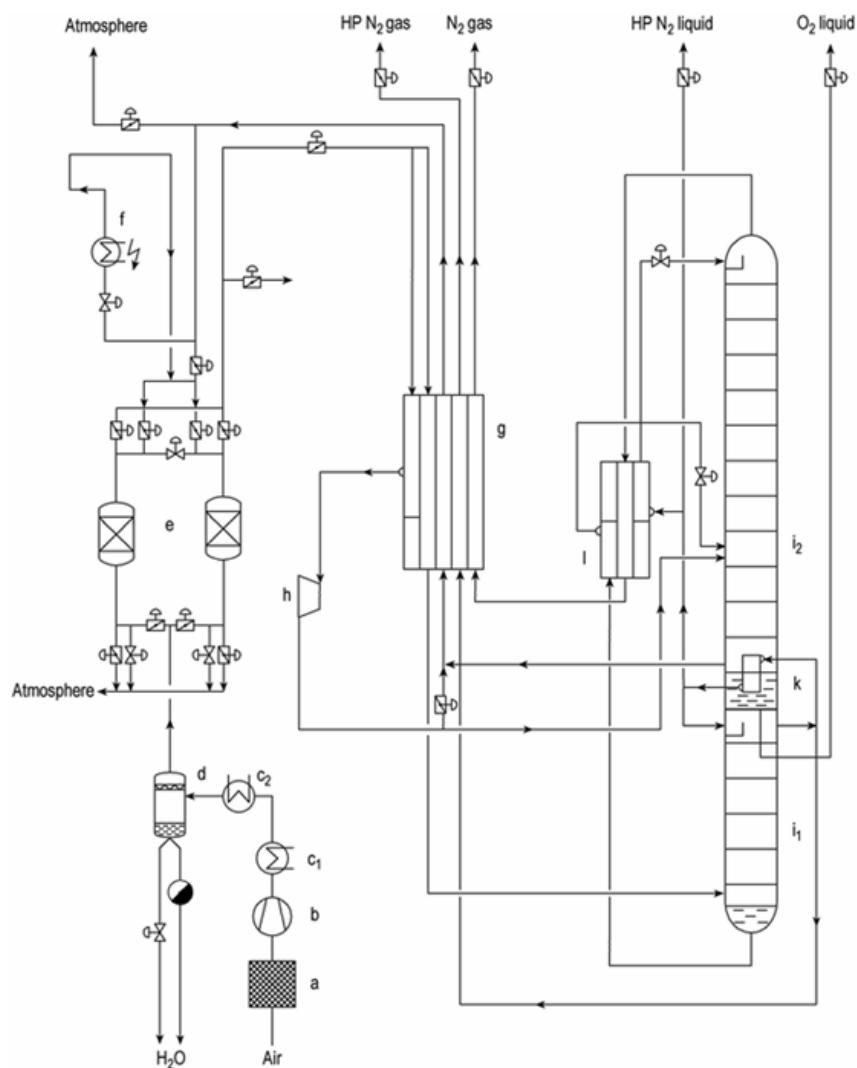


## Capítulo 4

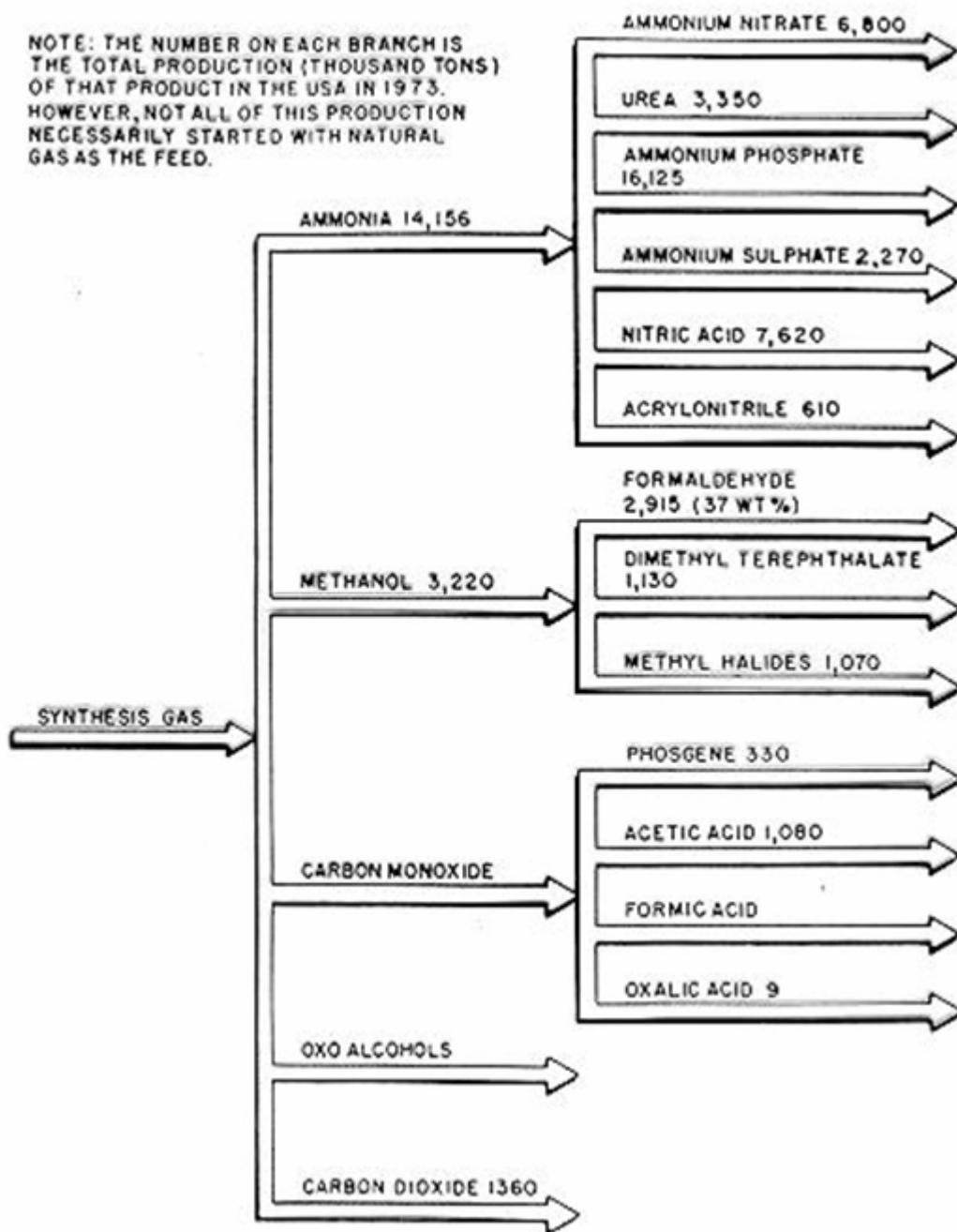
### Nitrógeno – Producción de Gas de Síntesis

