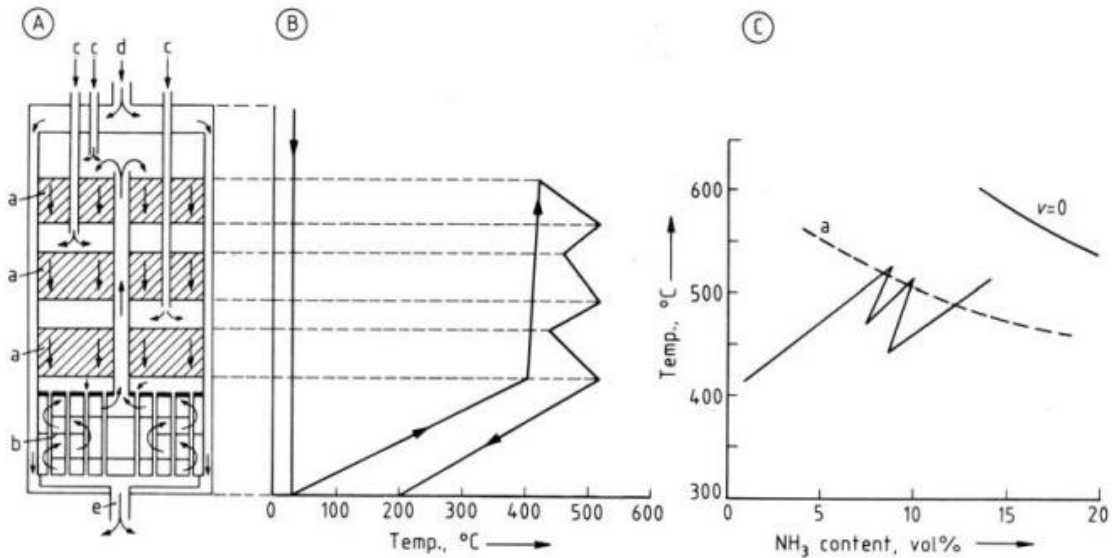
Figura 47: Conversor IAC Casale com aletas internas



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 48 mostra um conversor multitubo com resfriamento intercâmbio. A) é o conversor, B) é o perfil de temperatura, C) é a concentração de amônia. 'a' é o catalisador, 'b' é o trocador de calor, 'c' é a entrada dos gases de resfriamento, 'd' é a entrada dos gases e 'e' é a saída do gás.

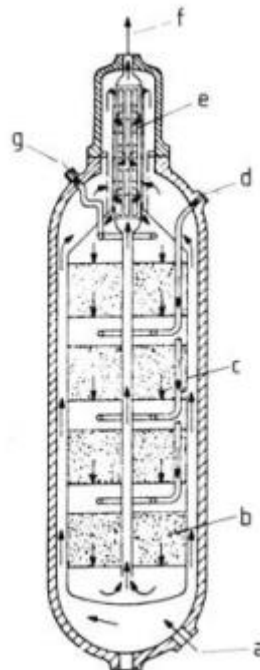
Figura 48: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 49 mostra um conversor Kellog vertical de quatro leitos. 'a' é a entrada de gases, 'b' é o leito catalítico, 'c' cesta, 'd' têmpera, 'e' intercambiador, 'f' saída do gás, 'g' by-pass.

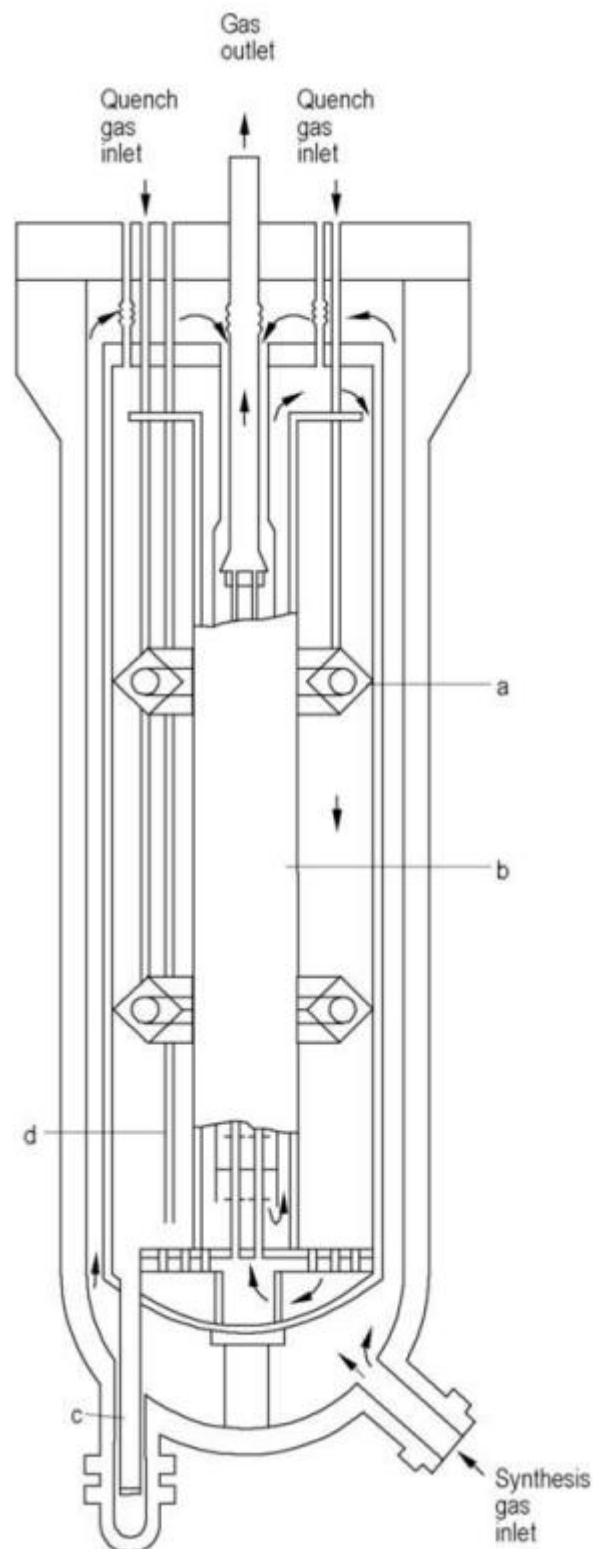
Figura 49: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 50 mostra um conversor ICI lozenge. 'a' distribuidores de gás de têmpera, 'b' trocadores de calor, 'c' bocal de descarga do catalisador, 'd' tubo para termopares.

Figura 50: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



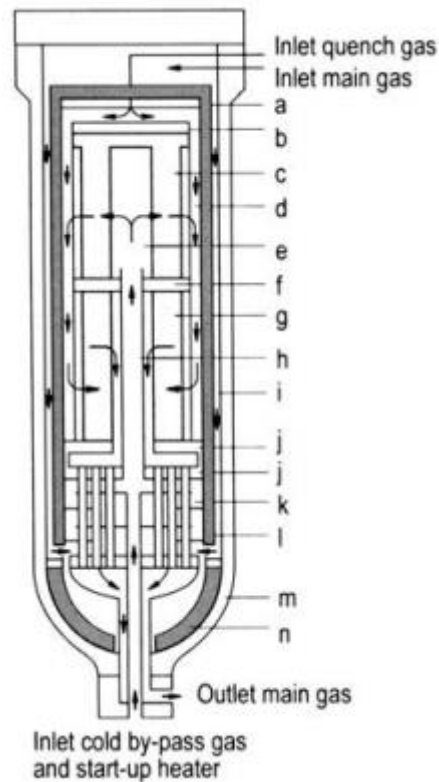
Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 51 mostra um conversor Haldor Topsoe S100. 'a' tampa exterior do vaso interior, 'b' tampa interior do vaso interior, 'c' primeira câmara de catalisador, 'd' espaço anular interior, 'e' tubo central perfurado 'f' placa de suporte do catalisador, 'g' segunda câmara de catalisador, 'h' tubo de



transferência, 'i' espaço anular exterior, 'j' placa de suporte do catalisador, 'k' trocador de calor, 'l' fibra refratária, 'm' vaso de pressão, 'n' cimento refratário.

