

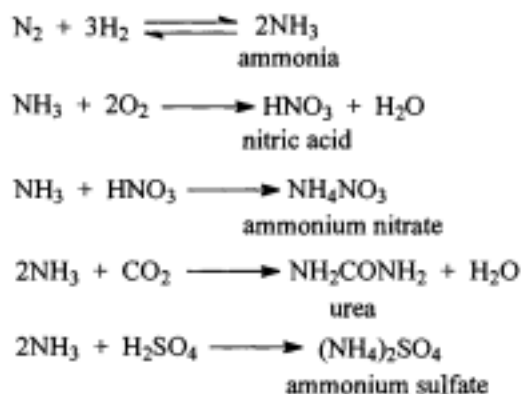
Amônia e derivados

Survey of Industrial Chemistry Third Edition

Philip J. Chenier

*University of Wisconsin-Eau Claire
Eau Claire, Wisconsin*

Next, we consider ammonia and its derivatives in the top 50 chemicals. We have completed a study of the number one inorganic chemical sulfuric acid and its derivatives and have also studied industrial gases from which ammonia is made. Ammonia is in the top 10 chemicals and some important ammonia derivatives are listed in the top 50: ammonium nitrate, nitric acid, urea, and ammonium sulfate. Most ammonia eventually ends up in fertilizers of one type or another. The manufacturing chemistry for these chemicals is outlined below.



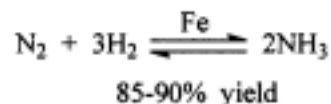
It might also be argued that ammonia and its derivatives are all petrochemicals since the hydrogen is derived from methane or natural gas. Many ammonia plants are near oil refineries. Urea even contains carbon and is considered an organic chemical. But because all these nitrogen

1.1 Manufacture

The process for ammonia manufacture will vary somewhat with the source of hydrogen, but 90% of ammonia plants generate the hydrogen by steam-reforming of natural gas. This has been the primary source of hydrogen since the early 1930s. Steam-reforming has already been discussed in the previous chapter and the process will not be repeated here, even though most of the design of an ammonia plant is concerned with the generation of hydrogen by steam-reforming.

If the hydrogen is made by steam-reforming, air is introduced at the secondary reformer stage. This provides nitrogen for the ammonia reaction. The oxygen of the air reacts with the hydrocarbon feedstock in combustion and helps to elevate the temperature of the reformer. Otherwise nitrogen can be added from liquefaction of air. In either case a hydrogen-nitrogen mixture is furnished for ammonia manufacture.

1.1.1 Reaction



1.1.2 Description

Fig. 4.1 outlines the Haber process to make ammonia. The reaction of nitrogen and hydrogen gases was first studied by Haber with Nernst and Bosch in the period 1904-1916. The two gases are adjusted to a 3:1 $\text{H}_2:\text{N}_2$ mixture and compressed to 2,000-10,000 psi (150-600 atm). The mixture is filtered to remove traces of oil, joined to recycled gases, and is fed to the reactor at 400-600°C. The reactor (Fig. 4.2) contains an iron oxide catalyst that reduces to a porous iron metal in the $\text{H}_2:\text{N}_2$ mixture. Ruthenium on

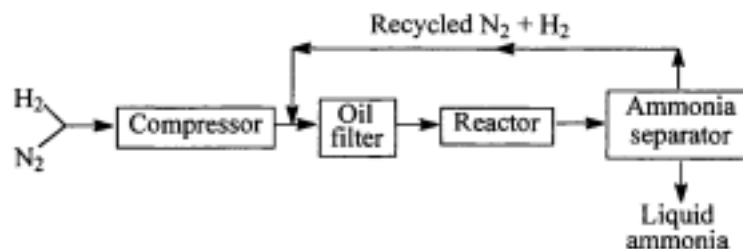


Figure 4.1 Haber process for making ammonia.

carbon is a new catalyst and is much more active than iron, but also more expensive. Exit gases are cooled to -10 or -20°C and part of the ammonia liquefies. The remaining gases are recycled. The conversion to ammonia per pass is 20-22%. The overall yield is 85-90%.

This is our first distinction between conversion and yield, and it is important to know the difference. Conversion is the amount of product made per pass in a given reaction and can at times be small. With recycling of a raw material, however, the final percent yield, the overall transformation of reactants into products, can be very high.

1.2 Properties

Anhydrous ammonia is a colorless gas with a pungent odor, bp -33°C . It can be liquefied at 25°C under 175 psi. The gas is usually shipped as a liquid under pressure. It is very soluble in water. The water solution can be called ammonia water, aqua ammonia, ammonium hydroxide, or sometimes just "ammonia" misleadingly.

1.3 Uses

Table 4.1 gives the use profile for ammonia. It can be applied directly for fertilizer or made into other nitrogen-containing compounds used for fertilizer such as urea, ammonium nitrate, ammonium phosphate, ammonium sulfate, and nitric acid. Overall approximately 80% of ammonia has an end use as fertilizer. Explosives, a second important end use, made from ammonia are ammonium nitrate and, via nitric acid, the nitroglycerin used in dynamite. Chemical intermediates include acrylonitrile and caprolactam, which eventually go into fibers.

1.4 Economics

Fig. 2.2 in Chapter 2, Section 1, includes a production profile for ammonia. Ammonia production is tied to agriculture. Although the agricultural industry is quite variable, overall ammonia production is more

Table 4.1 Uses of Ammonia

Direct application fertilizer	20%
Other fertilizer materials	60
Chemical intermediates	19
Miscellaneous	1

Source: *Chemical Profiles*

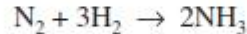
constant. The great demand for fertilizers since World War II has spurred production. In this country there is now a slumping demand, and increased capacity in other countries has hurt exports. An average plant will manufacture 900-1500 tons/day. There are over 20 manufacturers in this country. Many of them are in the oil-rich Gulf region and are connected with oil refineries. Much ammonia is captive and used on site or internally within the company. Ammonia's price is very dependent on that of natural gas. Since it is one of the largest volume petrochemicals, its price has varied similarly to that of organic chemicals with a large increase in the 1970s. Its commercial value is high. At \$155/ton and a production of 37.9 billion lb its worth is calculated as \$2.9 billion.

CHEMICAL AND PROCESS DESIGN HANDBOOK

James G. Speight

Ammonia (NH₃, melting point -77.7°C , boiling point -33.4°C , and density 0.817 at -79°C and 0.617 at 15°C) is a colorless gas with a penetrating, pungent-sharp odor in small concentrations that, in heavy concentrations, produces a smothering sensation when inhaled. Ammonia is soluble in water and a saturated solution contains approximately 45% ammonia by weight at the freezing temperature of the solution and about 30% ammonia by weight at standard conditions. Ammonia dissolved in water forms a strongly alkaline solution of ammonium hydroxide (NH₄OH) and the aqueous solution is called *ammonia water*, *aqua ammonia*, or sometimes *ammonia* (although this is misleading). Ammonia burns with a greenish-yellow flame.