#### 1.4. Nitrógeno – Producción de Gas de Síntesis

##### 1.4.1. Producción de nitrógeno



**Figura 38** Diagrama de flujo de un separador criogénico de aire para producción de nitrógeno gaseoso y líquido. Proceso de doble columna a) Filtro de aire; b) Compresor de aire; c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) Enfriador de aire; d) Scrubber o eliminador de neblina; e) Adsorbedor; f) Calentador; g) Intercambiador de calor; h) Turbina de expansión; i) Columnas de rectificación (i<sub>1</sub>) Columna de alta presión; (i<sub>2</sub>) Columna de baja presión; k) Evaporador/condensador; l) Subenfriador

**Figura 39** Usos del gas de síntesis

### 1.4.2. Producción de gas de síntesis

#### 1.4.2.1. Composición

Es una mezcla de  $H_2 + N_2$  (para la síntesis de amoniaco) o  $H_2 + CO$  (para la síntesis de  $CH_3OH$ )

### 1.4.2.2. Producción

Se obtiene a través de la oxidación parcial de metano:

1. (Fast)  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$   $\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$
2. (Fast)  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = -318 \text{ kJ/mol}$
3. (Slow)  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$   $\Delta H = +247 \text{ kJ/mol}$
4. (Slow)  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$   $\Delta H = +227 \text{ kJ/mol}$

La reacción total es producida en una llama a 1300-1400°C y P=60-80atm, con un tiempo de residencia de 2-5 seg.

La reacción exotérmica (2) provee de calor para las reacciones endotérmicas 3 y 4

### 1.4.3. Reformado con vapor de hidrocarburos

Esencialmente envuelve la reducción de H<sub>2</sub>O por un hidrocarburo para producir H<sub>2</sub> + CO

El proceso total comprende una secuencia de reacciones catalíticas separadas:

1. Desulfuración (Remoción de los compuestos con S)
2. Reformado con vapor primario (Produce H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> que no ha reaccionado)
3. Reformado con vapor secundario (Remueve CH<sub>4</sub>, adiciona N<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>)
4. Reacción de Shift del Gas de Agua a alta T (Ajusta la relación H<sub>2</sub>/CO o remueve CO)
5. Reacción de Shift del Gas de Agua a baja T (Ajusta la relación H<sub>2</sub>/CO o remueve CO)
6. Metanación (Remueve CO)

#### 1. Purificación de la alimentación de HC – Desulfuración y desclorificación

Los compuestos de azufre son convertidos en H<sub>2</sub>S por hidrodesulfuración (HDS), usando catalizador Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300-400°C y 35-70 atm:



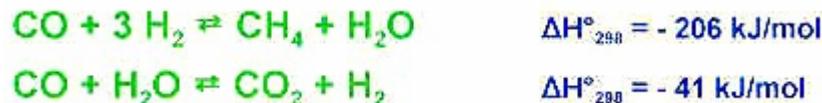
El H<sub>2</sub>S producido por la reacción HDS es removido hasta < 10 ppm por “scrubbing” con adsorbente, como ZnO:



## 2. Reformado con vapor primario



Tan rápido como el CO y el H<sub>2</sub> son producidos, ellos establecen un equilibrio de concentraciones de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>O, de acuerdo al equilibrio para la metanación y la reacción de Shift:

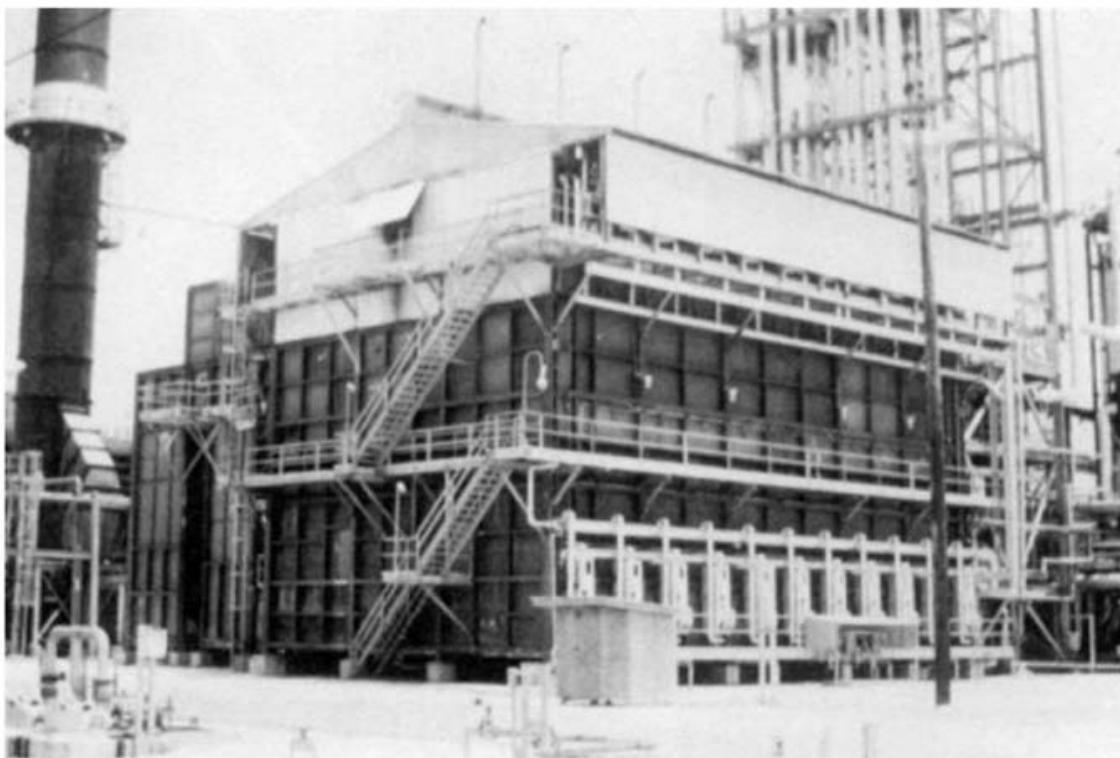


### Consideraciones Termodinámicas:

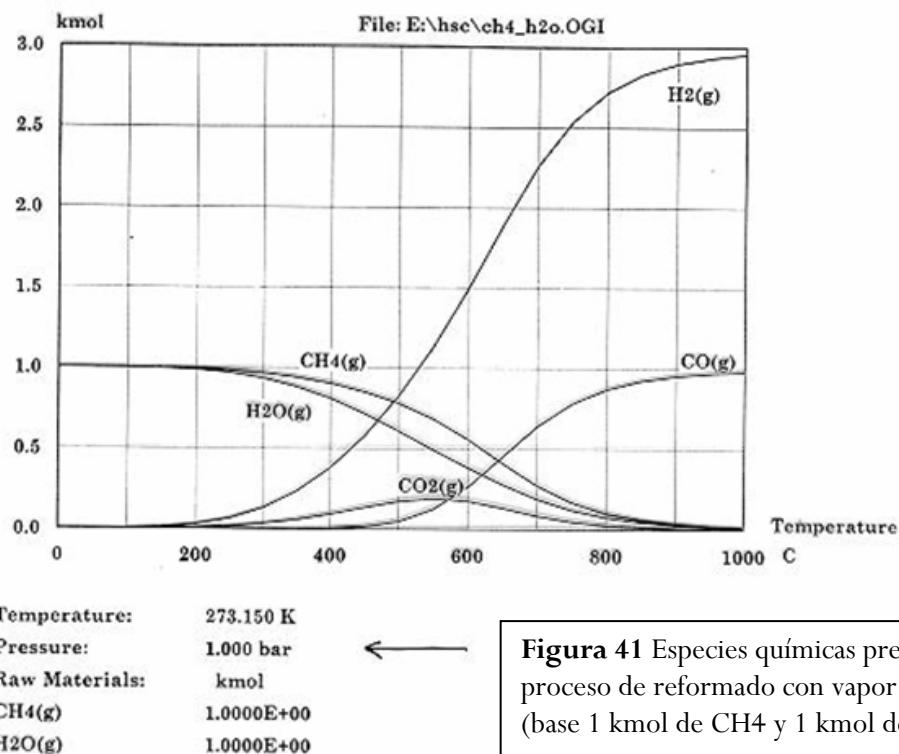
1. Debido a que el proceso global de reformado con vapor es muy endotérmico y , el equilibrio favorece el avance de la reacción a alta T y baja P.
2. La conversión del CH<sub>4</sub> es favorecida por una alta relación de reactivos H<sub>2</sub>O : CH<sub>4</sub> y alta T.
3. La reacción de Shift del gas de agua poco exotérmica es favorecida por baja T y una alta relación de reactivos H<sub>2</sub>O : CH<sub>4</sub>.
4. Debido a que las condiciones termodinámicas para máxima generación de hidrógeno de CH<sub>4</sub> y CO son opuestas, el proceso total es diseñado con diferentes etapas
- 5.