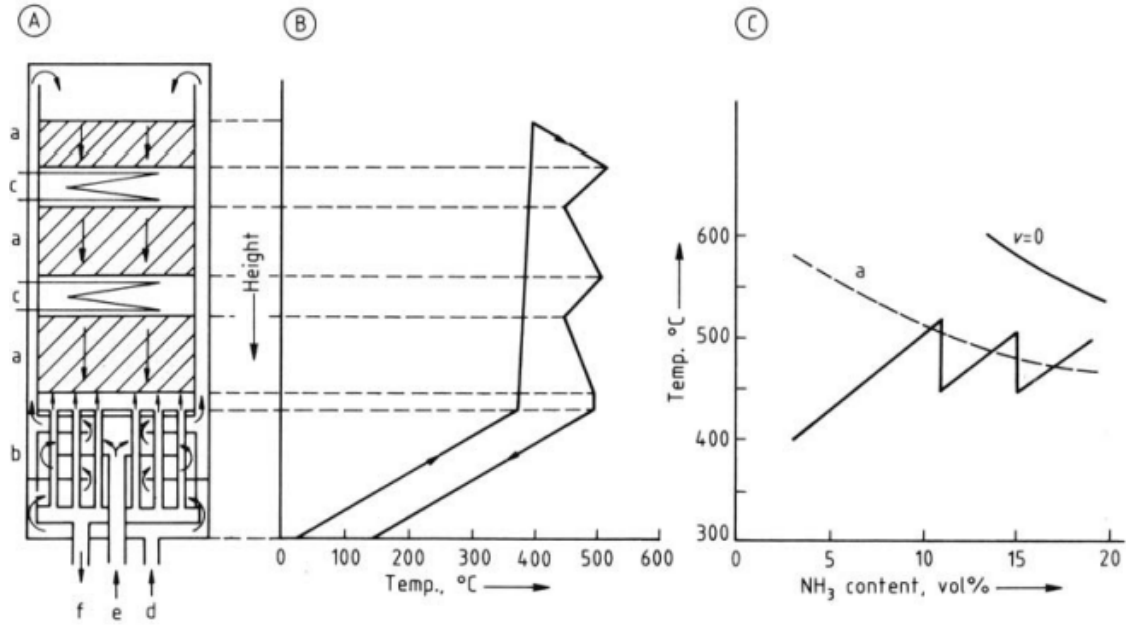
Figura 51: Conversor Haldop Topsoe S100



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 52 mostra A) conversor multileito com resfriamento indireto, B) perfil de temperatura, C) concentração de amônia versus temperatura 'a' catalisador, 'b' trocador de calor, 'c' seção de resfriamento, 'd' entrada de gás, 'e' entrada do gás de controle de temperatura, 'f' saída do gás.

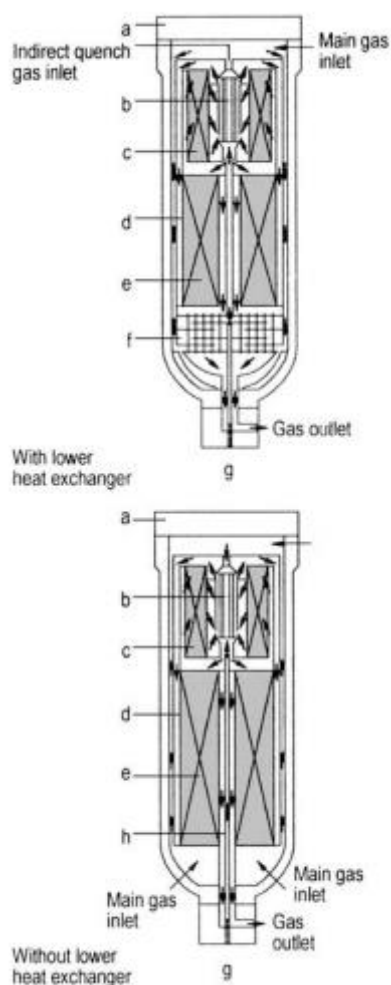
Figura 52: Conversor multileito com resfriamento indireto.



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 53 mostra um conversor Topsoe da série S200. 'a' vaso de pressão, 'b' trocador de calor interleito, 'c' leito catalítico #1, 'd' anel ao redor do leito catalítico, 'e' leito catalítico #2, 'f' trocador de calor inferior, 'g' by-pass frio, 'h' tubo do by-pass frio

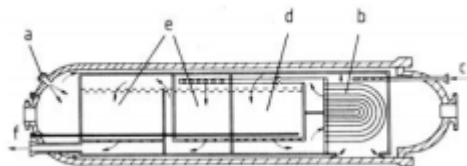
Figura 53: Conversor Topsoe da série S200



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 54 mostra um conversor Kellog horizontal com interresfriamento

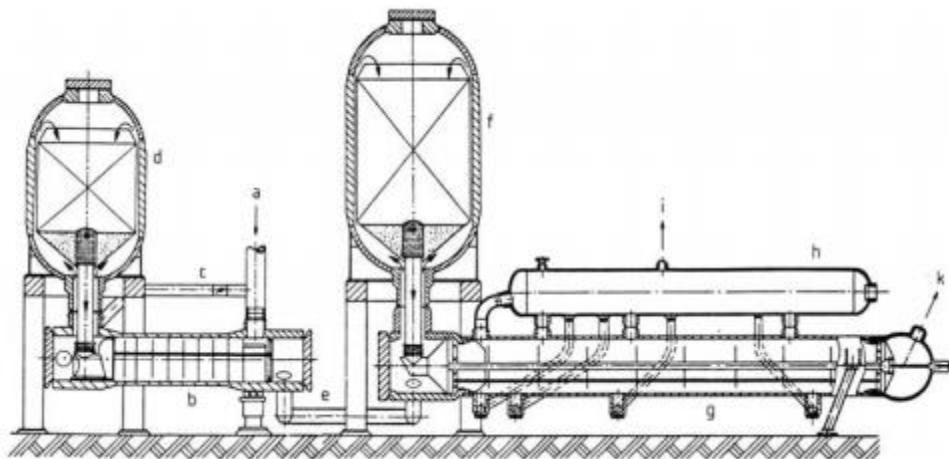
Figura 54: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 55 mostra um conversor CF Braun com trocador de calor interleito e boiler de calor de descarte. 'a' entrada do gás, 'b' alimentação, 'c' by-pass, 'd' primeiro leito, 'e' linha para o segundo leito, 'f' segundo leito, 'g' boiler de calor de descarte, 'h' tambor de vapor, 'i' saída de vapor, 'k' saída de gás

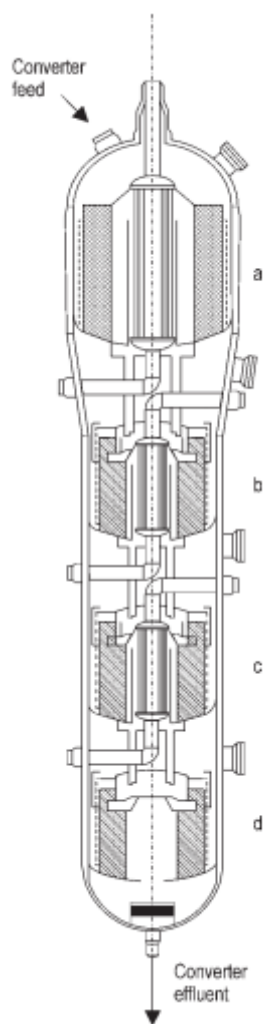
Figura 55: Conversor CF Brauno com trocador de calor interleito e boiler de calor de descarte



Fonte: (APPL, 2012b)

A Figura 56 mostra um conversor KAAP de quatro leitos.

Figura 56: Conversor TVA, perfil de temperatura e concentração



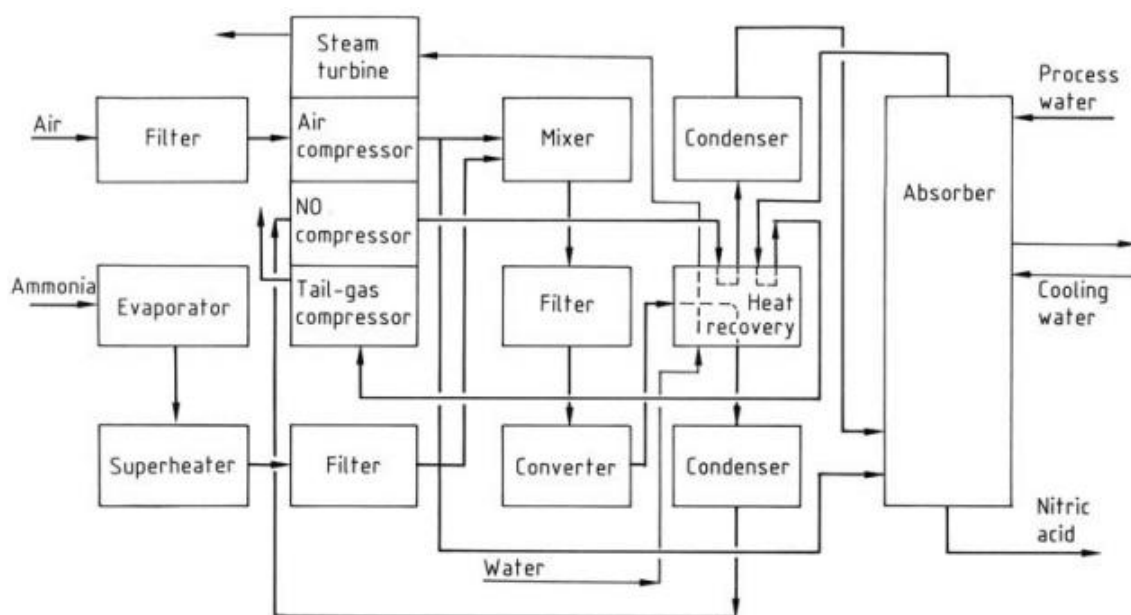
Fonte: (APPL, 2012b)

## 5.2 – Ácido nítrico

### 5.2.1 – Fluxograma

Diversas rotas tecnológicas foram implementadas ao longo dos anos e várias plantas foram produzidas. Elas se dividem na qualidade do ácido que se deseja produzir: ácido fraco ou ácido forte, contudo todas elas possuem uma estrutura básica de equipamentos. A Figura 57 sumariza os equipamentos necessários para implementar as três etapas químicas envolvidas na produção de ácido nítrico.

