

Produção do HNO₃

O ácido nítrico é difícil de ser preparado como um líquido puro por causa da sua tendência em se decompor e liberar óxidos de nitrogênio.

Como é completamente miscível em água, é normalmente usado como solução aquosa. Forma um azeótropo de máximo com a água na concentração de 68% em peso, com temperatura de ebulição de 121,8°C.

É um forte oxidante e sua atividade como agente oxidante é dependente da presença de óxidos de nitrogênio livres. A maioria dos metais é atacada pelo HNO₃ devido a sua ação oxidante, exceto a platina e o ouro. Por isso é usado na gravação de metais, decapagem do latão e outros processos metalúrgicos.

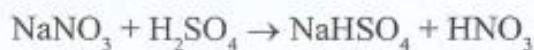
Seu principal emprego é na fabricação de nitratos, inorgânicos ou orgânicos, e de nitroderivados em todos os ramos da química orgânica como, por exemplo, nitrocelulose e nitroglicerina.

O principal consumidor é a indústria de fertilizantes, que consome 75-85% de todo o ácido nítrico produzido, sobretudo para a síntese de nitrato de amônio. Também vem sendo utilizado em substituição ao ácido sulfúrico na acidulação da rocha fosfática, formando os nitrofosfatos. Além do uso no setor de fertilizantes, destaca-se também seu uso na indústria de explosivos.

A produção mundial de ácido nítrico é de 60 milhões ton/ano, e o Brasil produz cerca de 600 mil ton/ano, sendo 80% destinado ao setor de fertilizantes.

O desenvolvimento da indústria de HNO₃ se deu primeiramente em função das indústrias de explosivos e corantes no final do século XIX. Após a Segunda Guerra Mundial houve uma enorme expansão da indústria de HNO₃ devido ao uso de fertilizantes sintéticos.⁽¹⁾

Até 1900, o HNO₃ era obtido, sobretudo, a partir do nitrato de sódio (salitre do Chile):

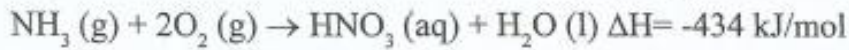


A obtenção de HNO₃ a partir da oxidação catalítica da amônia teve início em 1901, com a primeira planta na Alemanha, que produzia 3 t/dia. As plantas modernas utilizam o mesmo princípio, produzindo até 2.000 t/dia.

Todas as plantas de produção de HNO₃ estão baseadas em duas etapas fundamentais:

1. Oxidação da amônia com ar formando óxido nítrico (NO).
2. Oxidação do NO a dióxido de nitrogênio (NO₂) e absorção em água, formando solução de HNO₃.

O processo pode ser representado pela equação global:



Mais da metade do calor liberado é proveniente da etapa 1, que ocorre a alta temperatura, permitindo a geração de vapor de média pressão (25-40 atm).

A eficiência da 1ª etapa é favorecida a baixa pressão, enquanto a 2ª etapa é favorecida a alta pressão.

Existem dois tipos de plantas de HNO_3 : no processo de monopressão, a pressão da etapa 1 é a mesma da etapa 2, no processo de pressão dual a pressão da etapa 1 é menor que da etapa 2.

As plantas modernas de monopressão operam a pressão média (2,3-6,5 bar) ou pressão alta (6,5-13 bar) e as plantas de pressão dual operam com pressão média na etapa 1 e pressão alta na etapa 2. Praticamente não há mais plantas operando a baixa pressão. A operação em média/alta pressão produz um ácido 60-70% HNO_3 , em comparação com HNO_3 50-55% obtido na absorção a baixa pressão.

A Tabela 5.1 apresenta uma comparação dos processos de produção de ácido nítrico. As plantas de alta pressão têm menor custo de investimento,

mas maior custo operacional, enquanto as plantas de média pressão têm maior custo inicial, mas menor custo operacional.

A operação a alta pressão permite uma drástica redução no tamanho dos equipamentos, por isso o custo de investimento é menor. A oxidação da amônia a alta pressão resulta em maior desgaste do catalisador de Pt e aumenta o consumo energético devido a maior temperatura requerida. A alta pressão no absorvedor resulta em menores emissões de NO_x , reduzindo os custos de tratamento do gás residual.