The first breakthrough in the large-scale synthesis of ammonia resulted from the development of the Haber process in 1913 in which ammonia was produced by the direct combination of two elements, nitrogen and hydrogen, in the presence of a catalyst (iron oxide with small quantities of cerium and chromium) at a relatively high temperature (550°C) and under a pressure of about 2940 psi (20.3 MPa).



In the Haber process (Fig. 1), the reaction of nitrogen and hydrogen gases is accomplished by feeding the gases to the reactor at 400 to 600°C . The reactor contains an iron oxide catalyst that reduces to a porous iron metal in the nitrogen/hydrogen mixture. Exit gases are cooled to -0 to -20°C , and part of the ammonia liquefies; the remaining gases are recycled.

The process for ammonia manufacture will vary somewhat with the source of hydrogen, but the majority of ammonia plants generate the hydrogen by steam reforming natural gas or hydrocarbons such as naphtha (Fig. 2).

If the hydrogen is made by steam reforming, air is introduced at the secondary reformer stage to provide nitrogen for the ammonia reaction. The

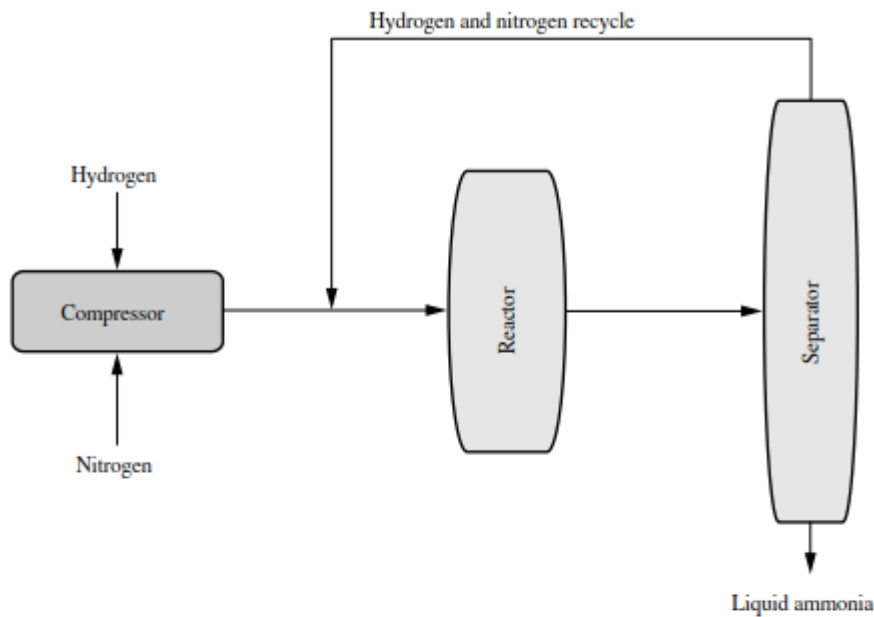


FIGURE 1 Ammonia manufacture from hydrogen and nitrogen by the Haber process.

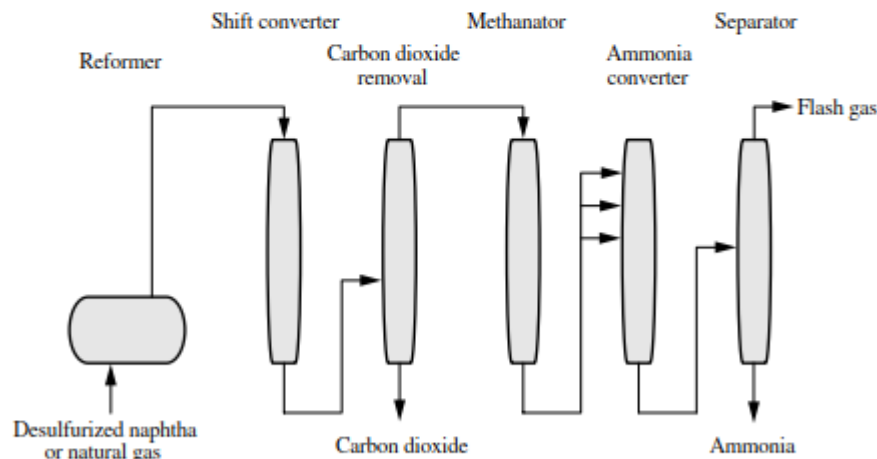


FIGURE 2 Ammonia manufacture from natural gas or naphtha.

oxygen of the air reacts with the hydrocarbon feedstock in combustion and helps to elevate the temperature of the reformer. Otherwise nitrogen can be added from liquefaction of air. In either case a hydrogen-nitrogen mixture is furnished for ammonia manufacture.

Ammonia is used for the manufacture of fertilizers or for the manufacture of other nitrogen-containing compounds used for fertilizer or, to a lesser extent, explosives, plastics, and fibers. Explosives made from ammonia are ammonium nitrate and (via nitric acid) the nitroglycerin used in dynamite. Plastics include (via urea) urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde resins. Some ammonia ends up in fibers, since it is used to make hexamethylenediamine (HMDA), adipic acid, or caprolactam, all nylon precursors.

Processos Inorgânicos

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Editora Synergia 2012

A amônia é uma das matérias-primas fundamentais utilizadas no mundo moderno.

O maior consumidor de amônia (80-90%) é a indústria de fertilizantes, que a utiliza na produção de ureia, nitrato de amônio, nitrato de cálcio e sódio e superfosfatos amoniacais. A amônia é usada também em refrigeração e para fabricação de ácido nítrico, ácido cianídrico, barrilha, náilon, plásticos, vernizes, corantes, papel, borracha, explosivos e propelentes. A amônia é ponto de partida para quase todos os explosivos militares. Também possui usos farmacêuticos, como na produção de vitamina do complexo B, e uso metalúrgico, como na extração de zinco e níquel.

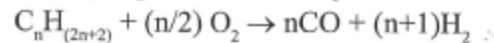
A produção mundial de amônia é da ordem de 130 milhões de t/ano. O Brasil produz cerca de 1,2 milhão t/ano, sendo 75% destinado ao setor de fertilizantes.