Figura 57: equipamentos necessários para uma planta de ácido nítrico



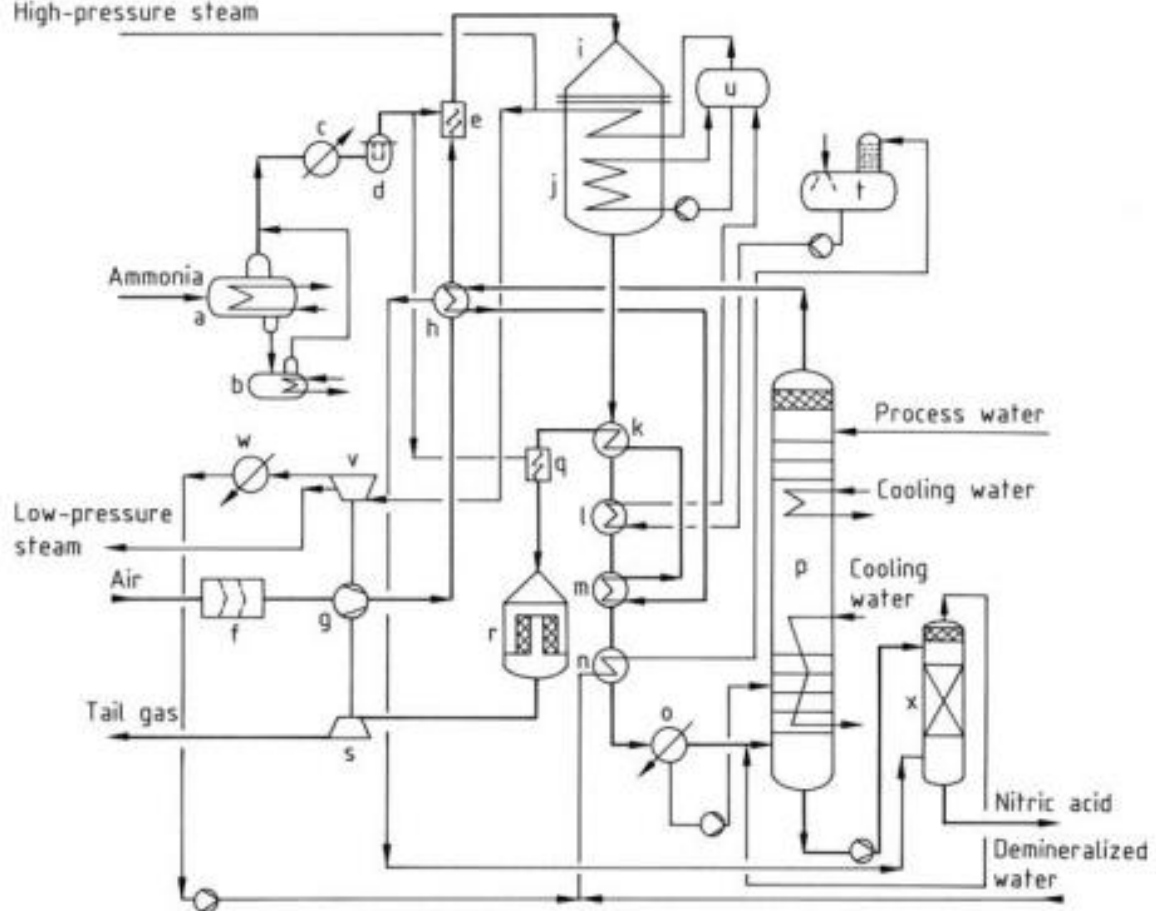
Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.1.1 – Produção de ácido fraco

A Figura 58 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido fraco. Este processo ocorre a médias pressões (cerca de 550 kPa) (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). 'a' evaporador de amônia, 'b' stripper da amônia, 'c' preaquecedor da amônia, 'd' filtro de gás da amônia 'e' mixer amônia

- ar 'f' filtro de ar 'g' compressor de ar 'h' preaquecedor de gás residual III 'i' reator  
 'j' caldeira de calor residual 'k' preaquecedor de gás residual I 'l' economizador  
 'm' preaquecedor de gás residual 'n' preaquecedor de água de alimentacao 'o'  
 resfriador – condensador 'p' torre de absorção 'q' misturador de amônia e gas  
 residual 'r' reator BASF catalítico de gás residual 's' turbina de expansão do gás  
 residual 't' tanque de água de processo com deaerador 'u' tambor de vapor 'v'  
 turbina a vapor 'w' condensador da turbina a vapor 'x' bleacher

Figura 58: fluxograma do processo de produção de ácido nítrico fraco a média pressão

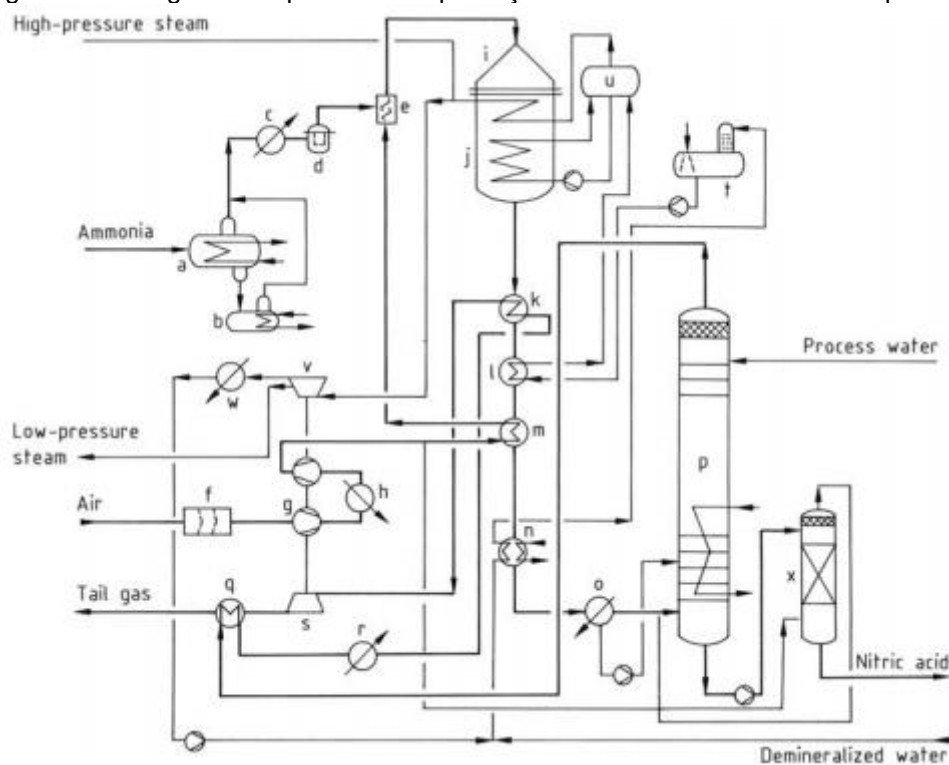


Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 59 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido fraco. Este processo ocorre a altas pressões (cerca de 1 MPa) (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). 'a' evaporador de amônia, 'b' stripper da amônia, 'c' preaquecedor da amônia, 'd' filtro de gás da amônia 'e' mixer amônia - ar 'f' filtro de ar 'g' compressor de ar 'h' resfriador interestágio 'i' reator 'j' caldeira

de calor residual 'k' preaquecedor de gás residual 'l' economizador 'm' preaquecedor de ar 'n' preaquecedor de água de alimentação 'o' resfriador – condensador 'p' torre de absorção 'q' preaquecedor de gás residual 'r' preaquecedor de gás residual 's' turbina de expansão do gás residual 't' tanque de água de processo com deaerador 'u' tambor de vapor 'v' turbina a vapor 'w' condensador da turbina a vapor 'x' bleacher

Figura 59: fluxograma do processo de produção de ácido nítrico fraco a alta pressão

