PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS I

DERIVADOS INORGÂNICOS DO NITROGÊNIO

INDÚSTRIAS DO NITROGÊNIO

Nitrogênio → matéria-prima para diversos produtos inorgânicos:

- **Amônia - NH_3**
- **Ácido nítrico - HNO_3**
- **Uréia - $CO(NH_2)_2$**
- **Nitratos → fertilizantes e explosivos: NH_4NO_3 $NaNO_3$ $Ca(NO_3)_2$**

INDÚSTRIAS DO NITROGÊNIO

- **Inglaterra – 1890 → industrialização**
- **Migração do campo para a cidade.**
- **Necessidade de aumentar a produção agrícola.**
- **Necessidade de fertilizantes à base de nitrogênio**
- **Fornecimento de fertilizantes: Peru (esterco de aves) e Chile (nitrato de sódio – salitre)**
- **Nitrogênio – abundante no ar, mas difícil de ser empregado na produção de compostos, por ser uma molécula (N_2) muito estável.**

INDÚSTRIAS DO NITROGÊNIO

- **Numerosas experiências foram idealizadas para se obter compostos de nitrogênio do próprio ar, que é uma fonte inesgotável (79 % do ar é composto de nitrogênio, mas na forma não reativa de N2, que apenas alguns tipos de bactéria podem fixar ao solo).**
- **Enquanto a Inglaterra estava interessada no nitrogênio para fertilizantes, a Alemanha estava interessada no nitrogênio para explosivos.**

INDÚSTRIAS DO NITROGÊNIO

- **Os alemães temiam que a marinha inglesa tivesse o potencial de bloquear os navios alemães do acesso vital aos compostos nitrogenados só encontráveis na América do Sul, o que resultaria em fome na Alemanha.**
- **O exército alemão financiou a indústria daquele país e, em 1911, a primeira planta industrial de produção de amônia à partir do nitrogênio do ar estava em operação:**

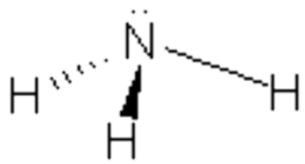
$$N2 + 3H2 = 2NH3$$

INDÚSTRIAS DO NITROGÊNIO

- **À época da I Guerra Mundial, 1914, várias plantas estavam em operação, e a produção de amônia serviu para a produção de nitratos explosivos, cuja fácil disponibilidade fez com que a guerra se alastrasse por muito tempo, causando uma destruição até então sem precedentes.**
- **Hoje, o processo de produção de amônia (o processo Haber) é utilizado para produzir 40.000 toneladas de amônia por dia só nos Estados Unidos.**

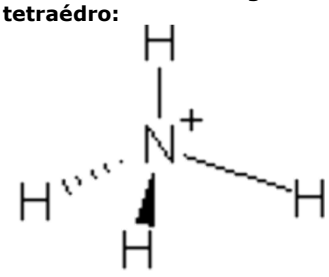
AMÔNIA

- **O Amoníaco, gás amoníaco ou amônia é um composto químico cuja molécula é constituida por um átomo de nitrogênio (N) e três átomos de hidrogênio (H) de fórmula molecular NH_3 , cuja fórmula estrutural é:**



AMÔNIA

- **Em solução aquosa, comporta-se como uma base, transformando-se num íon amônio, NH_4^+, com um átomo de hidrogênio em cada vértice do tetraédro:**



AMÔNIA

- **Conhecido há muito séculos, passou a ser usada como refrigerante em 1860.**
- **O amoníaco foi substituído pelos cloro-fluorcarbonetos (CFCs) nos anos trinta, pois o seu destino era outro: servia para o combate, na fabricação de armas e explosivos. Mais recentemente voltou a ganhar "o papel principal" nos processos de arrefecimento, pois os CFCs causam um enorme dano à camada de ozônio.**

AMÔNIA

Como fluido usado na refrigeração, o amoníaco apresenta numerosas características e vantagens, sendo as mais importantes as seguintes:

- **Possui boas propriedades termodinâmicas, de transferência, de calor e de massa, em particular dentro das condições definidas pelos serviços e o rendimento das máquinas utilizando amoníaco é dos melhores.**
- **É quimicamente neutro para os elementos dos circuitos frigoríficos, com exceção do cobre.**
- **O amoníaco não se mistura com o óleo lubrificante.**