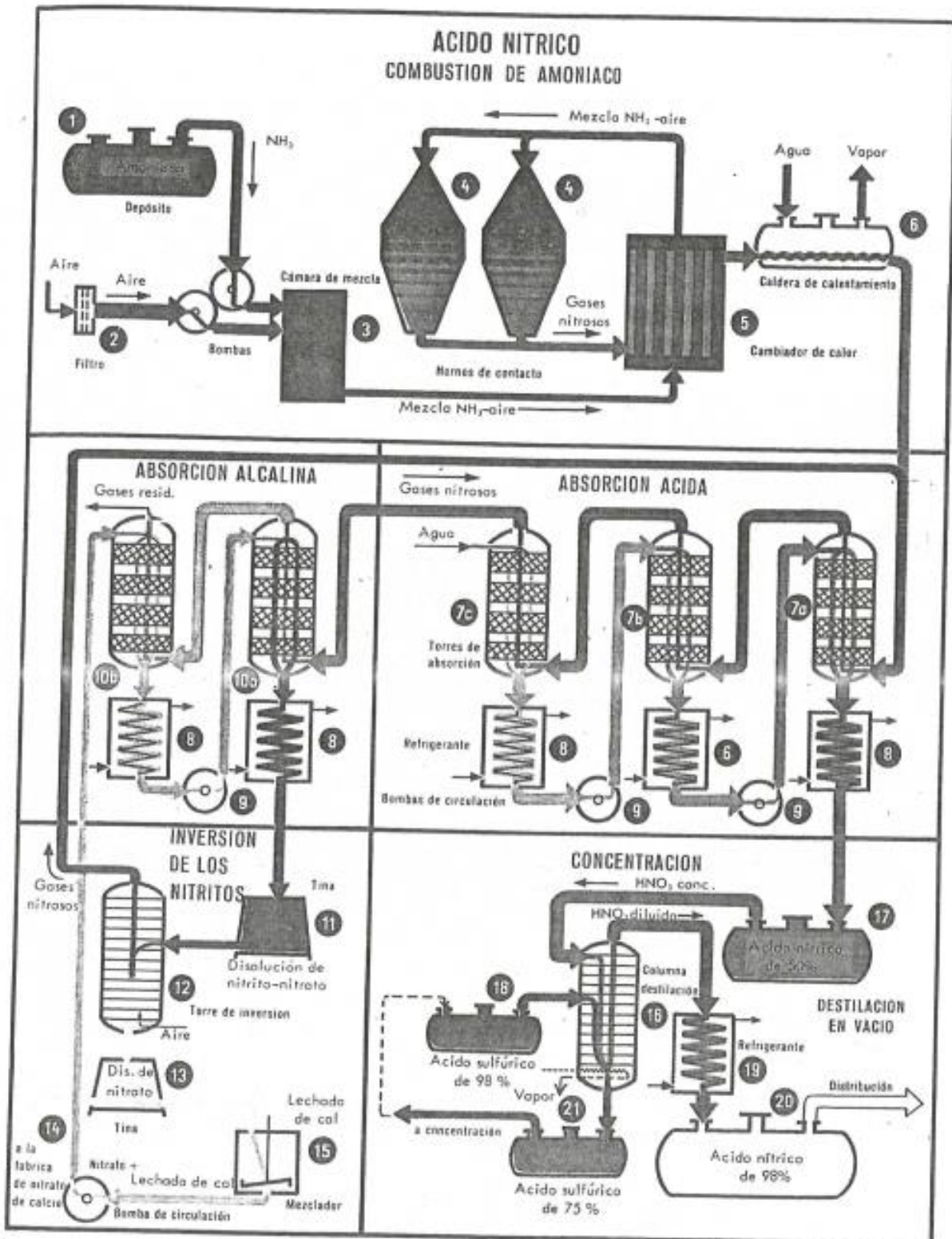
Tabela 5.1 Comparação dos processos de produção de ácido nítrico

	Monopressão P média (5/5 atm)	Pressão dual P média/alta (5/10 atm)	Monopressão P alta (10/10 atm)
NH_3 necessário (Kg/t HNO_3)	284	284	288
Custo relativo de capital	120	110	100
Consumo de energia elétrica (KWh/t HNO_3)	22	22	28
Vapor gerado (Kg/t HNO_3)	600	300	400
Perda de Pt (mg/t HNO_3)	150	150	250
NO_x no gás de saída (ppm)	1.000-2.000	100-200	100-200