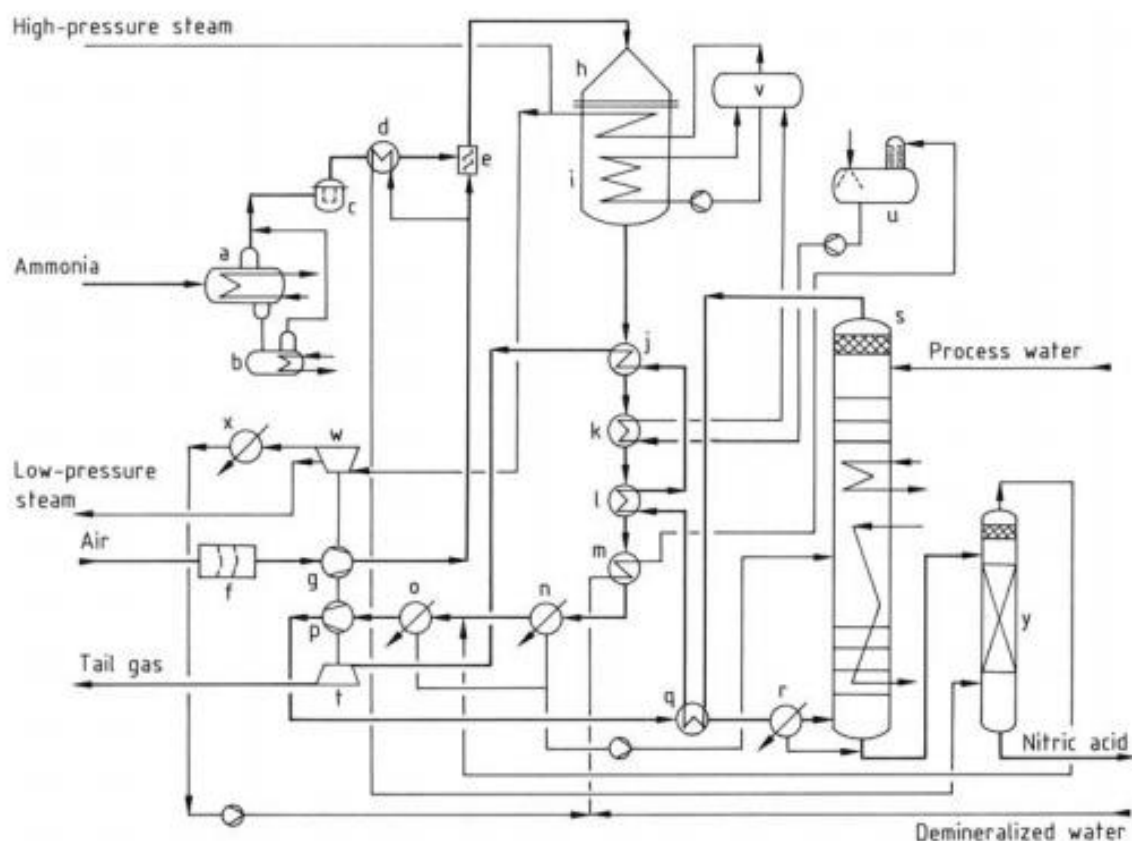


Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 60 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido fraco. Este processo ocorre em duas pressões distintas (cerca de 550 kPa no queimador e 1.1 MPa na torre de absorção) (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). 'a' 'b' 'c' 'd' 'e' 'f' 'g' 'h' 'i' 'j' 'k' 'l' 'm' 'n' 'o' 'p' 'q' 'r' 's' 't' 'u' 'v' 'w' 'x'

. 'a' evaporador de amônia, 'b' stripper da amônia, 'c' filtro de amônia 'd' preaquecedor de amônia 'e' mixer amônia - ar 'f' filtro de ar 'g' compressor de ar 'h' reator 'i' caldeira de calor residual 'j' preaquecedor de gás residual 'k' economizador 'l' preaquecedor de gás residual 'm' preaquecedor de água 'n' resfriador – condensador 'o' resfriador – condensador 'p' compressor de gás nitroso 'q' preaquecedor de gás residual 'r' resfriador – condensador 's' torre de absorção 't' turbina de expansão do gás residual 'u' deaerador do tanque de água de processo 'v' tambor de vapor 'w' turbina a vapor 'x' condensador do vapor da turbina 'y' bleacher

Figura 60: fluxograma do processo de produção de ácido nítrico fraco com duas pressões distintas



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.1.2 – Produção de ácido forte

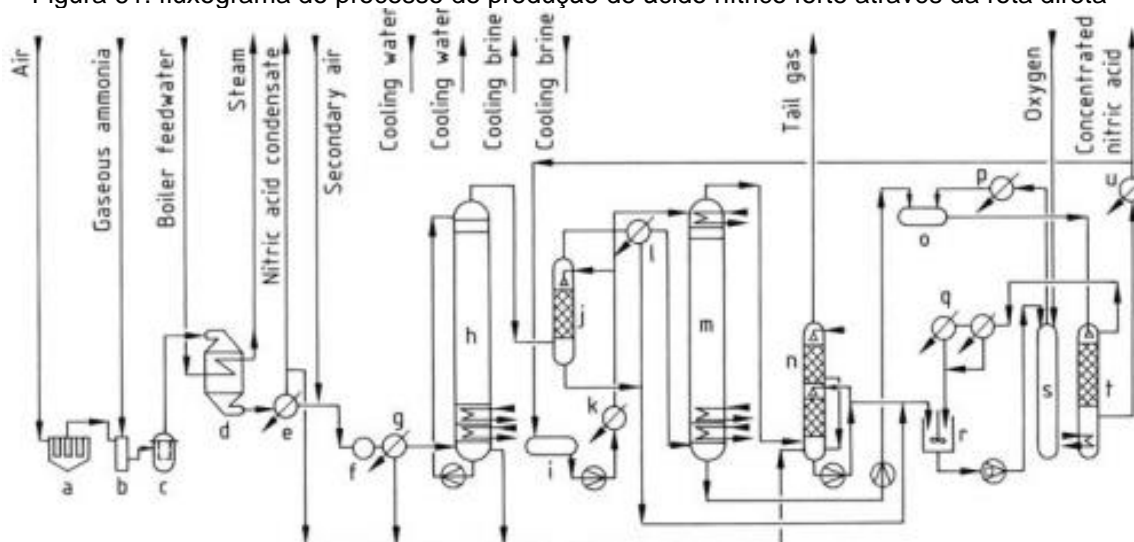
A produção de ácido nítrico forte se dá por duas rotas. A primeira é a rota direta, onde a própria planta produz o ácido forte. A segunda rota é a indireta, onde ácido nítrico fraco é concentrado através de um dos dois processos:



processo de ácido sulfúrico e processo de nitrato de magnésio. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 61 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido forte pela rota direta (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). 'a) filtro de ar; b) mixer amônia - ar; c) filtro do gás misturado d) reator e) resfriador; f ) Compressor; g) resfriador; h) Torre de oxidação ; i) tanque de recirculação de ácido; j) pós-oxidador; k) resfriador; l) resfriador; m) torre de absorção; n) torre de absorção final; o) tanque de ácido bruto; p) resfriador; q ) Precondensador; r) tanque agitado; s) reator; t) Bleacher; u) resfriador

Figura 61: fluxograma do processo de produção de ácido nítrico forte através da rota direta

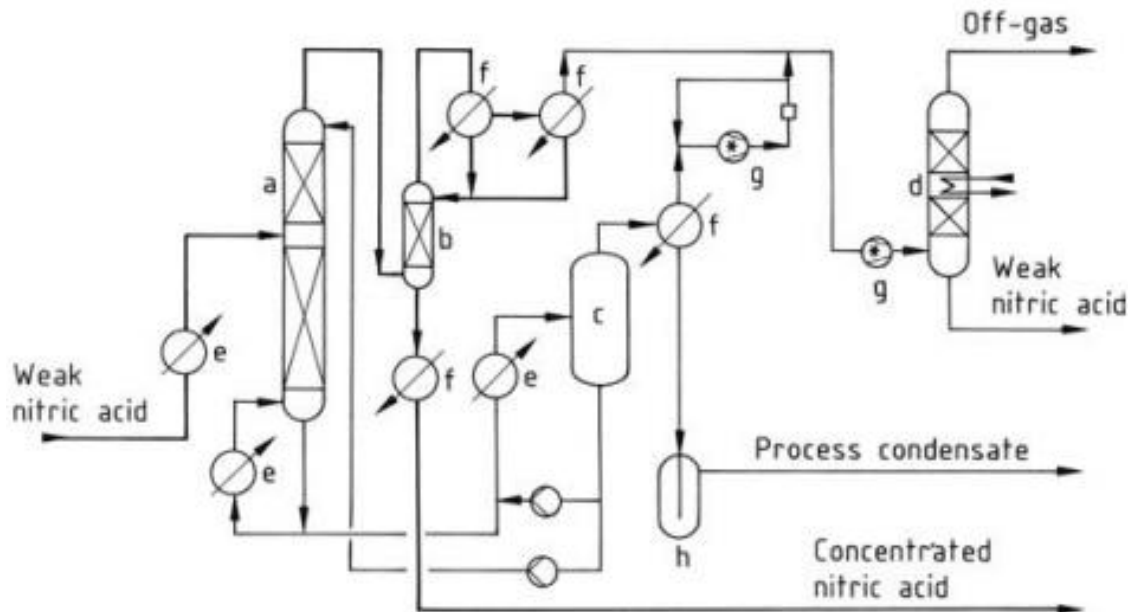


Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 62 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido forte pela rota indireta com ácido sulfúrico (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

a) Torre de concentração; b) condensador-deaerador; c) torre de concentração de ácido sulfúrico d) tratamento do gás residual e) Preaquecedor; f) resfriador; g) soprador; h) Separador