AMÔNIA

- **Não é sensível na presença de ar úmido ou de água.**
- **É facilmente detectável em caso de fuga por ser muito leve.**
- **O amoníaco é fabricado para muitos mais usos além da refrigeração, o que permite a manutenção do seu preço baixo e acessível. Em qualquer caso, o preço do amoníaco é muito inferior ao custo total da maioria dos outros refrigerantes e quantidades inferiores permitem o mesmo efeito.**
- **Estas características fazem com que o amoníaco entre num mercado muito competitivo em termos de empresas, fábricas e máquinas de refrigeração.**

AMÔNIA

- **Atualmente, o maior consumo de amônia é na produção de fertilizantes, sejam os compostos de amônio (nitrato de amônio, sulfato de amônio, cloreto de amônio, sulfonitrato de amônio, fosfato de amônio), ou os nitratos, obtidos através do ácido nítrico, que é produzido a partir da amônia (nitrato de amônio, nitrato de cálcio, nitrato de sódio).**
- **O ácido nítrico (derivado da amônia) também é empregado para a produção da maioria dos explosivos (compostos nitrados) de uso militar (nitrocelulose, nitroglicerina, trinitrotolueno, nitroguanidina, nitropentaeritritol).**

AMÔNIA

- **A amônia é utilizada direta ou indiretamente na produção de diversos produtos da indústria química: barrilha, ácido nítrico, nailon, plásticos, vernizes, corantes, borracha e outros.**
- **O produto é manuseado e transportado de duas formas: solução aquosa (amônia) e na forma anidra (amoníaco).**
- **A solução comercial contém, usualmente, 28% de amônia.**

AMÔNIA

- **A amônia é muito conhecida por todos nós. Desde os limpadores com amoníaco até aquele frasquinho que se usa para reanimar desmaiados.**
- **Ela já era conhecida pelos químicos antigos; Geber (alquimista árabe de nome Abu Musa Jabir ibn Hayyan al Sufi - séc. VIII d. C.) descreveu a preparação de cloreto de amônio (também chamado sal amoníaco - NH_4Cl) por aquecimento de urina com sal comum. Daí a expressão alquimista *spiritus salis urinae*.**

AMÔNIA

- **Em 1716, J. Kunckel mencionou a formação de amônia durante a fermentação. S. Hales (1727) observou que, quando se aquece cal (óxido de cálcio - CaO) com sal amoníaco, numa retorta que permita recolher o desprendimento gasoso sobre água, não parecia desprender nenhum gás; pelo contrário, toda a água era aspirada para o interior da retorta. Quando J. Priestley (1774) decidiu repetir a mesma experiência, só que numa câmara pneumática de mercúrio, obteve o que denominou de "ar alcalino"; que nada mais é que a amônia gasosa, cuja fórmula é NH_3.**
- **No laboratório, obtém-se a amônia através do aquecimento do cloreto de amônio com hidróxido de cálcio [$Ca(OH)_2$] - conforme a reação:**

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$

AMÔNIA

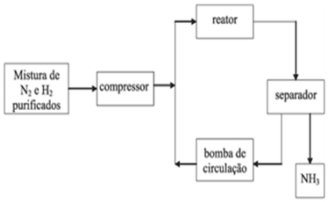
- **As pesquisas de Haber, Nernst e seus colaboradores, no início do século XX, lançaram os fundamentos para a indústria moderna de amônia sintética. Esses pesquisadores estabeleceram os dados de equilíbrio do sistema amônia-nitrogênio-hidrogênio.**
- **O desenvolvimento de um processo prático para obtenção de amônia sintética foi realizado graças às pesquisas de Haber, Bosch e colaboradores. Esse processo valeu a Haber o Prêmio Nobel de Química de 1919.**

AMÔNIA

Fritz Haber (1868 – 1934)

Carl Bosch (1874 – 1940)

AMÔNIA



Esquema do aparelho de Haber e Le Roussignol para síntese da amônia a 200 atm (20 Mpa) a partir de nitrogênio e hidrogênio

Aparelho de laboratório utilizado por Fritz Haber para sintetizar amônia – *Museu Judaico de Berlim*

AMÔNIA

PROCESSO HABER

- **O proceso de Haber é uma reação entre o nitrogênio e o hidrogênio para produzir amoníaco.**
- **Esta reação é catalisada com ferro, sob as condições de 200 atmosferas de pressão e uma temperatura de 450ºC:**

$$1/2\ N_{2\,(g)} + 3/2\ H_{2\,(g)} = NH_{3\,(g)}$$

- **O processo foi desenvolvido por Fritz Haber e Carl Bosch em 1909 e patenteado em 1910. Foi usado pela primeira vez, em escala industrial, na Alemanha, durante a Primeira Guerra Mundial.**