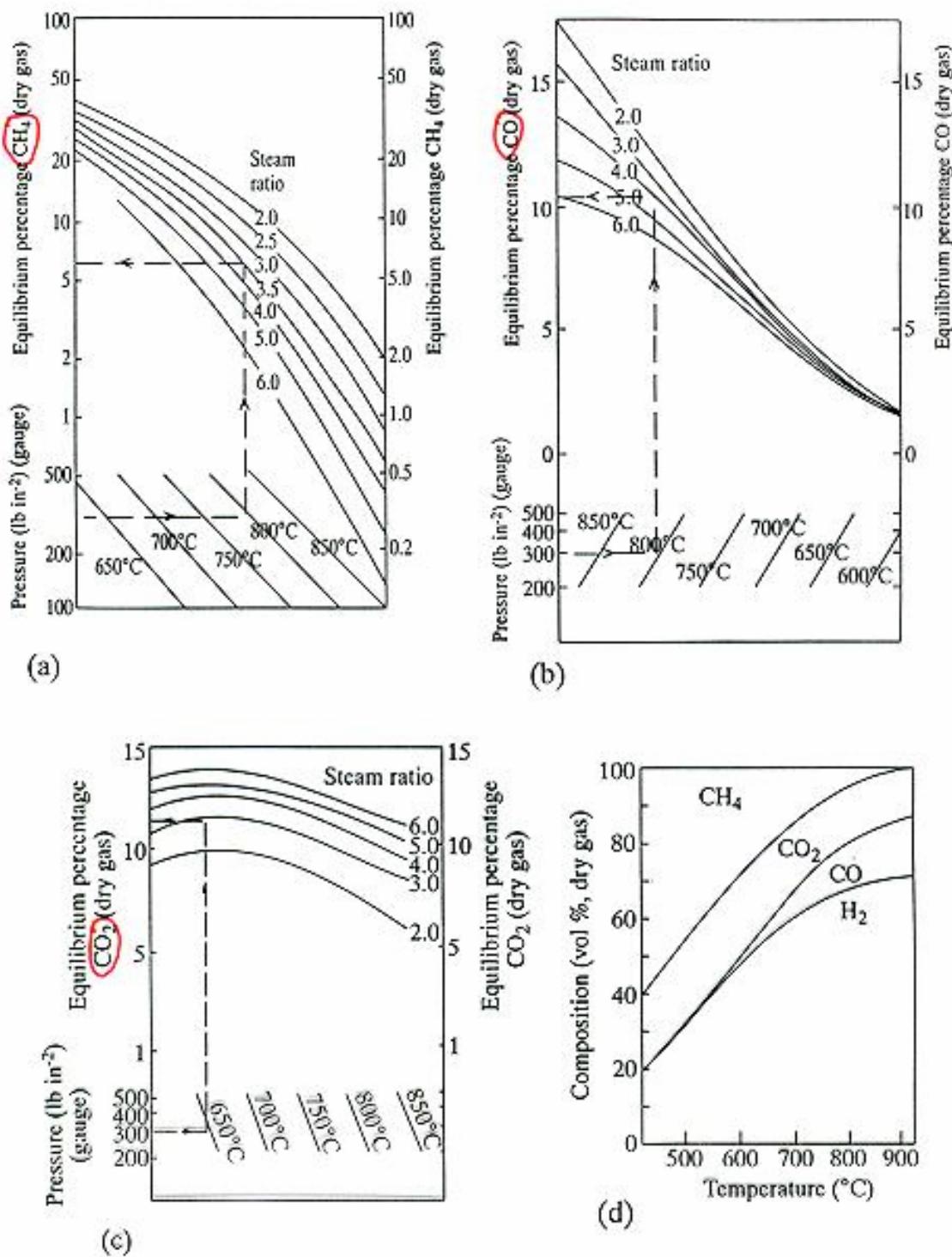
**Tabla 5** Reformado con vapor de hidrocarburos: etapas del proceso, reacciones y catalizador

Process step	Reaction(s)	Catalysts
Desulfurization	R-S + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> S + R-H	CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Primary steam reforming	HC + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO + CO <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub>	Ni/MgO (naphtha) Ni/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CH <sub>4</sub> )
Secondary steam reforming	2CH <sub>4</sub> + 3H <sub>2</sub> O → 7H <sub>2</sub> + CO + CO <sub>2</sub>	Ni/CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Water gas shift (HT)	CO + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Water gas shift (LT)	CO + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	CuO
Methanation	CO + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