Fonte: Processos Inorgânicos, Mariana de Mattos Vieira M. Souza

Editora Synergia

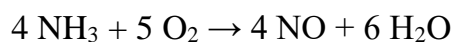
Diagrama de flujo simplificado



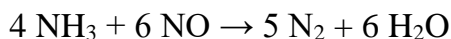
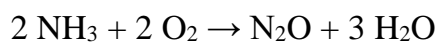
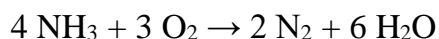
Etapas

Combustão de amônia

Gás amoníaco, a partir de uma instalação de produção ou um tanque de armazenamento (1) e ar cuidadosamente purificado (2) são misturados numa câmara (3) na proporção de 1:10. A mistura passa a alta velocidade por reatores (4) a 800-850 °C, através de um leito de várias camadas de uma fina rede de platina, após ser pré-aquecida num trocador de calor (5) a cerca de 200 °C. O oxigênio no ar oxida o NH₃ a NO nos reatores, formando "gases nitrosos" com o excesso de ar presente. A reação é exotérmica e por si só mantém a temperatura de reação necessária se o reator for aquecido no início. Os gases nitrosos quentes cedem parte de seu conteúdo calorífico no trocador de calor (5). Para um arrefecimento adicional, são conduzidos através de uma caldeira (6), utilizando o seu teor calorífico para a produção de vapor.



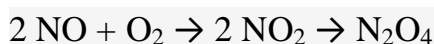
Reações que competem na primeira etapa:



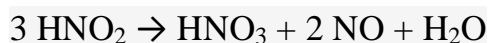
Absorção ácida

A oxidação de NO em NO₂ e formação de ácido nítrico tem lugar em grandes torres de absorção (7) no qual o gás borbulha em contracorrente através de ácido nítrico diluído em primeiro lugar e, posteriormente, através de água. Sucessivamente os gases fluem nas torres, enquanto ácido diluído deixa cada uma sendo resfriado (8) e bombeado (9) para a torre seguinte, aumentando sua concentração. Da primeira torre (7a) vem o ácido nítrico de concentração aproximadamente 50%.

A reação que ocorre é descrita a seguir. O monóxido de nitrogênio (NO) é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂) com excesso de ar. Na temperatura desta etapa, próxima à temperatura ambiente, o NO₂ encontra-se dimerizado:



O N₂O₄ reage com a água formando uma mistura de ácidos nítrico (HNO₃) e nitroso (HNO₂). No entanto, o ácido nitroso é instável e é decomposto:



O NO assim formado reage novamente com o ar para formar N₂O₄, continuando a reação com água, como mostrado acima. Como resultado, o NO sempre será formado novamente, de modo que a transformação total do mesmo não é possível com esta etapa de absorção do, razão pela qual uma absorção alcalina é acoplada.

Absorção alcalina

Gases que contêm pequenos teores de gases nitrosos, depois de sair da última torre de absorção ácida são pulverizados em duas torres de absorção com álcalis (10). Esta lavagem alcalina é feita com uma suspensão de cal (Ca(OH)₂) em uma solução de nitrato de cálcio, onde formam-se nitrato e nitrito de cálcio:



Os gases que saem através de chaminés altas (10b) ainda contêm 0,05-0,1% de óxido de nitrogênio, uma absorção completa não seria econômica. Em vez de Ca(OH)₂, são também usadas soluções de hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, sendo formados nitrato de sódio (NaNO₃) e nitrito de sódio (NaNO₂).

Inversão de nitritos

Para aproveitar os nitritos formados na absorção alcalina, ocorre uma oxidação através da injeção de ar em uma torre de inversão (12) para formar solução de nitrato (13), que são então processadas para produção de nitrato de cálcio (14) para fabricação de fertilizantes ou utilizados na preparação de novas quantidades de líquidos de absorção (15). Os gases nitrosos que são liberados neste tratamento são reciclados novamente para serem absorvidos.

Outra opção para aproveitar os nitritos formados na absorção alcalina é a oxidação pela adição de ácido nítrico na torre de inversão (12):



Concentração

Por destilação tradicional, o ácido frequentemente é concentrado até 68%. A concentração de 97-100% só pode ser atingida utilizando produtos capazes de reter água, dos quais o mais

barato é o ácido sulfúrico concentrado. Em uma coluna de destilação (16), ácido nítrico ~50% (17) ou o pré-concentrado a 60-75% é continuamente alimentado, adicionando-se também ácido sulfúrico concentrado (18). A absorção de água pelo ácido sulfúrico ocorre com uma forte liberação de calor e a quantidade de calor extra necessária para a destilação de ácido nítrico é fornecida por serpentinas aquecidas a vapor. O ácido nítrico concentrado condensa no trocador de calor (19) e é coletada no tanque (20). Ácido sulfúrico diluído (cerca de 75%) (21) é coletado e tratado em instalação separada para ser concentrado (por evaporação da água a 325°C) e reutilizado.