4.1 PROCESSOS DE PRODUÇÃO

Existem dois tipos principais de processos de produção de amônia, que diferem quanto à forma de obtenção do hidrogênio, que reagirá posteriormente com o nitrogênio para formar a amônia:

- Reforma a vapor de gás natural ou outros hidrocarbonetos leves (GLP, nafta-sobretudo na Europa): $C_nH_{(2n+2)} + n H_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$

- Oxidação parcial de óleos pesados e resíduos asfáltico:



A reforma a vapor gera maior quantidade relativa de hidrogênio por carbono na alimentação, requerendo assim equipamentos menores para a conversão de shift ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) e remoção de CO_2 . Por isso a oxidação parcial só é utilizada para o carvão e hidrocarbonetos pesados, que não podem ser processados por reforma a vapor devido às impurezas presentes.

A reforma com vapor é responsável por cerca de 85% da produção mundial de amônia.⁽¹⁾ No Brasil responde por cerca de 70% da produção.

A maioria das fábricas construídas antes de 1945 baseava-se na gaseificação do carvão. Somente a partir da década de 50 o gás natural e a nafta se tornaram a matéria prima básica para a síntese de amônia. A Tabela 4.1 mostra uma comparação de custos entre as plantas de amônia baseadas em gás natural, óleo pesado e carvão.⁽¹⁾

Tabela 4.1 Custos relativos de produção de amônia a partir de diferentes matérias-primas

	Gás natural	Óleo pesado	Carvão
Custo de investimento	1,0	1,5	2,5
Consumo de energia	1,0	1,3	1,7
Custo de produção	1,0	1,2	1,7

Foram as pesquisas de Fritz Haber e Bosch, na Alemanha, no início do século XX, que lançaram os fundamentos para a indústria moderna de amônia sintética. Haber empregava o nitrogênio do ar liquefeito e hidrogênio do “gás de água” (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono resultante da passagem de vapor por coque incandescente), num processo a 500°C e 200-300 atm. Obtinha cerca de 8% de conversão, com catalisadores de ferro promovido com K, Al e Ca.

A produção industrial de amônia se iniciou na Alemanha em 1913 (BASF). Produzia 30 ton/dia. Hoje as plantas produzem até 2.000 ton/dia.

4.2 PRODUÇÃO DE AMÔNIA POR REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

A produção de amônia a partir de gás natural envolve quatro etapas principais: purificação do gás natural por dessulfurização, geração do gás de síntese

(mistura de H₂ e CO) nos reformadores, separação e purificação do hidrogênio (etapas de shift, remoção de CO₂ e metanação) e finalmente a síntese da amônia propriamente dita. Essas etapas estão representadas no diagrama de blocos da Figura 4.1, com as principais reações descritas na Tabela 4.2.

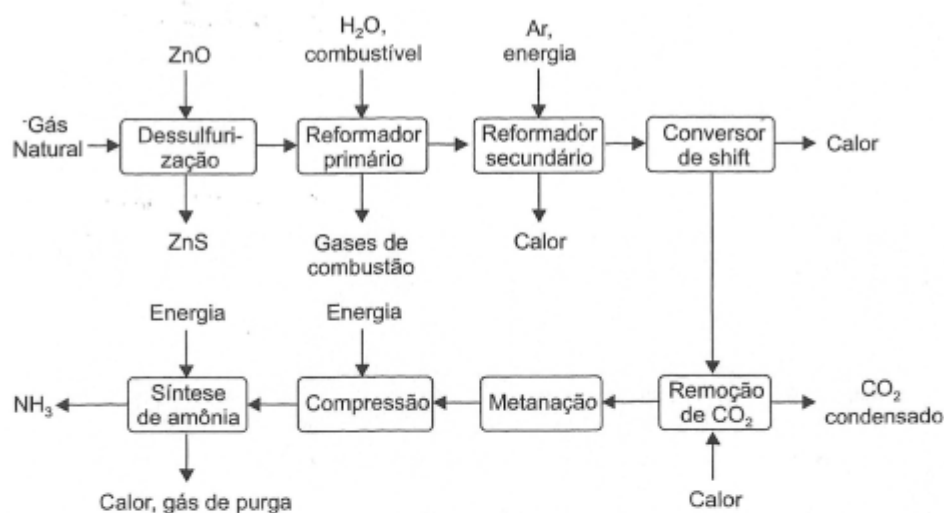
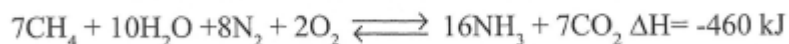


Figura 4.1 Diagrama de blocos do processo de produção de amônia por reforma a vapor do gás natural.

A reação global do processo pode ser representada por:



A seguir serão descritas detalhadamente cada uma das etapas do processo.

Etapa 1: Dessulfurização

A remoção dos compostos de enxofre é fundamental, pois esses causam o envenenamento dos catalisadores de reforma e da síntese de amônia.

Para o enxofre presente como H₂S e mercaptanas basta uma adsorção em leito de ZnO, enquanto para o COS e tiofenos deve-se fazer uma hidrodessulfurização (HDS).

Primeiramente o hidrogênio a alta pressão provoca a redução dos compostos de enxofre contidos na carga a H₂S e olefinas, utilizando-se um catalisador de Co-Mo/Al₂O₃ ou Ni-Mo/Al₂O₃ em temperaturas de 290-370 °C.

O hidrogênio é usado em excesso para hidrogenar os hidrocarbonetos insaturados formados, a fim de evitar a sua polimerização, pois são precursores de coque nos catalisadores de reforma. Em seguida é feita a remoção de H₂S num leito de ZnO a 340-400 °C.

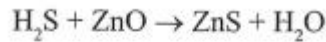
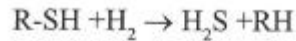


Tabela 4.2 Principais reações do processo de produção de amônia por reforma a vapor do gás natural

Etapa	Reação	Temperatura típica (°C)	ΔH° (kJ/mol)
Reforma primária	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	750-900	206,2
Reforma secundária	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 + (2N_2) \rightleftharpoons CO + 2H_2 + (2N_2)$	900-1200	-65,6
Conversão de shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	200-450	-41
Remoção de CO ₂	Absorção física ou química	70-105	
Metanação	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	200-450	-206,2
	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$		-165,0
Síntese de NH ₃	$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	400-500	-92,4
Condensação de NH ₃		-30-30	-21,0

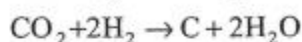
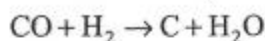
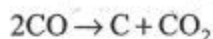
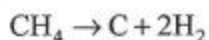
O agente de adsorção é caro e não pode ser recuperado, sendo descartado quando adsorve 18-20% de seu peso em enxofre, com vida útil aproximada de quatro anos. Com este processo consegue-se reduzir o nível de enxofre para menos de 0,5 ppm no gás de alimentação.