**Figura 40** Reformador Primario para la producción de Hidrógeno y CO (Solutia Inc. Luling, EE.UU.)



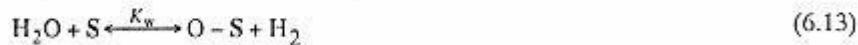
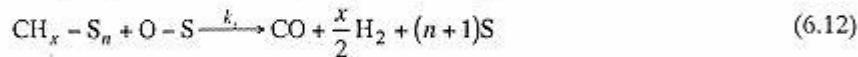
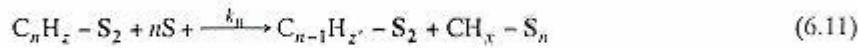
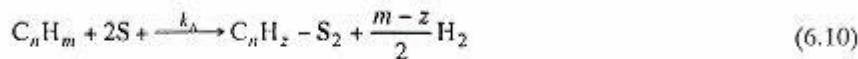


**Figura 43** Concentraciones al equilibrio de (a)  $\text{CH}_4$ , (b)  $\text{CO}$  y (c)  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura, presión, y relación vapor:carbono para reformado con vapor de metano; (d) Composición al equilibrio de gas seco con respecto a la temperatura durante el reformado con vapor de n-heptano a 29,6 atm,  $\text{H}_2\text{O:C} = 4 \text{ mol/mol}$

### Mecanismo de reformado con vapor:

La reacción 6.13 involucra la adsorción de agua en la superficie del metal, promotores y soporte – pero principalmente sobre los últimos dos componentes: el oxígeno es adsorbido sobre la superficie del promotor o soporte luego difunde sobre la superficie del metal. Por lo tanto, los soportes y promotores son seleccionados para mejorar la adsorción del agua.

*A PROPOSED MECHANISM FOR STEAM REFORMING  
(S = CATALYST SURFACE SITE)*



Reaction 6.13 involves the adsorption of water on the metal surface, promoters and support – but mainly on the latter two components; oxygen adsorbed on the promoter or support surface then spills over (diffuses) to the metal surface. Accordingly, supports and promoters are chosen which enhance the adsorption of water.

El Mecanismo de Reformado con vapor envuelve la descomposición del HC sobre la superficie del catalizador metálico de Ni a fragmentos de HC (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, etc.) y átomos de C, acompañada por la adsorción disociativa de H<sub>2</sub>O a átomos de O e H<sub>2</sub> molecular

Los átomos adsorbidos de O se combinan con HC o átomos de carbono para formar CO

### Condiciones de la reacción de Reformado con vapor:

Los gases de HC purificados + vapor de H<sub>2</sub>O des-ionizada son combinados en una relación H<sub>2</sub>O:C de 2.5 a 4, correspondiendo a una concentración de entrada de ~ 20-25% CH<sub>4</sub> (para una alimentación de gas natural)

La mezcla es precalentada a ~400°C a una presión de 20-30 atm e introducida en los tubos del reactor conteniendo catalizador Ni/MgO o Ni/CaO a ~800°C. ~50% de la alimentación de CH<sub>4</sub> es convertida en un reactor reformador primario

### Formación de carbón:

A las altas temperaturas usadas para reformado con vapor, el carbón elemental es favorecido termodinámicamente, y puede ser formado por descomposición térmica de CH<sub>4</sub> y CO sobre el catalizador de Ni, así como por pirólisis no catalítica de los HC en la fase gaseosa:



Por lo tanto, desde un punto de vista **termodinámico** la formación de depósitos de C es evitada empleando condiciones de reacción fuera de aquellas para las cuales la formación de C es favorecida (preferentemente baja temperatura y alta relación de reactivos H<sub>2</sub>O : C).

Desde un punto de vista **cinético**, la velocidad de gasificación de los depósitos de carbón (por vapor) debe exceder la velocidad de deposición debido a la disociación de CH<sub>4</sub> o CO en la superficie del catalizador