Fonte: Métodos de la Indústria Química, Tegeder e Mayer

Editorial Reverté

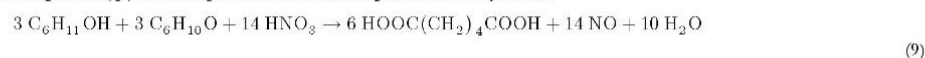
Observações:

Fluxogramas específicos dos sistemas com mono pressão e dual pressão a seguir.

No processo dual, reparem que após a oxidação da amônia a mistura reacional passa por um outro compressor sofrendo um aumento de pressão.



Dilute nitric acid can be used to oxidize an aliphatic hydrocarbon. For example, a significant use for nitric acid is the oxidation of cyclohexanol and cyclohexanone (qv) to produce adipic acid (qv). Most adipic acid is used for the production of nylon-6,6.



Manufacture and Processing

Almost all commercial quantities of nitric acid are manufactured by the oxidation of ammonia with air to form nitrogen oxides that are absorbed in water to form nitric acid. Because nitric acid has a maximum boiling azeotrope at 69 wt %, the processes are usually categorized as either weak (subazeotropic) or direct strong (superazeotropic). Typically, weak processes make 50–65 wt % acid and direct strong processes make up to 99 wt % acid. Strong acid may also be made indirectly from the weak acid by using extractive distillation with a dehydrating agent. Nitric acid concentration processes use a dehydrating agent such as sulfuric acid or magnesium nitrate to enhance the volatility of HNO_3 so that distillation methods can surpass the azeotropic concentration of nitric acid.

WEAK ACID PROCESS

Historically, different design philosophies between the United States and Europe have led to the development of two basic types of weak acid plant: the high monopressure and the dual-pressure processes. The high monopressure process has been favored in the United States because of its lower capital cost and traditionally lower energy and ammonia prices. In Europe, where allowable capital payback periods and energy costs have traditionally been higher, the dual-pressure process evolved. In the 1990s, these processes continue to advance in design and are competitive on a worldwide basis (22). Many licensors offer both designs. Figures 1 and 2 show examples of the two kinds of processes. The different types of NO_x abatement systems illustrated in these diagrams are interchangeable for either process.