Carvão ativado ou peneiras moleculares também podem ser aplicados como adsorventes. A regeneração é feita com aumento de temperatura.⁽²⁾

Etapa 2: Reforma primária

Utiliza-se catalisador de Ni (15-20%) suportado em material refratário, como α-Al₂O₃, contendo promotores alcalinos (K) ou alcalinos terrosos (Ca, Mg), que diminuem a formação de coque na superfície catalítica.

A deposição de coque causa a desativação dos catalisadores pelo recobrimento dos sítios ativos e bloqueio dos poros, entupimento dos tubos do reformador, além de superaquecimento por tornar não uniforme a distribuição de fluxo de calor. O carbono residual pode ser proveniente das reações:



Utiliza-se razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de alimentação em torno de 3 para minimizar a formação de coque e aumentar a conversão de metano.⁽¹⁾ Quanto menor essa razão, menor o tamanho dos equipamentos e maior a eficiência energética, reduzindo os custos operacionais. A reação é feita a 750-900 °C e 15-30 bar. Somente cerca de 60% do metano alimentado ao reformador primário é convertido, o restante será convertido no reformador secundário.

A reação é conduzida em reformadores tubulares, onde o catalisador fica dentro dos tubos e o calor necessário para a reforma endotérmica é fornecido pela queima de gás natural ou outro combustível gasoso nos queimadores externos aos tubos. Pode também ser aproveitado o calor da reforma secundária. Os gases quentes de combustão são utilizados para pré-aquecer os gases de entrada do reformador e para gerar vapor.

Etapa 3: Reforma secundária

É uma oxidação parcial a 900-1.200 °C, com o objetivo de converter o metano residual da reforma primária e introduzir nitrogênio suficiente para a síntese de amônia. Também utiliza catalisadores a base de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A quantidade de ar fornecida ao reformador secundário deve satisfazer o balanço térmico e a estequiometria requerida ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 3:1$). Mais de 99% do hidrocarboneto alimentado é convertido, sendo o metano residual na corrente de saída do reformador inferior a 0,2-0,3% (em base seca). O vapor constitui 1/3 a 1/2 do volume total de gás na saída.

Os gases que saem do reformador vão para uma caldeira de recuperação de calor, gerando vapor de alta pressão usado nos compressores centrífugos.

Etapa 4: Conversão de Shift

O gás que sai do reformador secundário contém 12-15% de CO (em base seca) e esse CO deve ser convertido a hidrogênio através da reação de deslocamento gás-água (shift):



Essa reação se processa em dois estágios:

- HTS (High Temperature Shift): 340-400°C e 25-35 bar

Utiliza-se catalisador de Fe_2O_3 promovido com 8-10% de Cr_2O_3 . O óxido de cromo combina duas funções distintas: aumenta a atividade do catalisador e evita a sinterização térmica, promovendo a estabilidade da magnetita, que é a forma ativa do catalisador, evitando uma rápida desativação em condições operacionais.

A atividade do sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ é apenas moderada (quando comparada com catalisadores de cobre) e a concentração de CO na saída desse estágio é de 3-5% (em base seca).

- LTS (Low Temperature Shift): 210-240°C

É conduzida com catalisadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (tipicamente em iguais proporções). A alumina aumenta a estabilidade térmica do cobre, além de fornecer maior resistência mecânica ao catalisador. A migração e/ou inclusão do cobre dentro da matriz de ZnO inibe o crescimento de cristais de cobre mantendo alta dispersão de cobre metálico.

O catalisador de LTS é mais custoso e vulnerável ao envenenamento (principalmente pelo enxofre na corrente gasosa, pois esse tem alta afinidade pelo Zn, causando modificações estruturais que levam a desativação) tendo portanto um tempo de vida útil menor. Sua grande vantagem é a maior atividade em temperaturas baixas, onde o equilíbrio é favorecido. É capaz de gerar concentração de CO inferior a 0,3% no gás de saída (base seca).

Etapa 5: Remoção de CO_2

O efluente do reator de shift contém cerca de 18% de CO_2 . O CO_2 pode ser removido por processo de absorção química ou física. Os solventes usados na absorção química são principalmente soluções aquosas de aminas (MEA ou DEA) ou soluções de carbonato de potássio a quente. Como solvente físico pode-se citar o dimetil éter de polietilenoglicol (processo Selexol), o metanol (processo Rectisol), entre outros.

A solubilidade dos gases ácidos em solventes físicos aumenta linearmente com a pressão parcial (Figura 4.2). Assim as tecnologias com solventes químicos são mais favoráveis para baixa pressão parcial de gás ácido, enquanto os solventes físicos são favorecidos a alta pressão.

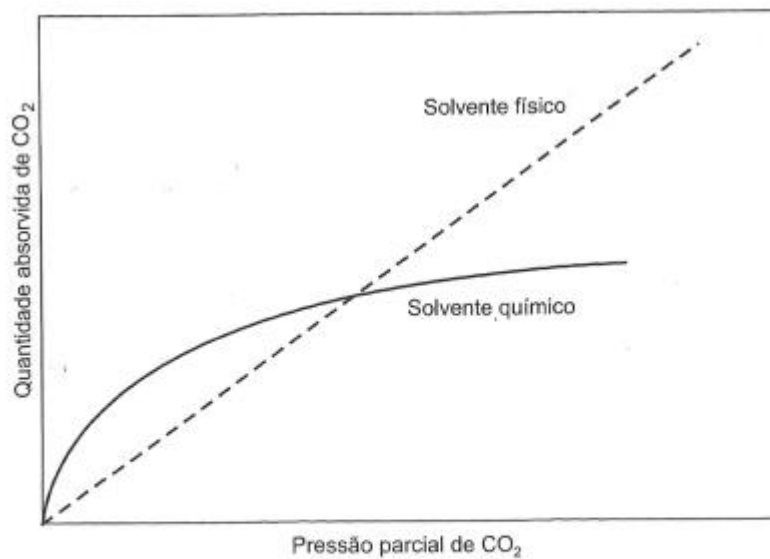


Figura 4.2 Comparação da absorção de CO_2 por solvente físico ou químico.

Como o solvente físico pode ser regenerado por redução de pressão, reduz-se a quantidade de energia necessária ao processo. O CO_2 é normalmente recuperado usando tanques flash ou por stripping com ar. Além disso, os processos de absorção física são isentos de problemas de corrosão.

Os processos de absorção de CO_2 seguem em linhas gerais os mesmos princípios da absorção de H_2S , conforme descrito no Capítulo 1.

Etapa 6: Metanação

Os gases que saem da absorção de CO_2 contêm cerca de 0,3% de CO e 0,2% de CO_2 . Esses componentes devem ser eliminados, pois causam a redução da atividade catalítica e deposição de carbonato de amônio na etapa de síntese de amônia.

A metanação (reação do CO e CO_2 com H_2) é conduzida a 300-400 °C com catalisador de níquel suportado em Al_2O_3 , como nos reformadores. O CO e CO_2 são reduzidos a menos de 10 ppm.