Figura 62: fluxograma do processo de produção indireta de ácido nítrico forte com ácido sulfúrico – processo Plinke - NACSAL

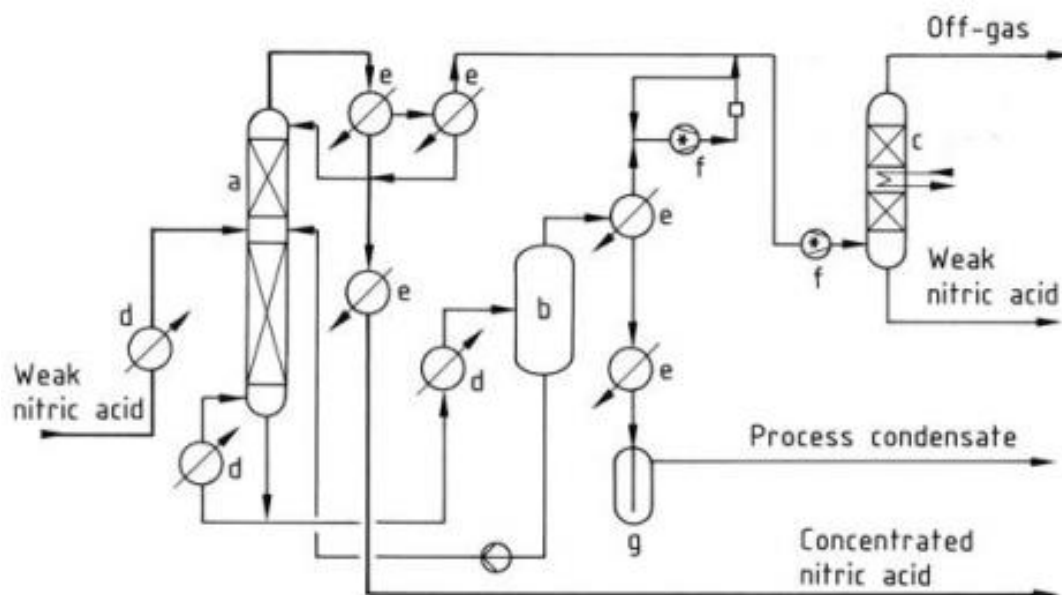


Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 63 apresenta o fluxograma do processo de produção de ácido forte pela rota indireta com nitrato de magnésio – processo Plinke MAGNAC (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012). a) Torre de concentração; b)

evaporador a vácuo; c) tratamento do gás residual; d) Preaquecedor; e) resfriador; f) soprador; g) Separador

Figura 63: fluxograma do processo de produção indireta de ácido nítrico forte com ácido sulfúrico – processo Plinke - MAGNAC



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

## 5.2.2 – Operações Unitárias

### 5.2.2.1 - Filtro de ar

Um filtro de ar multiestágio é normalmente empregado na entrada de ar e deve remover 99,9% de todas as partículas maiores que 0,5 mm. Os meios filtrantes típicos são plástico e fibra de vidro. O meio suporte do filtro deve ser feito de aço inox. Filtros de ar devem ser substituídos regularmente porque eles podem entupir e causar queda de pressão excessiva (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012).

### 5.2.2.2 - Filtro de amônia

Esse filtro remove contaminantes sólidos, especialmente pequenas partículas de ferrugem. 99,9% de todas as partículas maiores que 3 mm devem ser eliminadas. A seleção do filtro requer considerações de que traços de óleos e cloretos estão presentes na amônia. Materiais já testados são teflon e metais sinterizados. Polipropilenos e filtros cerâmicos de cartuchos também são empregados. A filtração da amônia deve remover 99,9% do óleo e partículas sólidas maiores que 0,5 mm. A queda de pressão é maior que 10 kPa,

dependendo do tipo de filtro escolhido. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.3 - Filtro de gás misturados

O filtro de gás misturado promove limpeza da mistura amônia ar e melhora a mistura dos componentes. Ele deve remover 99,8% de todo o particulado maior que 1,5 mm. Os contaminantes na mistura gasosa não possuem origem apenas externa, mas podem também ser frutos da corrosão dentro do sistema. Portanto, este filtro deve ser instalado o mais próximo possível do queimador. Cartuchos cerâmicos são empregados e geralmente o dióxido de silício é o principal componente. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.4 – Misturador

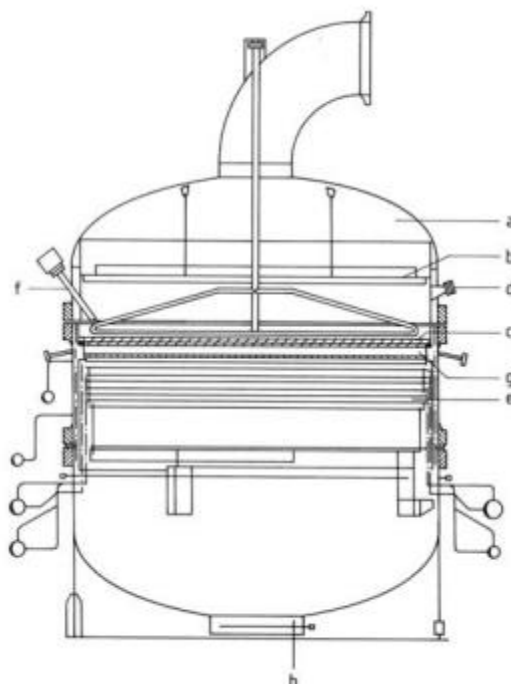
O misturador estático é empregado para dois propósitos em plantas de ácido nítrico: 1) misturar amônia e ar numa razão de 1:10 para a oxidação catalítica; 2) misturar amônia ao gás residual numa razão de 1:100 para a redução catalítica do NO<sub>x</sub> como parte do tratamento residual. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

De um ponto de vista econômico, a homogeneidade na mistura anterior ao reator é importante, visto que excessos de amônia locais no queimador podem colocar em risco a segurança da planta devido ao limite explosivo e também podem causar superaquecimento do catalisador. Baixa qualidade de mistura reduz a conversão de amônia para monóxido de nitrogênio e aumenta a perda de platina no catalisador. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.5 - Queimador e caldeira de calor residual

O calor da reação liberado durante a combustão da amônia é utilizado para produzir vapor e pré-aquecer o gás residual. O vapor é produzido em uma caldeira de calor residual localizada imediatamente abaixo do queimador, conforme mostra a Figura 64. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

Figura 64: reator de oxidação catalítica com recuperação de calor - Lentjes



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

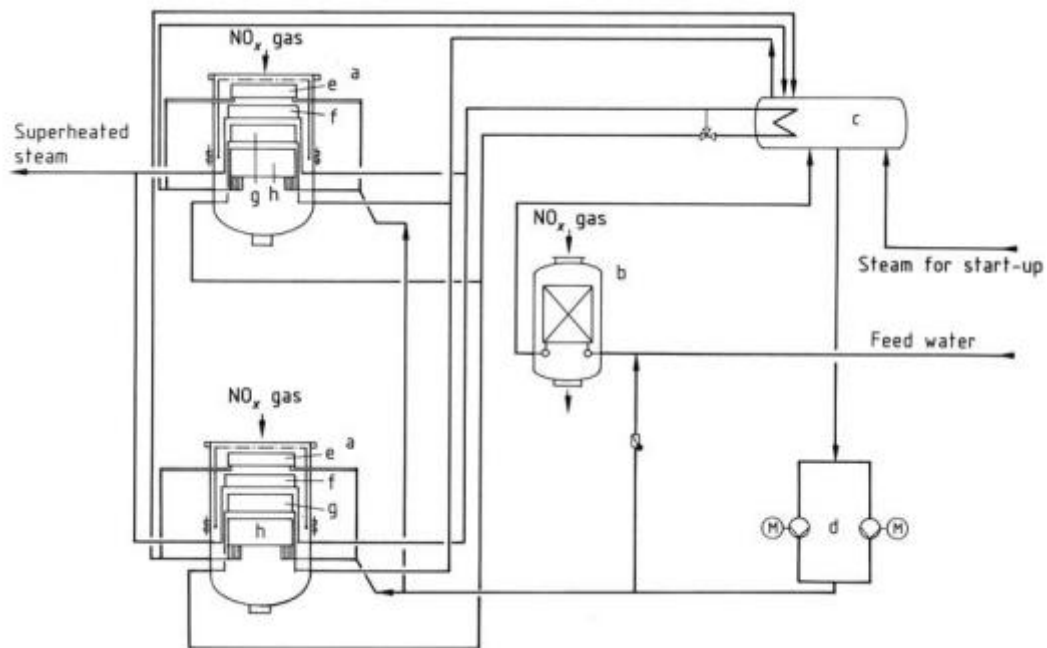
O queimador consiste numa cesta empacotada com material de preenchimento para garantir distribuição uniforme do gás. Gases de recuperação de platina estão localizadas logo acima do material de preenchimento e as gases com o catalisador estão localizadas logo acima das gases de recuperação. O cesto de queima está preso entre as flanges da cabeça do queimador e a caldeira. Para garantir uma melhor distribuição da mistura reacional, o queimador contém uma placa perfurada em formato de colméia. Queimadores de hidrogênio são utilizados para a ignição dos queimadores. A temperatura da gaze é medida e o espaço acima da gaze pode ser observado através de janela de inspeção. As gases brilham um vermelho intenso durante a catálise.