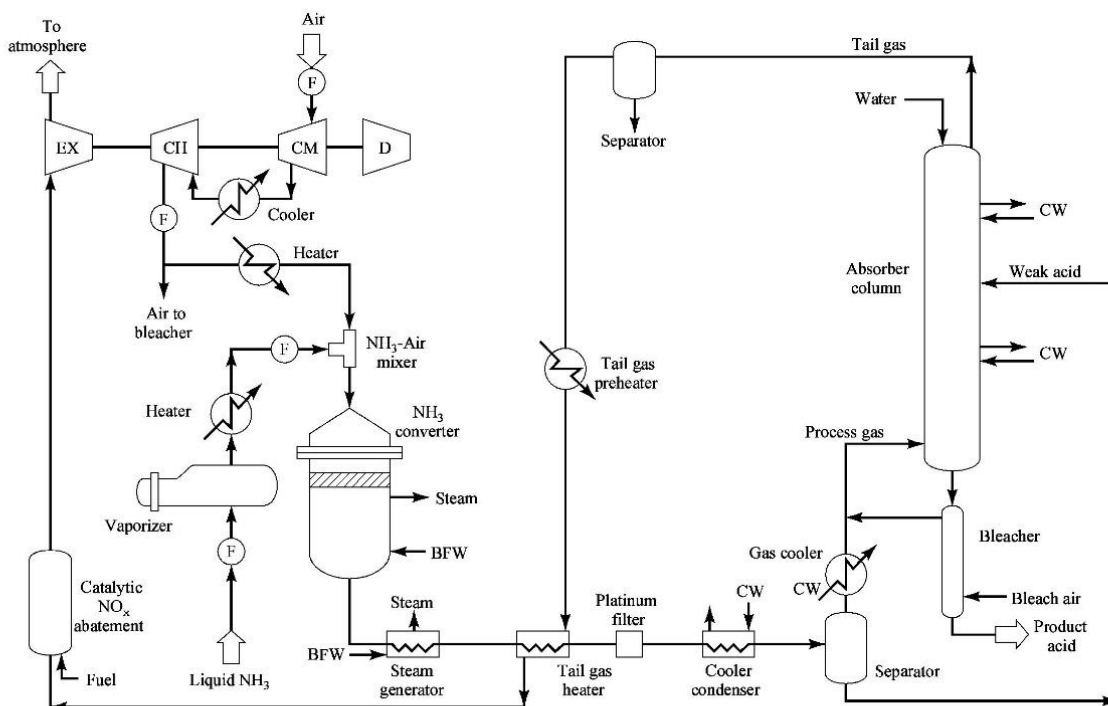


Fig. 1. Monopressure process using catalytic NO_x abatement, where BFW = boiler feed water, CH = high level compression, CM = medium level compression, CW = cooling water, and D = makeup driver, EX = expander, and F = filter.

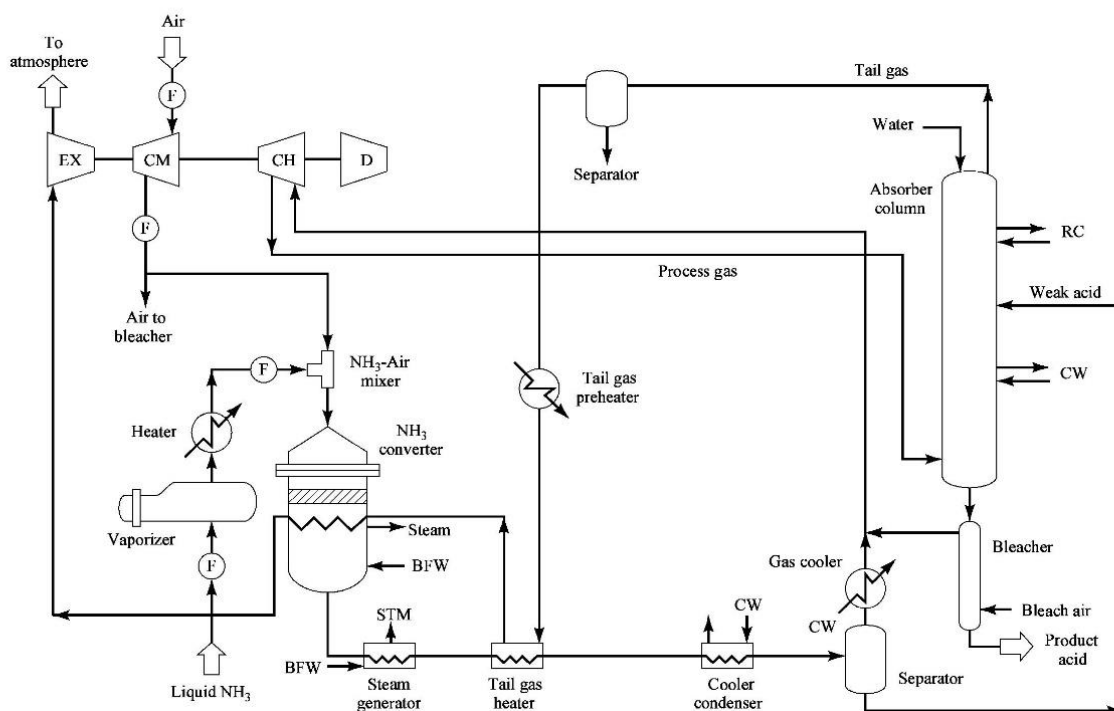


Fig. 2. Dual-pressure process using extended absorption for NO_x abatement. RC = refrigerated cooling; see Figure 1 for other definitions.

Monopressure Process. Monopressure processes are either medium pressure, 0.3–0.6 MPa (3–6 atm), or high pressure, 0.7–1.2 MPa (7–12 atm). The high pressure process has been the most prevalent design. Higher operating pressures reduce equipment size and capital cost. The capital cost of the high monopressure process is about 10–14% lower than that of the dual-pressure process. Higher gauze temperatures and operating pressures accommodate a more efficient recovery of process energy, either as steam or as reheated tail gas, providing power for air compression. One licensor (23) has found additional cost advantages by going to a vertical equipment layout, resulting in a smaller process footprint, less piping, and the elimination of weak acid pumps.