Etapa 7: Compressão

Todas as plantas modernas, com produção em larga escala (> 600 ton/dia), utilizam compressores centrífugos, que são acionados por turbinas a vapor. O vapor de alta pressão é gerado pelo gás quente que sai do reformador secundário. A compressão é feita até 100-250 atm.

Nas fábricas pequenas ainda se utilizam os compressores alternativos, que são impulsionados por motores elétricos. Os compressores alternativos são mais eficientes, porém mais caros.

O custo dos compressores alternativos é proporcional à capacidade da planta, enquanto o custo dos compressores centrífugos aumenta muito pouco com o aumento da capacidade da planta de 600 a 1.500 ton/dia. Esses compressores foram os principais responsáveis pelo aumento da capacidade das unidades de amônia.

Na compressão do gás quase todo o vapor d'água remanescente é condensado.

Etapa 8: Síntese de amônia

A reação de síntese de amônia é exotérmica e ocorre com decréscimo de volume molar:



A reação é conduzida a 150-250 atm e 400-450 °C. O efeito da pressão e temperatura sobre a conversão de equilíbrio é representado na Figura 4.3.

A alta pressão, além de favorecer a conversão de equilíbrio e a velocidade de reação, permite que a amônia seja recuperada por condensação a maiores temperaturas, reduzindo os custos de refrigeração.⁽²⁾ Além disso, a alta pressão permite reduzir o volume do reator, para uma mesma capacidade de produção, e utilizar menor quantidade de catalisador (mas seu desgaste é maior).

O gás que entra no conversor consiste principalmente de gás de circulação do processo com pequena quantidade de gás novo (25%). As conversões são de 20-35% por passagem do gás, por causa de limitações do equilíbrio. Os gases não reagidos são recirculados. A taxa de recirculação no loop é de 8-10 moles de gás/mol de NH_3 convertido.

O gás que entra no conversor contém nitrogênio e hidrogênio em razão 1:3, 10-14% de gases inertes (CH_4 e Ar) e cerca de 2% de NH_3 . Como a concentração dos gases inertes tende a aumentar na medida em que se consome o hidrogênio e nitrogênio, é necessário que parte do gás recirculado seja purgado para manter os níveis de gases inertes dentro de uma faixa tolerável (10-15%) e assim manter a pressão no valor desejado. A presença dos inertes

diminui a conversão de equilíbrio e a taxa de reação. Por outro lado os inertes têm um papel importante, pois reduzem o superaquecimento do catalisador por absorver parte do calor de reação como calor sensível.

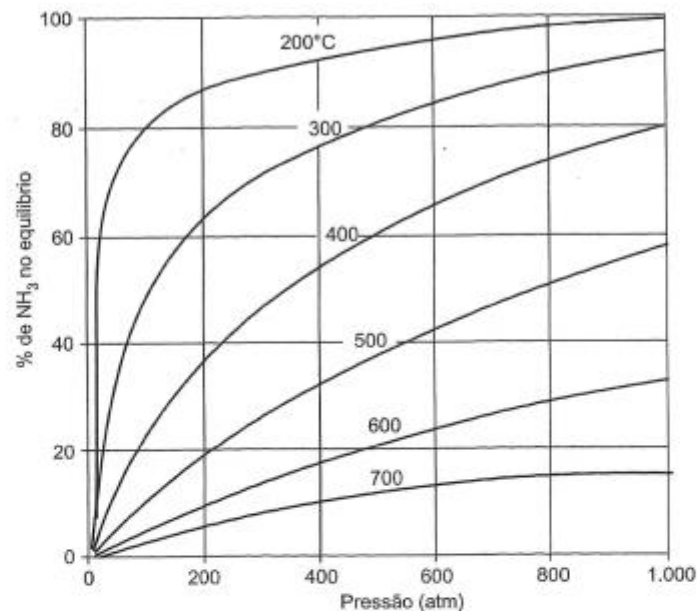


Figura 4.3 Efeito da pressão e temperatura sobre a conversão de equilíbrio da reação de síntese de amônia.

O gás de saída do conversor contém entre 15 e 20% de NH_3 , concentração que depende, sobretudo, da pressão; quanto maior a pressão maior a concentração de amônia. A amônia é recuperada por condensação, o que requer refrigeração, normalmente feita pela própria amônia. A refrigeração é obtida por expansão da amônia líquida até a pressão atmosférica, sendo que a amônia evaporada é reliquefeita por compressão.

O arranjo do loop de síntese varia em função do ponto no qual o gás novo é introduzido e dos pontos nos quais a amônia e o gás de purga são removidos. Um exemplo típico é mostrado na Figura 4.4.

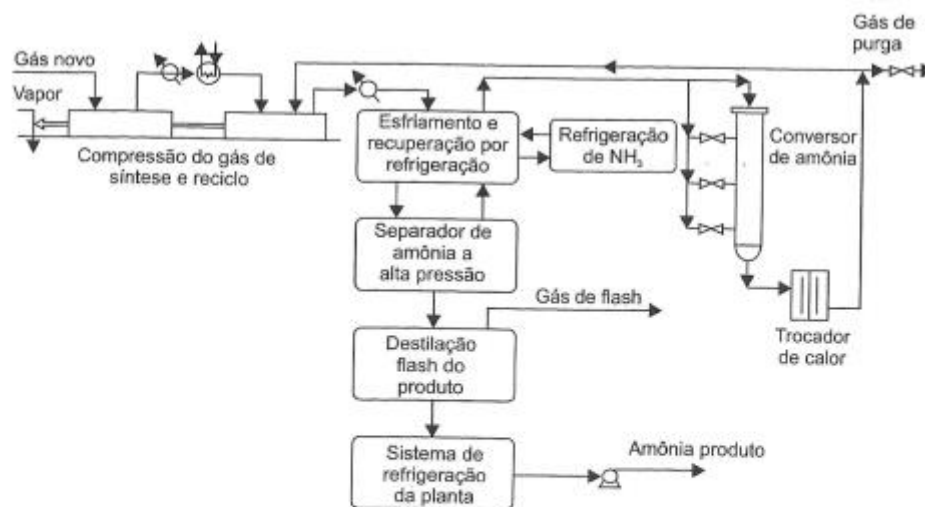


Figura 4.4 Arranjo do loop de síntese de amônia.

O gás novo, contendo traços de água e CO_2 , deve ser adicionado antes da condensação de amônia para que esses componentes sejam eliminados durante a destilação flash do produto, apesar dos efeitos negativos para a condensação de amônia e balanço energético. O gás de purga deve ser removido antes da adição de gás novo, para reduzir o sistema de compressão. O gás de purga é refrigerado para a recuperação da amônia, e o gás restante pode ser usado como combustível no reformador primário.