### 3. Reformado con vapor secundario

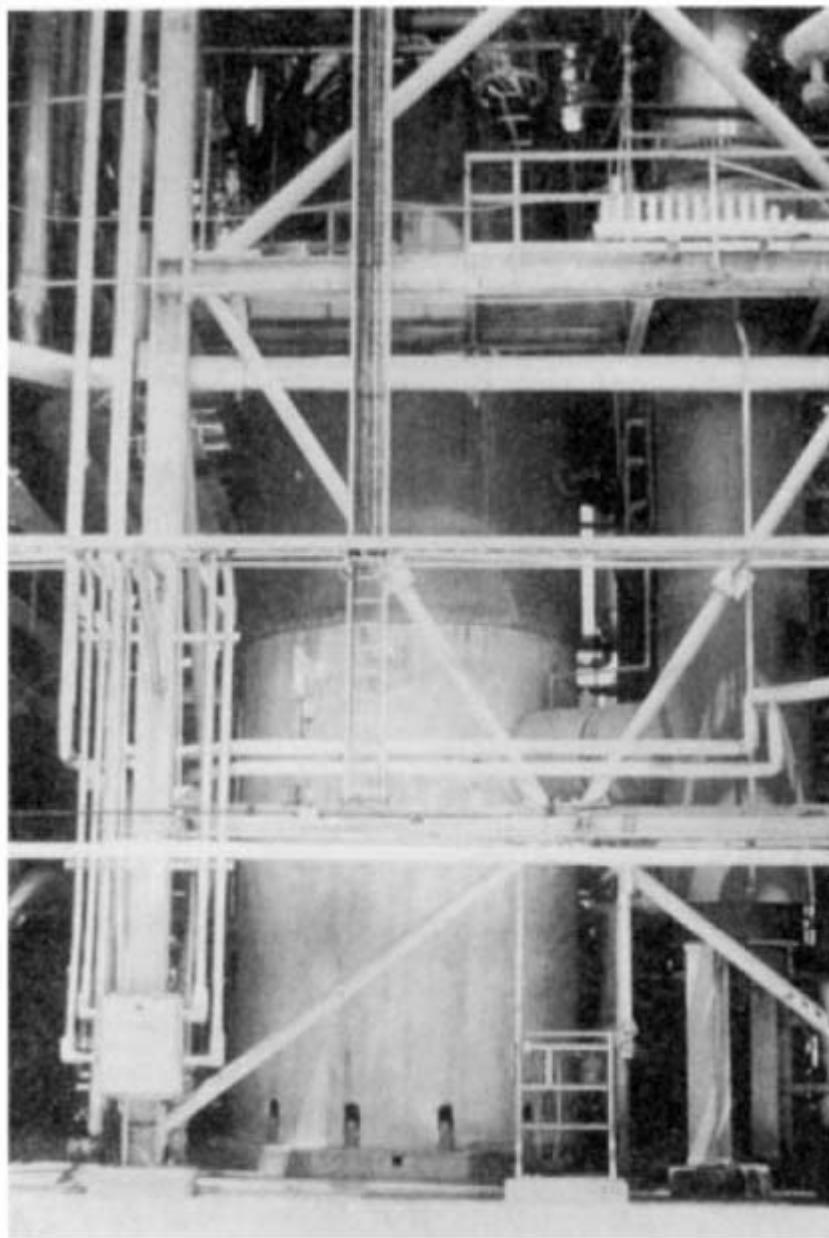
El gas de salida del reformador de vapor primario contiene ~ 10-13% de CH<sub>4</sub> que no ha reaccionado, el cual puede ser reformado más aún en un segundo reactor teniendo una temperatura de entrada de ~ 800°C y una temperatura de salida de 900-1000°C, lo cual decrece el contenido de CH<sub>4</sub> a < 1% y se obtiene una concentración de salida de CO de 10-13%.

Si se requiere una mezcla final de H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (para la síntesis de NH<sub>3</sub>), una cantidad de aire (para una relación O<sub>2</sub> : C de ~0.22) es adicionada en el reformador secundario para reaccionar con el CH<sub>4</sub> y CO remanente. La cantidad de aire agregada es determinada por la estequiometría de la oxidación y la relación última H<sub>2</sub>: N<sub>2</sub> requerida para la síntesis de NH<sub>3</sub>

Si se requiere una mezcla final de H<sub>2</sub> + CO (para la síntesis de CH<sub>3</sub>OH), una cantidad de O<sub>2</sub> puro es adicionada para reaccionar con el CH<sub>4</sub> remanente y con algo del CO, para ajustar la relación de producto H<sub>2</sub>:CO

#### Catalizador

El catalizador típico es 12-15% Ni soportado en α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Figura 44** El Reformador Secundario convierte el metano remanente (Solutia Inc. Luling, EE.UU.)

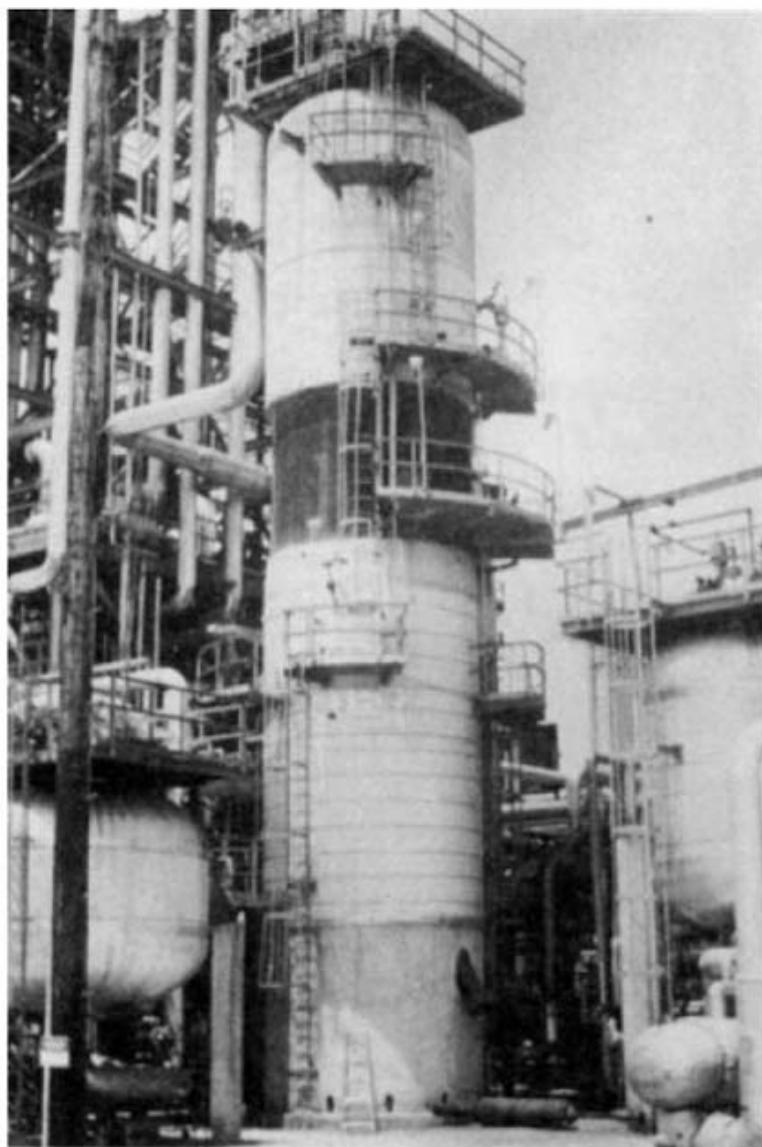
#### 4. Reacción de Shift del gas de agua a alta temperatura