Dual-Pressure Process. Dual-pressure processes have a medium pressure (ca 0.3–0.6 MPa) front end for ammonia oxidation and a high pressure (1.1–1.5 MPa) tail end for absorption. Some older plants still use atmospheric pressure for ammonia conversion. Compared to high monopressure plants, the lower oxidation pressure improves ammonia yield and catalyst performance. Platinum losses are significantly lower and production runs are extended by a longer catalyst life. Reduced pressure also results in weaker nitric acid condensate from the cooler condenser, which helps to improve absorber performance. Due to the split in operating conditions, the dual-pressure process requires a specialized stainless steel NO_x compressor.

Process Description. Air is supplied to the process from a compressor that is powered by an expander and a makeup driver, all having a common shaft. The expander is a turbine that recovers energy from spent process gases as they are reduced to atmospheric pressure. The makeup driver, usually a steam turbine or electric motor, meets the balance of any power requirement for air compression. Ammonia and air are mixed such that there is an excess of oxygen and are passed over a platinum catalyst to produce nitric oxide, NO , water vapor, and much heat. The resulting gases are cooled, thus generating steam that can be exported or used to power the steam turbine. As the process gases cool, nitric oxide is further oxidized to form nitrogen dioxide, NO_2 , in equilibrium with its dimer, dinitrogen tetroxide, N_2O_4 . Because hot liquid nitric acid is corrosive, the extent to which heat can be usefully recovered from the hot process gas in the heat train is limited by a need to remain above the dew point for HNO_3 . After leaving the heat train, the process gases are further cooled in a cooler–condenser to remove condensate. This exchanger uses expensive materials of construction that are resistant to corrosion by hot acid. The process gases then enter a column where the equilibrium mix of NO_2 and N_2O_4 , known as nitrogen peroxide, is absorbed into water, producing nitric acid. Nitric oxide, released by formation of the nitric acid, must be oxidized to complete the conversion of nitrogen oxides to nitric acid. Spent gases from absorption contain residual levels of nitrogen oxides, NO_x , which for environmental reasons have to be removed before discharge to the atmosphere.

Compression and Expansion. For many reasons the compressor–expander set may be considered the heart of a nitric acid process. To a large extent it sets the energy efficiency and operating flexibility of the process and represents about 35% of total equipment cost. Air compressors are typically multistage centrifugal units with intercoolers, while for large-capacity plants axial flow compressors are often used for the initial stages of compression. A high pressure process may use as much as 470 kWh/t of HNO_3 for air compression, with over 80% of this energy provided by power recovery in the expander. For a given flow, the amount of energy available for recovery is set by its absolute temperature. The fraction of available energy actually recovered by an expander is a function of its polytropic or adiabatic efficiency and the pressure expansion ratio. The upper limit for temperature is primarily determined by an expander's mechanical design. Hot expanders are of a multistage gas turbine design and construction, permitting operation at temperatures up to 680°C. The less expensive cold expanders operate below ca 540°C and are of simpler design, e.g., steam turbine designs modified for operation with nitric plant tail gas. Hot expansion maximizes the power provided by an expander for air compression. Being more energy efficient than a typical steam turbine makeup driver, a hot versus a cold expander can increase steam for export by as much as 0.5 t/t of HNO_3 . Steam export can also be enhanced by replacing the steam makeup driver with an electric motor. Every ton of steam thus saved increases electrical consumption by ca 200 kWh.

Both the compressor and expander are carefully matched to the process and its design capacity. The rate of oxidation of nitric oxide dictates that production capacity is proportional to pressure cubed. The expander, however, varies plant operating pressure linearly with gas flow rate. Consequently, the range of energy efficient operation is limited and most nitric plants can turn down to only about 70% of design capacity. Reduced rates often require back-pressuring of the process to maintain a suitable operating pressure. This results in a loss of expander energy recovery. Maintaining pressure at reduced flow rate brings operation of the compressor closer to its surge point. A portion of compressed air is sometimes vented to atmosphere to increase flow rate and avoid surge conditions with a resulting loss in process energy efficiency. Various schemes have been used to increase the range of efficient turndown. Flow rate can be increased by bypassing some air around part of the process and into the expander (24). Selection of compressors and expanders with adjustable stators and nozzle sizes can also help extend the range of efficient turndown (25).

In the split- or dual-pressure process, low to medium pressure gases (ca 0.3–0.6 MPa) containing nitrogen oxides are compressed to ca 1.1–1.5 MPa for efficient absorption in water to make nitric acid. Stainless steel is used for construction in this corrosive environment and, because of the potential for