AMÔNIA

PROCESSO HABER

- **Para a produção da amônia, o nitrogênio é obtido do ar atmosférico e o hidrogênio como resultado da reação entre a água e o gás natural:**

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

AMÔNIA

PROCESSO HABER

- **Reação reversível:**

$$1/2\ N_{2\,(g)} + 3/2\ H_{2\,(g)} = NH_{3\,(g)}$$

- **Constante de equilíbrio:**

$$Kp = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \times p_{H_2}^{3/2}}$$

AMÔNIA

PROCESSO HABER - Condições de equilíbrio

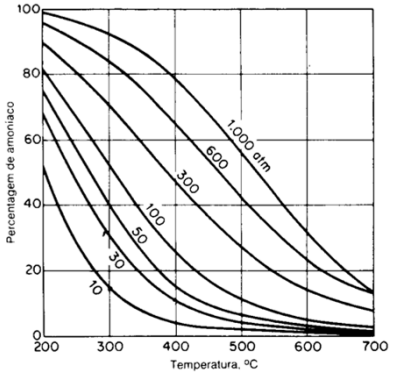
- ***TEMPERATURA*: A formação do amoníaco é um processo exotérmico, ou seja, ocorre com desprendimento de calor. Portanto, baixas temperaturas favorem a produção de NH_3 , e o incremento da temperatura tende a deslocar o equilíbrio da reação no sentido inverso. Por outro lado, a redução da temperatura diminui a velocidade da reação, portanto, uma temperatura intermediária é a ideal para favorecer o processo. Experiências demonstraram que a temperatura ideal é a de 450ºC.**

AMÔNIA

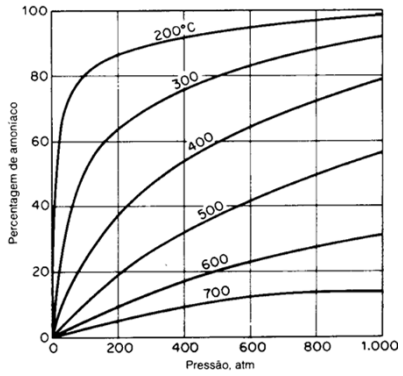
PROCESSO HABER - Condições de equilíbrio

- ***PRESSÃO*: Em virtude do volume de amônia formada ser menor que o volume de nitrogênio mais o do hidrogênio, o aumento de pressão – de acordo com o "Princípio de Le Chatelier", leva a uma maior porcentagem de amoníaco no equilíbrio. A pressão é mantida em torno de 200 atmosferas. Os diagramas a seguir mostram as relações entre temperatura, pressão e a conversão da amônia.**

AMÔNIA



AMÔNIA



AMÔNIA

PROCESSO HABER - Condições de equilíbrio

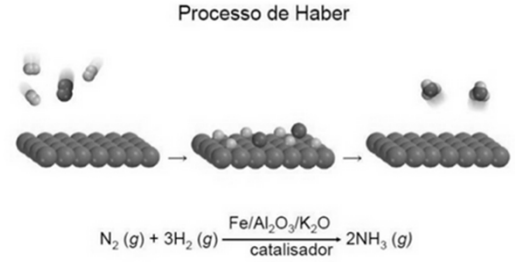
- ***CATALISADOR*: Para ser econômica, a velocidade da reação deve ser aumentada, pois o hidrogênio e o oxigênio isolados reagem muito lentamente. O catalisador não afeta o equilíbrio, porém acelera a velocidade da reação para atingir o equilibrio. A adição de catalisador permite que o processo se desenvolva favoralmente em temperaturas mais baixas. No início, para a reação Haber-Bosch , usava-se o ósmio e urânio como catalisadores. Passou-se então a utilizar o ferro, cuja ação catalítica é promovida pela adição de óxidos de alumínio (3%) e de potássio (1%), que impedem a sinterização.**

AMÔNIA

- **Na indústria, o ferro catalítico é preparado pela exposição da magnetita, um óxido de ferro, ao hidrogênio aquecido. A magnetita é reduzida a ferro metálico com a eliminação do oxigênio no processo.**
- **A amônia formada é um gás, porém refrigerado e sob alta pressão é liquefeito. Nestas condições, sob a forma líquida, não ocorre a reversibilidade, ou seja, a reação de decomposição em nitrogênio e hidrogênio não acontece.**

AMÔNIA

CATALISADOR:



AMÔNIA

CATALISADOR:

- **O Ferro é o catalisador mais satisfatório, embora pareça perder rapidamente a atividade quando aquecido acima de 520ºC.**
- **O ferro é promovido por óxidos metálicos, principalmente um óxido anfótero de um metal, como de alumínio, zircônio ou silício e de um óxido alcalino como o de potássio.**
- **Pesquisas de P.H. Emmett demonstratam que utilizando-se catalisador com dois promotores, obtém-se 13 a 14% de conversão, com um só promotor, obtém-se 8 a 9% de conversão e com o catalisador ferro puro obtém-se 3 a 4% (450ºC , 100 atm, H_2:N_2 → 3:1)**

AMÔNIA

CATALISADOR:

- **Os catalisadores modernos são feitos com magnetita contendo K_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2 e traços de TiO_2, ZrO_2 e V_2O_5.**
- **Os promotores fazem com que o catalisador seja mais poroso.**
- **Os catalisadores mais ativos em temperatura baixa seriam os mais valiosos. Esses catalisadores são envenenados pelo contato com muitas substâncias, como o cobre, o fósforo, o arsênio e o enxofre, que afetam a estrutura eletrônica do ferro; o monóxido de carbono também reduz fortemente a atividade de catálise.**

AMÔNIA

CATALISADOR:

- **Um mecanismo detalhado da catálise que leva ao amoníaco é o seguinte:**

$$N_2 + 2Fe = 2Fe\text{-}N_{ads}$$

$$H_2 + 2Fe = 2Fe\text{-}H_{ads}$$

$$N_{ads} + H_{ads} = NH_{ads}$$

$$NH_{ads} + H_{ads} = NH_{2ads}$$

$$NH_{2ads} + H_{ads} = NH_{3ads}$$

$$NH_{3ads} = NH_{3dessorv}$$

AMÔNIA

VELOCIDADE ESPACIAL:

- **É o número de pés cúbicos de gases, nas condições normais (0ºC e 760 mmHg), que passam sobre 1 ft^3 de catalisador, durante uma hora.**
- **A velocidade espacial varia consideravelmente nos diversos processos e entre diversas fábricas que adotam o mesmo processo.**
- **A velocidade espacial, na maioria das indústrias, situa-se entre 10.000 e 20.000.**

AMÔNIA

PROCEDIMENTOS DE FABRICAÇÃO:

- **Variações de pressão, de temperatura, de catalisador e de equipamentos foram adotadas em fábricas localizadas em todo o mundo, a partir do processo Haber original.**
- **Existem muitas diferenças entre as fontes econômicas de hidrogênio.**

AMÔNIA

Denominação	Pressão atm	Temp °C	Conversão	Catalisador	Fonte de H2
Mont Cenis	120-160	400-425	9-20	Cianeto de ferro	H2 eletrolítico
American (gde.)	150	500	14	Ferro com promotor duplo	Gás natural
Haber Bosch	200-300	450	28	Ferro com promotor	Gás de água
Fauser Montecatini	200-300	500	12-22	Ferro com promotor	Cuba eletrolítica
American (peq.)	> 300	500	20	Ferro com promotor duplo	Gás natural
Casale	≈ 600	500	15-25	Ferro com promotor	Diversas
Claude	≈ 900	500-650	40-85	Ferro com promotor	Gás de coqueria
Du Pont	900	500	40-85	Ferro com promotor	Gás natural