Es usada para ajustar la relación H<sub>2</sub>:CO al nivel deseado convirtiendo CO + H<sub>2</sub>O en CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>:

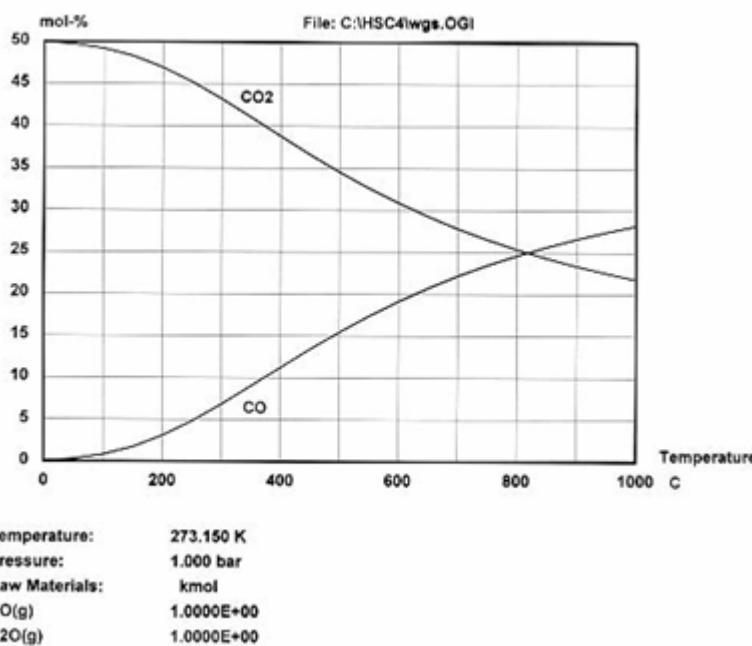


Debido a que la reacción es exotérmica,  $K_p$  decrece con el aumento de T. Pero si T es muy baja, la velocidad de reacción es muy lenta. No tiene efecto en P.

La reacción típicamente se realiza a 350-400°C sobre catalizador de 90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase activa es Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el cual es generado por reducción de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por H<sub>2</sub> y CO en la corriente de reacción:



**Figura 45** En el Convertidor de Shift reacciona el CO remanente y el agua para producir dióxido de carbono y más hidrógeno (Solutia Inc. Luling, EE.UU.)



**Figura 46** Efecto de la temperatura en la formación de CO<sub>2</sub> durante la reacción de Shift del gas de agua

**Tabla 6** Constante de equilibrio y propiedades termodinámicas en el equilibrio durante la reacción de Shift del gas de agua

$\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$					
T C	deltaH kJ	deltaS J/K	deltaG kJ	K	Log(K)
0.000	-41.202	-42.271	-29.656	4.694E+005	5.672
100.000	-40.804	-41.057	-25.483	3.694E+003	3.568
200.000	-40.124	-39.454	-21.456	2.338E+002	2.369
300.000	-39.266	-37.814	-17.593	4.013E+001	1.603
400.000	-38.230	-36.152	-13.895	1.198E+001	1.078
500.000	-37.110	-34.600	-10.359	5.011E+000	0.700
600.000	-36.002	-33.252	-6.968	2.611E+000	0.417
700.000	-34.931	-32.090	-3.702	1.580E+000	0.199
800.000	-33.906	-31.088	-0.545	1.063E+000	0.027
900.000	-32.931	-30.218	2.520	7.723E-001	-0.112
1000.000	-32.005	-29.461	5.503	5.946E-001	-0.226
Formula	FM g/mol	Conc. wt-%	Amount mol	Amount g	Volume l or ml
CO(g)	28.010	60.858	1.000	28.010	22.414 l
H <sub>2</sub> O(g)	18.015	39.142	1.000	18.015	22.414 l
	 g/mol	 wt-%	 mol	 g	 l or ml
CO <sub>2</sub> (g)	44.010	95.620	1.000	44.010	22.414 l
H <sub>2</sub> (g)	2.016	4.380	1.000	2.016	22.414 l

## 5. Reacción de Shift del gas de agua a baja temperatura

Se lleva a cabo sobre un catalizador más activo CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a ~200°C y 10-30 atm para disminuir el contenido de CO más aún.