O pré-evaporador está localizado diretamente abaixo da cesta de queima e protege o gás efluente de superaquecimento. O superaquecedor é seguido pelo evaporador principal. Tubos de evaporação são instalados na parede para resfriar e proteger da temperatura excessiva.

A Figura 65 mostra um fluxograma de como o calor residual é utilizado para gerar vapor. Água de alimentação é guiada através do economizador (b) para um tambor de vapor (c). Água em equilíbrio térmico com o vapor é bombeada do tambor através dos evaporadores. O vapor do tambor vai primeiro para o superaquecedor inferior (g) e então é resfriado no tambor de modo que a

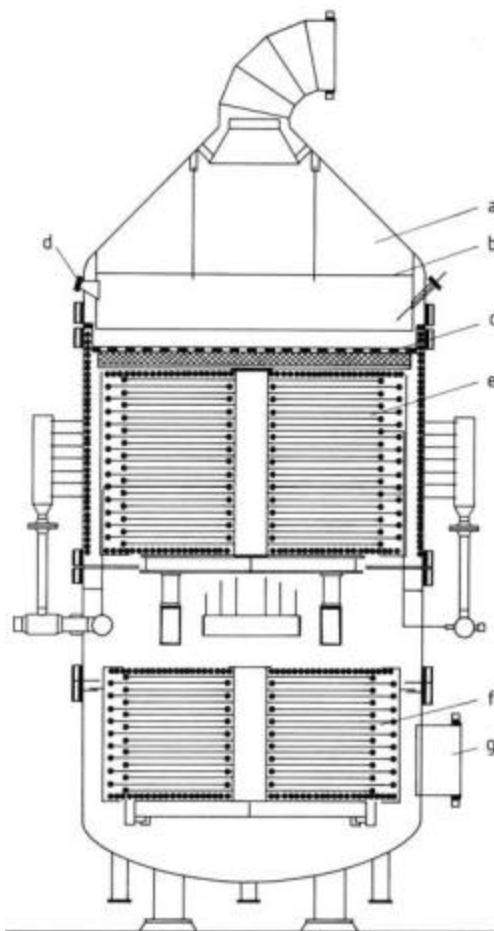
temperatura desejada seja obtida no superaquecedor superior (f). Sistemas com um economizador integrado na caldeira residual também se provaram aptos ao serviço, como mostra a Figura 66. Nela, assim como na Figura 64, os trocadores de calor podem ser arrançados em um disco espiral ou formar um pacote quadrado.

Figura 65: Fluxograma de conexões de água e vapor efluentes através de trocadores de calor



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

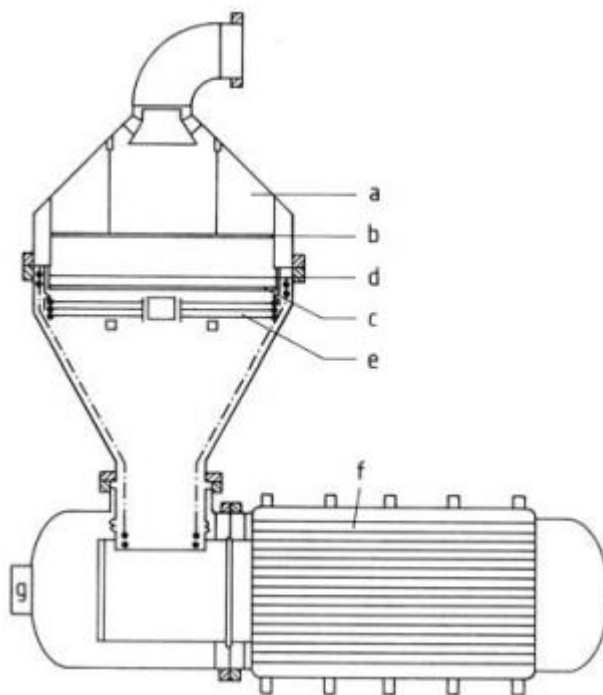
Figura 66: Reator de oxidação catalítica com recuperação integrada de calor – Steinmuller



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

Um evaporador casco-e-tubo com circulação natural também pode ser utilizado, conforme mostra a Figura 67. Os tubos do superaquecedor (e) são de novo arrançados numa espiral plana. Estas caldeiras de calor residual são particularmente adequadas para plantas pequenas ou que usam baixa pressão de vapor. Rachaduras causadas por stress de corrosão são um problema especial para os tubos do economizador. Partidas sempre levam para formação de sais de amônia; ácido nitroso e nítrico também podem condensar. Para prevenir um ataque corrosivo rápido, o equipamento é preaquecido antes da partida e a água de alimentação é aquecida para uma alta temperatura. Essas caldeiras podem ser desenhadas para pressões acima de 10 MPa e temperaturas superiores a 550 °C. O vapor produzido é utilizado pra impulsionar a turbina.

Figura 67 Reator de oxidação catalítica com recuperação integrada de calor e trocador de calor casco-e-tubo– Steinmuller



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.6 - Compressor e turbinas

Maquinários num eixo comum são utilizados para comprimir gases e fornecer a potência necessária para esse propósito. Fontes de potência são os gases residuais, vapor gerado pelo queimador ou um motor elétrico. O gás residual pode fornecer de 35 a 100% da energia necessária para comprimir os gases requeridos no processo, com o restante vindo da turbina a vapor. O maquinário utilizado depende do processo de ácido nítrico utilizado e consiste num compressor de ar, compressor de gás nitroso, turbina do gás residual e turbina a vapor ou motor elétrico.

Os compressores de gás nitroso são sempre de design radial, mas maquinário axial também está disponível. O desenho e operação deve levar em conta duas propriedades particulares do gás da corrente: 1) nitritos e nitratos podem ser formados; 2) o gás nitroso é tóxico e altamente corrosivo; 3) reações químicas podem ocorrer quando o gás nitroso é comprimido. Amônia que não reagiu está presente na saída do queimador e isso pode gerar acúmulos de nitritos e nitratos e se não forem removidos regularmente. Se a temperatura exceder 240 °C, combustão ou explosão é possível. Para evitar explosão, água ou vapor é espirrado no compressor a cada 8 horas de operação. Como o gás

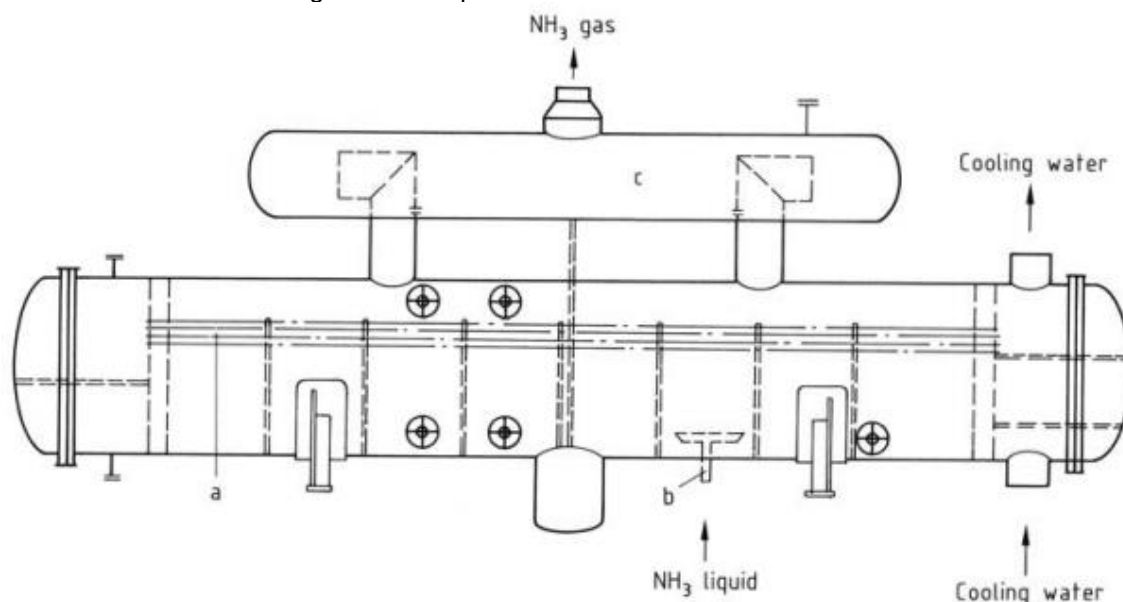


nitroso é altamente tóxico, ele não deve ser permitido escapar do compressor. Desse modo, a máquina é equipada com selos de ar. Reações químicas também devem ser levadas em conta no desenho desses compressores. A dissociação endotérmica de  $\text{N}_2\text{O}_4$  remove calor da corrente e pode resfriar o gás em mais de  $20^\circ\text{C}$

#### 5.2.2.7 - Evaporador de amônia

Vários tipos de equipamentos podem ser utilizados para evaporação da amônia. A Figura 68 mostra um evaporador casco-e-tubo com coletor de névoa. Água de resfriamento no lado do tubo é usada para esfriar a evaporação. Em plantas de pressões médias, o calor de vaporização também é tomado de água resfriada e utilizado como refrigerante na etapa de absorção.