Existem loops com duas separações de amônia, onde remove-se parte da amônia antes da compressão, permitindo reduzir a capacidade de compressão.

Cinética da reação de síntese de amônia

O mecanismo mais aceito para descrever a síntese de amônia é (s é um sítio ativo vago na superfície do Fe):

- (1) $\text{N}_2 + s \rightleftharpoons \text{N}_2\text{-s}$
- (2) $\text{N}_2\text{-s} + s \rightleftharpoons 2\text{N-s}$
- (3) $\text{H}_2 + 2s \rightleftharpoons 2\text{H-s}$
- (4) $\text{N-s} + \text{H-s} \rightleftharpoons \text{NH-s} + s$
- (5) $\text{NH-s} + \text{H-s} \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-s} + s$
- (6) $\text{NH}_2\text{-s} + \text{H-s} \rightleftharpoons \text{NH}_3\text{-s} + s$
- (7) $\text{NH}_3\text{-s} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + s$

As etapas (3) a (7) estão em equilíbrio, sendo as etapas de ativação do N_2 (1-2) as etapas controladoras. O catalisador deve atuar, sobretudo, na diminuição da energia de ativação para a adsorção e dissociação do N_2 .

O catalisador tradicional para a síntese de amônia é o Fe, promovido por óxidos anfóteros (Al, Zr ou Si) e óxidos alcalinos. Com a dupla promoção consegue-se aumentar a atividade do catalisador em até 4 vezes.

Papel dos promotores:

- Al_2O_3 : promotor textural, aumentando a porosidade e área superficial, além de estabilizar o tamanho de partícula. O Fe puro tem área de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, com 1% de Al_2O_3 aumenta para $10 \text{ m}^2/\text{g}$;
- K_2O ou CaO : doador de elétrons, aumentando o número de sítios ativos na superfície do catalisador e diminuindo a energia de ativação necessária à dissociação do N_2 .

A influência do teor de promotores na atividade catalítica é mostrada na Figura 4.5. Os catalisadores industriais contêm tipicamente 2,5-4% de Al_2O_3 , 0,5-1,2% de K_2O e 2-3,5% de CaO .⁽¹⁾

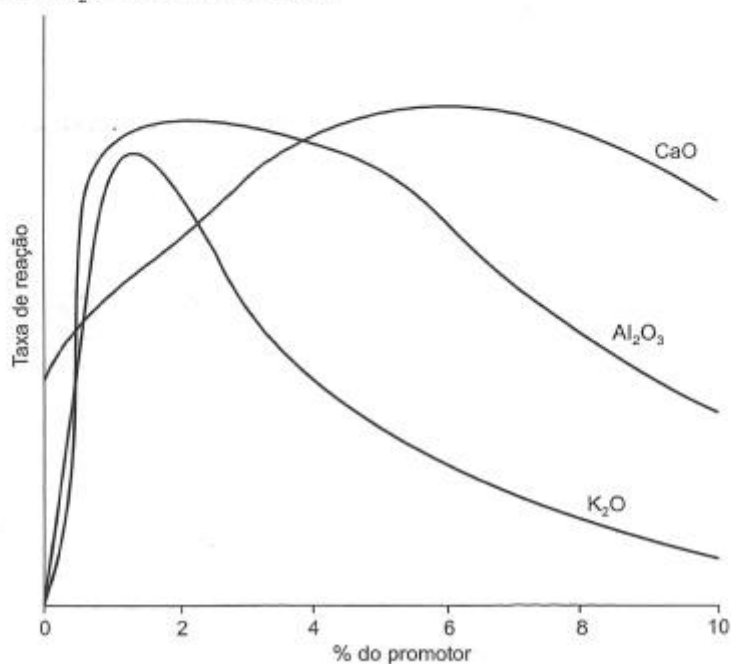


Figura 4.5 Efeito do teor de promotores na atividade catalítica do Fe para a síntese de amônia.

A desativação do catalisador é causada por venenos e inibidores. Quanto maior a pressão, maior o efeito dos venenos e inibidores.

Venenos são aquelas substâncias que causam diminuição progressiva e definitiva na taxa de reação. Os principais venenos são:

- S, Cl, As, P, Cu, HCs pesados: afetam a estrutura eletrônica do ferro;
- CO: adsorção competitiva com o H_2 e N_2 .

Inibidores são substâncias que diminuem a taxa de reação apenas quando estão presentes, ou seja, causam uma desativação reversível no catalisador. Os principais inibidores são:

- O_2 e H_2O : provocam a oxidação do catalisador;
- CO_2 : reage com o K_2O e forma com a amônia carbonato de amônio, que bloqueia os poros do catalisador.

O tempo de vida útil de um catalisador de Fe numa planta de amônia é tipicamente de 10 anos, podendo chegar a 14 anos.⁽¹⁾

Um catalisador alternativo é o Ru/C, com atividade até 20 vezes maior que do Fe, permitindo assim aumentar a conversão e reduzir a pressão e temperatura do conversor.

4.3 PRODUÇÃO DE AMÔNIA POR OXIDAÇÃO PARCIAL DE ÓLEOS PESADOS

Óleos pesados são hidrocarbonetos pesados residuais do processo de destilação do petróleo, com pontos de ebulição acima de 300-400°C. Por suas características residuais, estão associados a altos teores de enxofre e cinzas, exigindo processos de dessulfurização e separação do produto a ser utilizado. Além disso, esses óleos são altamente viscosos, o que dificulta sua vaporização e provoca grande produção de resíduos de carbono.

Devido às impurezas e alta viscosidade esses óleos não podem ser processados em reformadores, pois os catalisadores seriam rapidamente envenenados. A oxidação parcial é não-catalítica, com maior flexibilidade de matérias-primas e maior tolerância a impurezas que o processo de reforma. A grande desvantagem é o maior custo de investimento desse processo, pois a oxidação deve ser feita com oxigênio puro e não com ar, devido às altas temperaturas e pressões envolvidas, requerendo assim uma unidade de geração de oxigênio.

Existem basicamente duas tecnologias para geração de H_2 a partir da gaseificação de óleos pesados e resíduo asfáltico, a tecnologia da Shell e a da

Texaco.⁽²⁾ As duas são muito semelhantes quanto às etapas envolvidas, sendo que a tecnologia da Shell será descrita em maiores detalhes.

Um diagrama de blocos do processo de produção de amônia por oxidação parcial de óleos pesados é apresentado na Figura 4.6. O gás de síntese é gerado na etapa de gaseificação, e em seguida purificado em uma série de etapas (remoção de fuligem, enxofre, reação de shift, remoção de CO₂ e lavagem com nitrogênio líquido) até chegar na etapa final de síntese de amônia. A seguir será descrita cada uma dessas etapas.