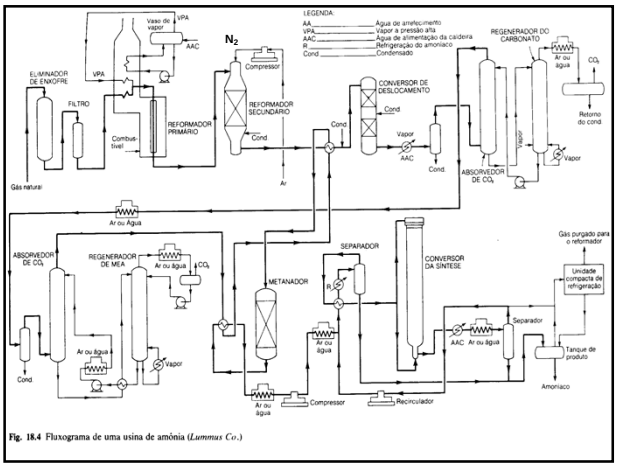
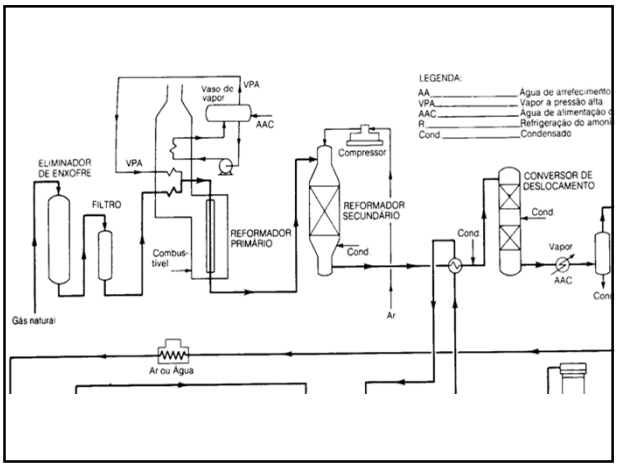
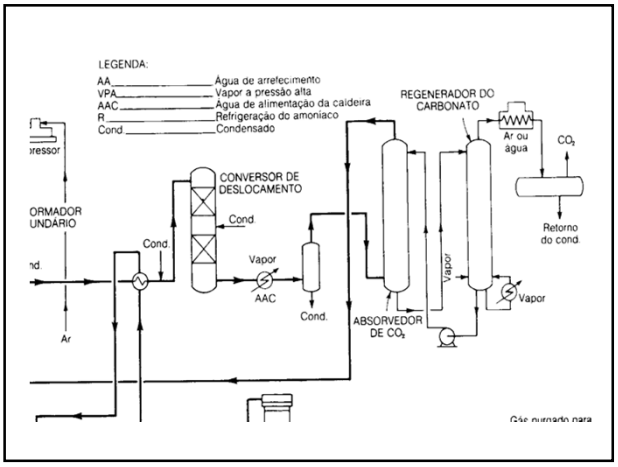


Fig. 18.4 Fluxograma de uma usina de amônia (*Lummus Co.*)





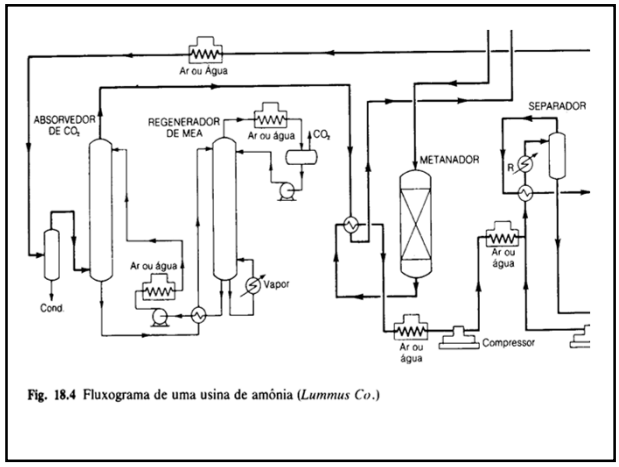
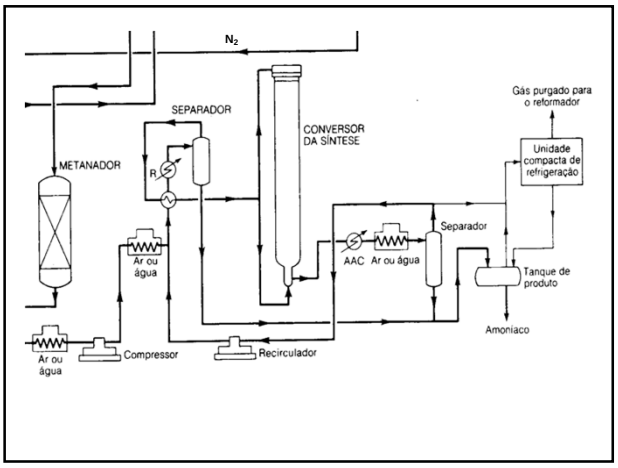
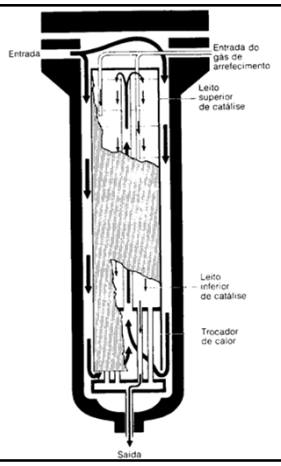


Fig. 18.4 Fluxograma de uma usina de amônia (*Lummus Co.*)



Conversor da Síntese da Amônia