Figura 68: Evaporador casco-e-tubo de amônia



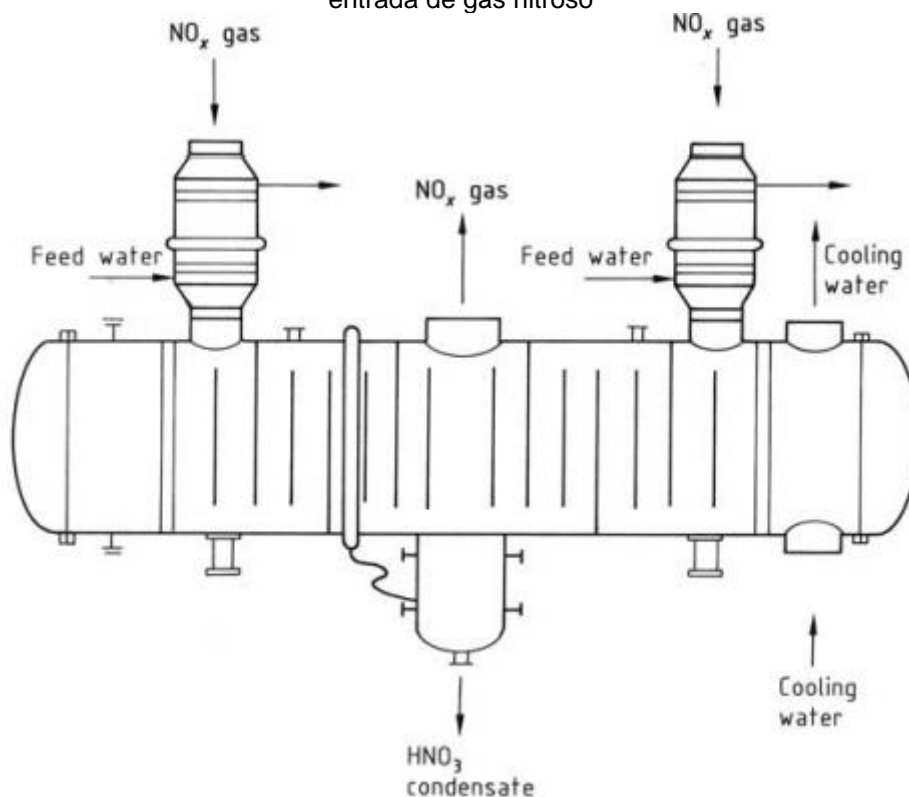
Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.8 – Resfriador–condensador do gás

No resfriador-condensador, a temperatura é diminuída abaixo do ponto de orvalho do gás nitroso de entrada. O condensado de ácido nítrico possui concentração de cerca de 40% (massa) a pressões médias. O desenho térmico do resfriador-condensador é difícil porque a etapa de resfriamento envolve reação química em ambas as fases gasosa e líquida (o condensado que acaba de se formar). Na figura 69, o gás nitroso passa pelo lado do casco através das

duas entradas, onde cada uma reverte a direção quatro vezes. O calor é absorvido pela água de resfriamento.

Figura 69: Resfriador-condensador com pré-aquecedores água de alimentação acoplados na entrada de gás nitroso



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

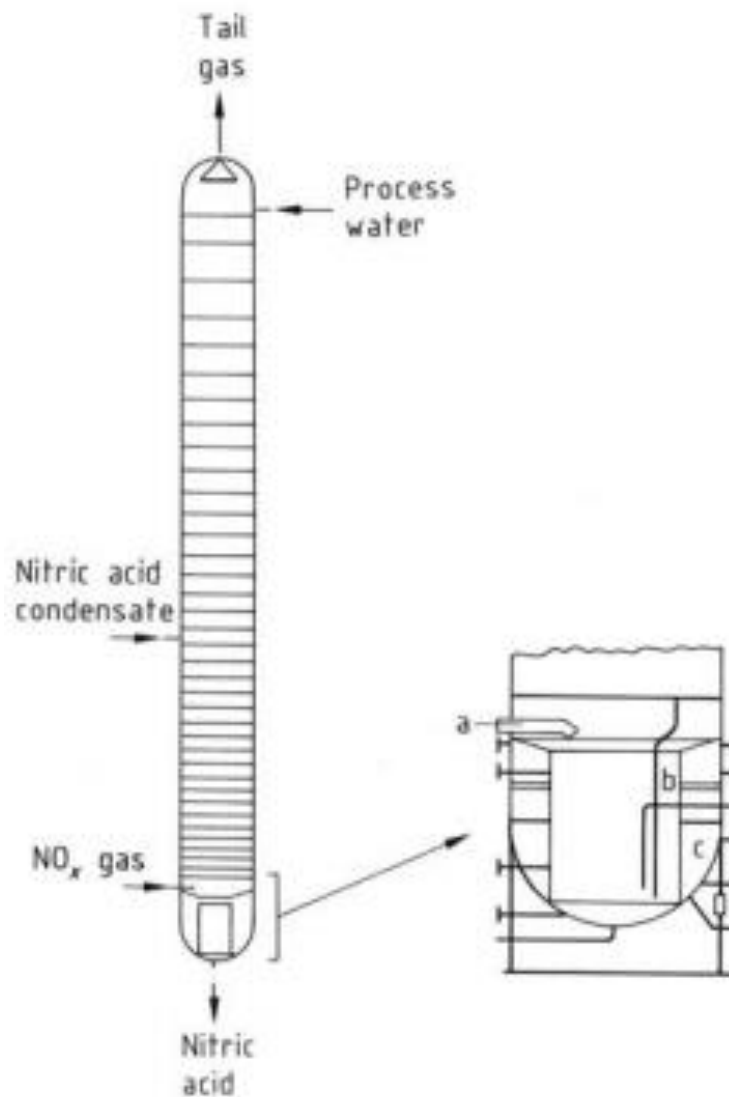
#### 5.2.2.9 - Torre de absorção

O desenho da torre de absorção é governado pelos cálculos dos processos oxidativos e o desenho térmico. Porque o processo de oxidação ocorre mais devagar conforme a concentração de  $\text{NO}_x$  nas torres diminui, o espaçamento entre pratos aumenta.

A Figura 70 mostra uma torre de absorção. Nela, a formação de ácido ocorre principalmente no terço inferior da torre, onde o  $\text{NO}_x$  é reduzido nos dois terços superiores da torre. Como resultado, a maioria do calor deve ser retirada no terço inferior da torre, e isto é feito através de bobinas de resfriamentos nos pratos. As bobinas nos pratos superiores resfriam o  $\text{NO}$  contra a corrente de água fria, porque a oxidação acontece mais rapidamente a baixas temperaturas. As torres de absorção mais modernas possuem pratos de peneira, que são compartimentos construídos na base da torre que separam o ácido de força média do ácido fraco no caso de um desligamento da planta. O ácido coletado é

então bombeado de volta para a torre e recomeça o processo de modo que o estado estacionário é atingido mais cedo

Figura 70: Torre de absorção



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

#### 5.2.2.10 - Absorvedor

Os gases  $\text{NO}_x$  contidos o ácido sofrem strip com ar secundário no bleacher. Pratos de distribuição fazem a distribuição do ácido homogeneamente nos leitos de anéis de Raschig, que são feitos de aço inox no. 1.4301 (AISI 304) ou 1.4306 (AISI 304L).

## 6 – Resíduos

### 6.1 – Amônia

Os principais compostos emitidos em plantas de amônia via reforma de vapor estão apresentados na Tabela 1. A fonte de emissão de  $\text{NO}_x$  é o gás de exaustão vindo do reformador primário, e em plantas sem a tecnologia de reformadores tubulares, o  $\text{NO}_x$  é emitido dos aquecedores e caldeiras auxiliares, mas em quantidades consideravelmente menores. Apesar disso, as emissões de  $\text{NO}_x$  advindas da produção de amônia, se comparadas com as outras atividades humanas possui uma emissão marginal. Apenas 0.16% das emissões antropogênicas de  $\text{NO}_x$  advém da produção de amônia. (APPL, 2012a)

As emissões líquidas possuem origem no vapor de excesso que é condensado logo após o sistema de remoção de  $\text{CO}_2$  e estas podem ser evitadas.