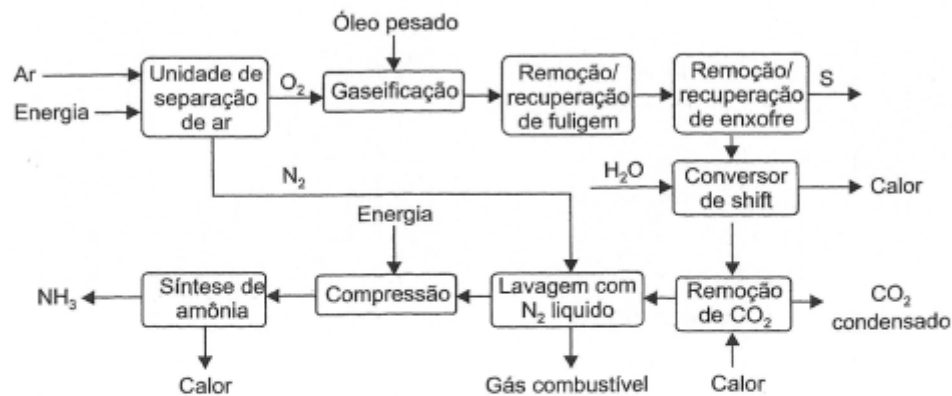


Figura 4.6 Diagrama de blocos do processo de produção de amônia por oxidação parcial de óleos pesados.

Unidade de separação de ar

O ar é filtrado, comprimido e resfriado até quase o seu ponto de orvalho num trocador de calor, com isso a umidade é condensada e depois o CO₂ também. O ar purificado entra então num retificador a dupla coluna.

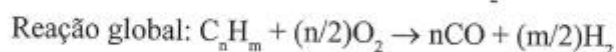
O retificador consiste em duas colunas de destilação termicamente acopladas na parte intermediária por um trocador de calor, que serve de condensador para a coluna inferior e refulvedor para a coluna superior. A coluna superior trabalha em baixa pressão (1,5 bar) e a coluna inferior com alta pressão (5,6 bar).

Como o N₂ (PE = 77 K) é mais volátil que o O₂ (PE = 90 K), ele subirá ao longo de cada coluna. N₂ de alta pureza é removido do topo da coluna superior como vapor saturado.

Gaseificação

É uma oxidação parcial não-catalítica a alta pressão (60-90 atm) e temperatura (1.200-1.500 °C). Usa apenas 20-30% de oxigênio requerido para uma combustão completa. Além de oxigênio também injeta-se vapor d'água no gaseificador, para ajudar na atomização da carga e no controle de temperatura.

O óleo pesado sofre uma combustão incompleta, em que primeiramente é craqueado, formando carbono, metano e outros hidrocarbonetos gasosos, que são então oxidados a CO, CO₂ e H₂O, sendo que esse vapor d'água é usado na reforma dos hidrocarbonetos a CO e H₂.



A composição típica de saída é: 46% de H₂, 47% de CO, 4% de CO₂ e pequena quantidade de H₂S e N₂ (base seca).

O produto da gaseificação é um gás de síntese "bruto", a 1.300°C, contendo partículas de carbono residual e cinzas. Esse gás é resfriado até cerca de 340°C, com recuperação de calor e geração de vapor saturado de alta pressão (100 atm). Parte do vapor gerado é usado como alimentação no gaseificador e o restante é superaquecido para uso na conversão de shift e para geração de energia em turbinas a vapor.

Remoção de fuligem

As partículas de carbono, juntamente com as cinzas, são removidas do gás por lavagem com água em dois estágios, formando uma lama que contém as cinzas e cerca de 1% de carbono. O gás de síntese sai da lavagem a 40°C e está essencialmente livre de carbono (menos de 1 mg C/m³), adequado para ser enviado à unidade de dessulfurização. A lama de carbono é processada numa unidade removedora de cinzas.

A lama de carbono passa por um tanque flash com redução da pressão até a pressão atmosférica e depois é filtrada, obtendo-se um filtrado limpo e uma torta de filtração, que é enviada a um forno, onde sofre um processo de oxidação controlada. Esse processo de oxidação permite queimar o carbono residual e evaporar a umidade sem fundir os óxidos de metais pesados. Os metais pesados recuperados, como V, Ni e Fe, podem ser vendidos para aplicações metalúrgicas. O filtrado obtido é recirculado como água de lavagem para a remoção das cinzas. Um diagrama esquemático do processo pode ser visto na Figura 4.7 e o fluxograma correspondente na Figura 4.8.

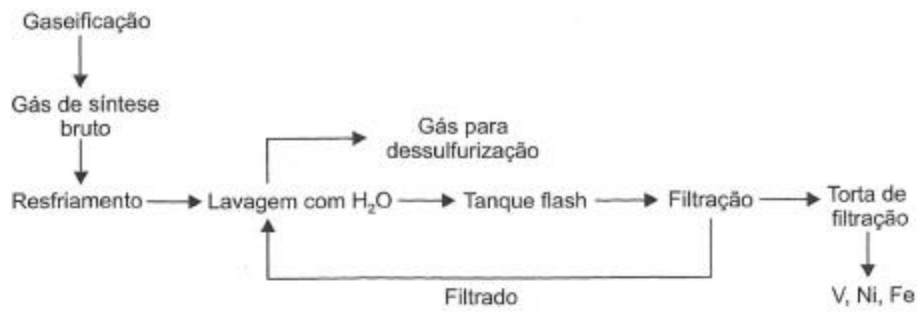


Figura 4.7 Esquema do processo de remoção de fuligem do gás de síntese gerado por gaseificação.