Tabela 1: Emissões de plantas de amônia

Tipo de Emissão	Componente	Plantas antigas (kg/t $\text{NH}_3$ )	Plantas novas (kg/t $\text{NH}_3$ )
Emissão na água	$\text{NH}_3/\text{NH}_4$	0.1	0.1
Emissão atmosférica	$\text{NO}_x$	0.9	0.45
Catalisador	-	< 0.2	< 0.2

Fonte: (APPL, 2012a)

Pequenas concentrações de metanol e aminas podem ser removidas e recicladas à alimentação do reformador através de um stripping com vapor de processo, e o condensado pode ser reciclado à água de caldeira depois de remoção iônica através de resinas. Realizar esse stripping sem reciclar os produtos ao reformador produziria um efeito de meios cruzados: os poluentes iriam do meio líquido para o meio gasoso. (APPL, 2012a)

### 6.2 – Ácido nítrico

Problemas com água residual podem ser superados através de desenho apropriado da planta de produção do ácido. Uma forma muito simples de superar esse problema seria utilizar essa água para produção de fertilizantes minerais (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

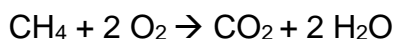
A absorção de gases nitrosos na água é parte do processo de ácido nítrico. As leis termodinâmicas impedem a absorção completa e emissão residual é produzida. Elas podem ser reduzidas melhorando as condições do processo, aumentando a eficiência da absorção ou utilizando métodos especiais de

tratamento. Parâmetros cruciais para a absorção dos gases nitrosos são estas: 1) pressão 2) temperatura 3) volume de reação 4) eficiência da torre de absorção 5) pressão parcial dos óxidos e do oxigênio. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

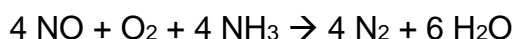
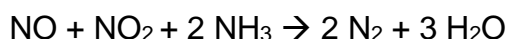
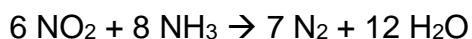
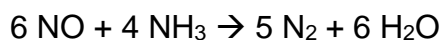
Quatro abordagens são utilizadas para reduzir os níveis de NO<sub>x</sub> nos gases de exaustão: Melhorias na absorção, lavagem química, adsorção e redução catalítica do gás de exaustão. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A redução catalítica foi primeiro método utilizado para reduzir as emissões de NO<sub>x</sub>. Em 1924, uma patente foi emitida para FAUSER. Combustível é adicionado abaixo do ponto de fulgor, de modo que os óxidos nitrosos, ao reagirem na superfície do catalisador, formam nitrogênio e vapor de água. A maioria dos combustíveis reagem preferencialmente com o oxigênio livre que está presente no gás de exaustão. Dessa forma, os óxidos nitrosos não são convertidos antes de todo o oxigênio livre estar consumido. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

Nessas condições, as reações que ocorrem são as seguintes: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)



A amônia também pode ser utilizada como agente redutor, que reduz preferencialmente óxidos nitrosos, conforme equações abaixo: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)



Os processos de redução catalítica são divididos em dois tipos; redução catalítica seletiva e redução catalítica não seletiva (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

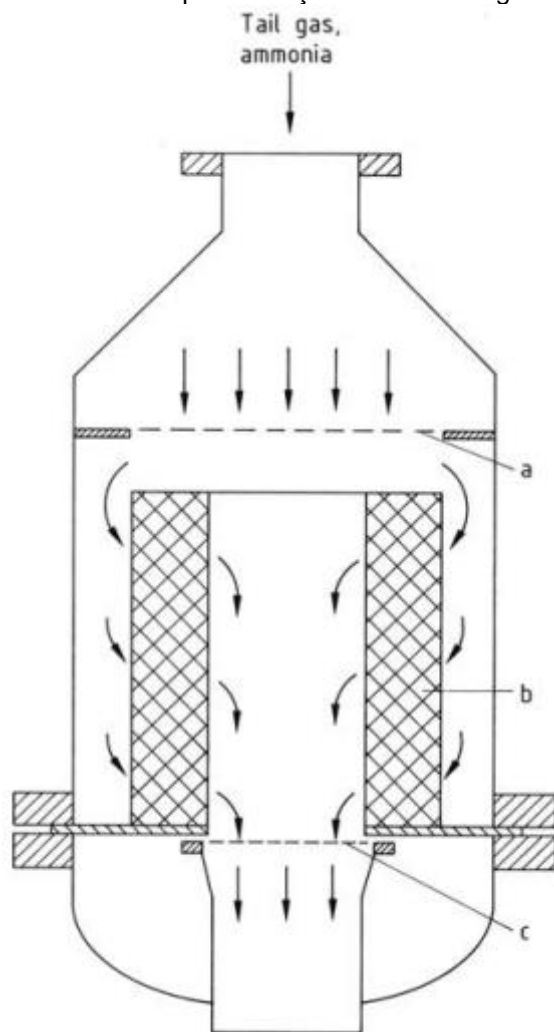
Catalisadores para processos não seletivos geralmente são baseados em platina, pentóxido de vanádio, óxido de ferro ou titânio. Os requerimentos de combustíveis são a quantidade estequiométrica para reduzir todo o oxigênio presente mais um pequeno excesso. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

No processo de redução catalítica seletiva, a amônia é o único agente redutor relevante para esse processo. O consumo de agente redutor neste processo é muito menor do que o consumo de processos não catalíticos. Ademais, a temperatura de exaustão do gás é significativamente menor, o que permite utilizar materiais mais simples e baratos. A temperatura ótima de operação do catalisador é de 250 a 350 °C, mas a operação pode ocorrer até a 500 °C. É extremamente importante controlar e prevenir a formação de nitrato de amônio devido ao seu potencial explosivo, portanto as emissões de amônia devem ser monitoradas constantemente (10 a 20 ppm). (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

Quando a BASF, Ludwigshafen iniciou seus trabalhos na redução catalítica de NO<sub>x</sub> logo no início dos anos 1960, as patentes indicavam o uso de amônia juntamente com metais nobres como platina, ródio, rutênio e paládio e também de metais ferrosos, como o ferro, cobalto e níquel. Com o desenvolvimento do processo, alternativas foram encontradas como o pentóxido de vanádio, óxido de tungstênio e óxido de molibdênio apresentaram resultados excelentes. O pentóxido de vanádio num suporte de alumina se mostrou ser o mais economicamente viável. (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

A Figura 71 mostra um esquema do reator de gás de exaustão da BASF para reduzir NO<sub>x</sub>

Figura 71: Reator da BASF para redução de  $\text{NO}_x$  dos gases de exaustão



Fonte: (THIEMANN, SCHEIBLER e WIEGAND, 2012)

## Bibliografia

ANDREW, S. P. S. Ammonia, Nitric Acid, Ammonium Nitrate and Urea. In: THOMPSON, R. **Industrial Inorganic Chemicals: Production and uses**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. Cap. 6, p. 149-173.

APPL, M. **Ammonia Principles and Industrial Practice**. New York: Wiley-VCH, 1999. Disponível em: <<https://sci-hub.hkvisa.net/10.1002/9783527613885>>.

APPL, M. Ammonia, 1. Introduction. In: \_\_\_\_\_ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemistry**. Dannstadt-Schauernheim: Wiley VCH, v. v.24, 2012a.

APPL, M. Ammonia, 2. Production Processes. In: \_\_\_\_\_ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemistry**. Dannstadt-Schauernheim: Wiley VCH, v. v.24, 2012b.

DRAKE, G. **International Fertilizer Society**, 1963. Disponível em: <<https://fertiliser-society.org/store/processes-for-the-manufacture-of-nitric-acid/>>. Acesso em: jun. 2021.

HARNISCH, et al. Industrial Processes and Product Use. In: CHANGE, I. P. F. C. **IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 2006.

HAUSSINGER, P.; LOHMULLER, R.; WATSON, A. M. Hydrogen. In: \_\_\_\_\_ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Inorganic Chemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2007.

HOFTYZER, P. J.; KWANTEN, F. J. G. Gas Purification Processes for Air Pollution Control, Londres, 1972.

OSTWALD, W. **Process of Manufacturing Nitric Acid**. 858,954, 26 jun. 1902.

PATTABATHULA, V.; RICHARDSON, J. Introduction to Ammonia Production. **American Institute of Chemical Engineers**, Setembro 2016. Disponível em: <<https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2016/september/introduction-ammonia-production>>. Acesso em: 27 maio 2021.

PATTABATHULA, V.; WILLIAMS, G. One Hundred Years of Ammonia Production - A recap of significant contributions to feeding the world. **Annual**



**Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium**, Frankfurt, 54, 2013.

REIMERT, R. et al. Gas Production, 2. Processes. In: \_\_\_\_\_ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.I.]: Willey-VCH, v. 16, 2012.

THIEMANN, M.; SCHEIBLER, ; WIEGAND, K. W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. In: \_\_\_\_\_ **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.I.]: Willey VCH, v. 24, 2012.

UNITED STATE GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries 2020, 2021. 116.