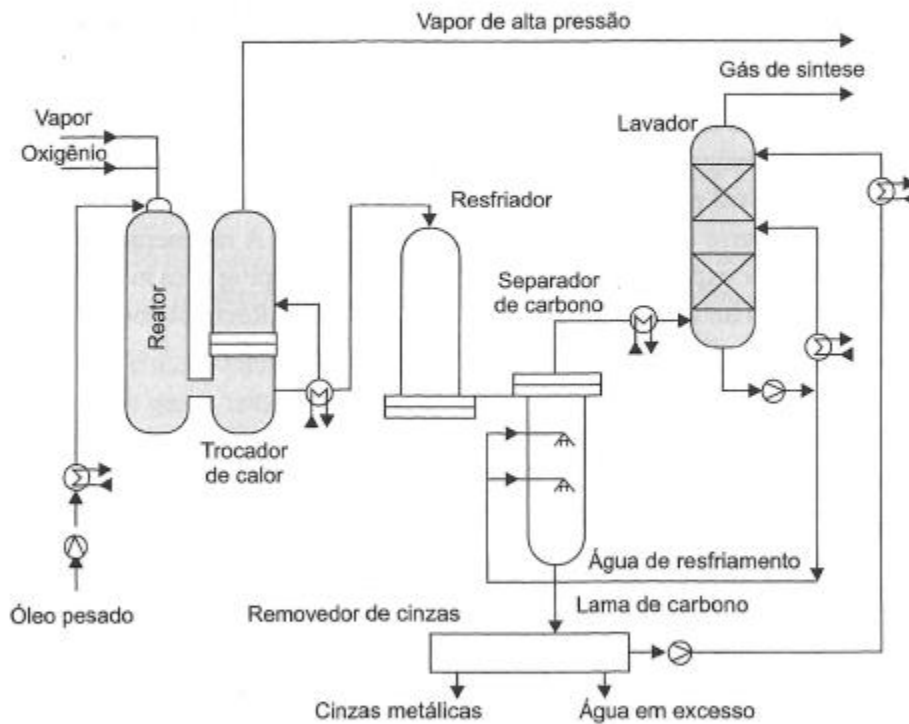


Figura 4.8 Fluxograma simplificado do processo de gaseificação da Shell.

Dessulfurização e remoção de CO₂

O gás de síntese proveniente da lavagem é enviado a unidade de dessulfurização e remoção de CO₂, usando o processo Rectisol. O processo Rectisol é um processo de absorção física, que utiliza como solvente o metanol, para

promover a absorção de compostos de enxofre e do CO_2 proveniente da gaseificação de óleos pesados.

No metanol a razão de solubilidade $\text{H}_2\text{S}:\text{CO}_2$ é de 4:1, sendo possível obter uma remoção seletiva destes compostos adaptando-se o fluxo de solvente de acordo com os coeficientes de solubilidade. O processo Rectisol opera a 30-60 bar, sendo que os custos operacionais diminuem com o aumento de pressão devido ao aumento da solubilidade dos gases ácidos com a pressão, reduzindo conseqüentemente o fluxo de solvente necessário.

A remoção do H_2S e CO_2 pode ser feita em um único estágio, após a conversão de shift, mas nesse caso é necessário um catalisador tolerante ao enxofre para essa conversão. O mais comum é operar o processo Rectisol em duas etapas. Na primeira etapa, o H_2S e COS são removidos do gás por absorção em metanol a -30°C , até conteúdo de enxofre inferior a 100 ppb. O H_2S recuperado pode ser enviado a uma planta Claus de recuperação de enxofre. O gás tratado passa pelo conversor de shift (nesse caso, apenas o shift de alta temperatura) e vai para a segunda etapa, onde o CO_2 formado é removido em uma segunda torre de lavagem, com metanol a -60°C . A regeneração do solvente é feita por expansão em tanques flash ou por stripping com nitrogênio de baixa pressão. Um diagrama esquemático do processo Rectisol pode ser visto na Figura 4.9 e o fluxograma correspondente na Figura 4.10.

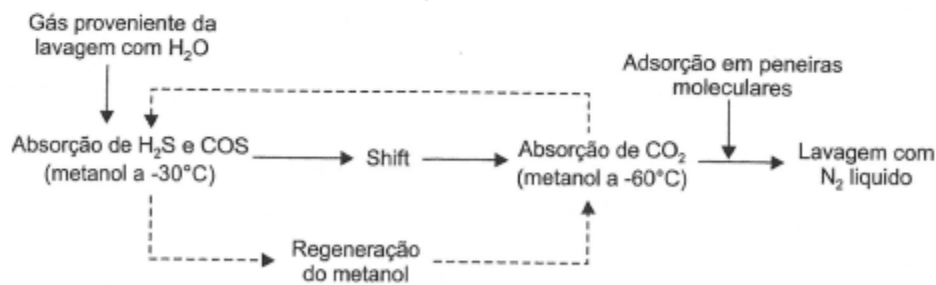


Figura 4.9 Esquema do processo Rectisol, seguido de lavagem com N_2 líquido.

Lavagem com N_2 líquido

Remove as impurezas presentes no gás de síntese e ajusta a razão H_2/N_2 . Esse processo elimina o CO e reduz a quantidade de CH_4 e Ar até valores muito baixos.

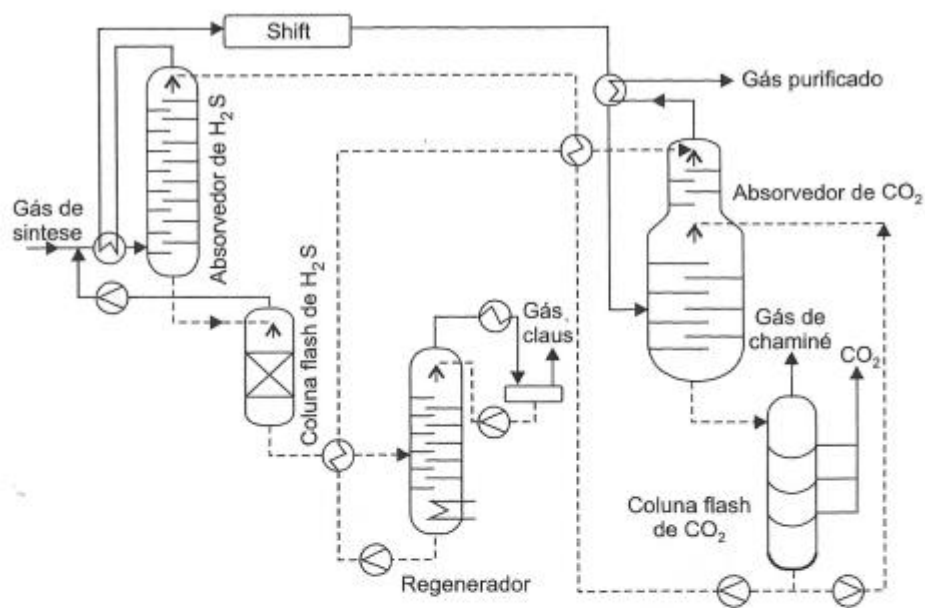


FIGURA 4.10 Unidade de dessulfurização e remoção de CO₂ pelo processo Rectisol. As linhas pontilhadas correspondem ao trajeto do solvente.

Devido a eficiência da etapa de lavagem com nitrogênio para eliminar as impurezas e gases inertes, a etapa de síntese de NH₃ não necessita de purga de gás, alcançando assim maior eficiência. E a pureza do gás contribui para aumentar a vida útil do catalisador.

Antes de entrar no processo criogênico, os gases passam por uma unidade de adsorção em peneiras moleculares para remover traços de H₂O, CO₂ e solvente (metanol) e assim prevenir o congelamento na seção de baixa temperatura.