## 6. Reacción de Metanación

Si el gas producido se utiliza para la síntesis de NH<sub>3</sub>, el contenido de CO debe ser disminuido a < 5 ppm. Esto usualmente se realiza haciendo reaccionar el CO residual con H<sub>2</sub> sobre un catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para producir CH<sub>4</sub>:



La reacción es realizada a una temperatura de entrada de 300°C (temp. de salida = 365°C) y 30 atm.

También se reduce el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>:



**Tabla 7** Constantes de equilibrio para las reacciones en la síntesis de amoniaco y metanol

Reaction	$K_p$	Temperature (°C)	Pressure (bar)	$K_{p1}$	$K_{p2}$ (K)	$K_{p3}$ (K bar <sup>-1</sup> )	$K_{p4}$ (K <sup>2</sup> bar <sup>-1</sup> )
Desulfurization over zinc oxide	$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}}$	300–400	0–50	-0.1839	9149	-	-
Reforming	$\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}$	750–1050	0–50	30.345	-27 278		
Shift	$\frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}$	750–1050	0–50	-3.670	3 971		
HT shift		~440	0–50	-4.2939	4 546		
LT shift		~250	0–50	-4.3701	4 604		
CO methanation	$\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}$	~350	0–50	-29.254	26 251		
CO <sub>2</sub> methanation	$\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}$	~350	0–50	-24.845	21 627		
Ammonia synthesis	$\frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$	350–550	50–300	-27.366	12 500	-1.42	2 100
Methanol synthesis	$\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{CO}}}$	240–300	0–100	-29.06	11 900	-0.0150	10.8

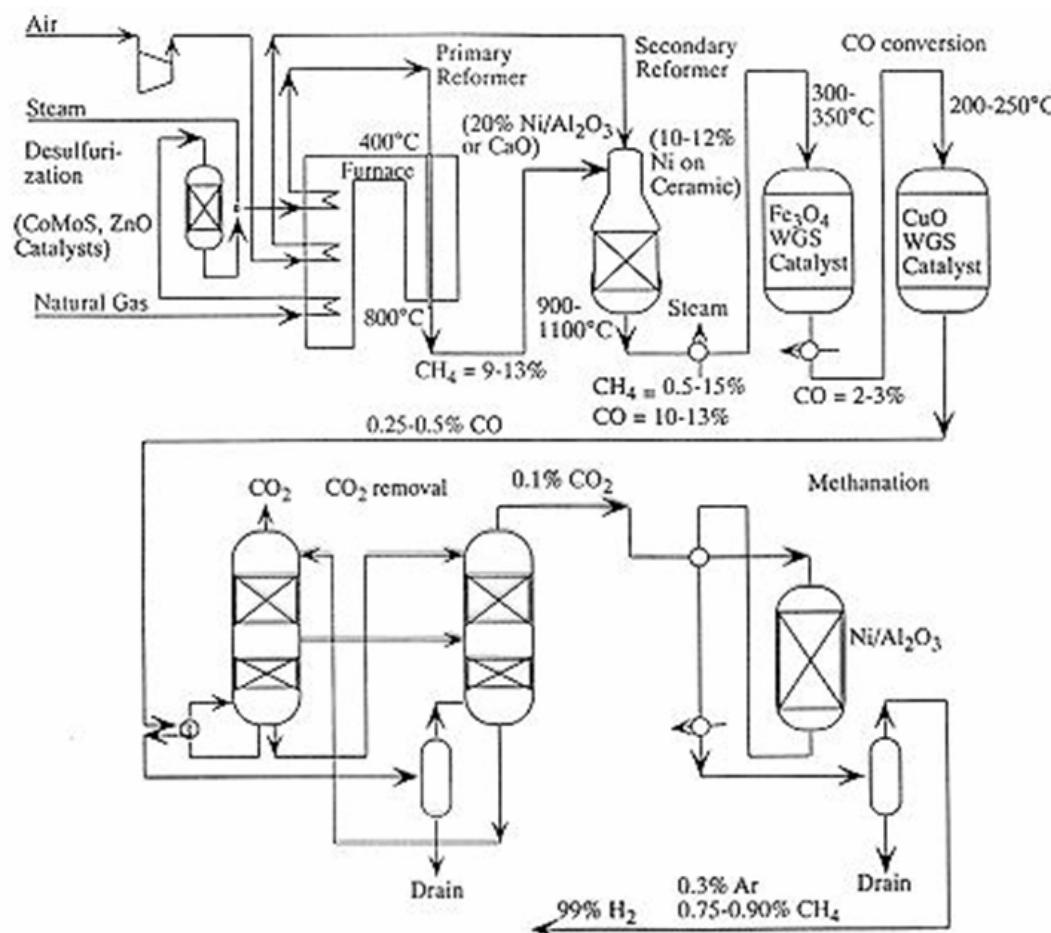


Figura 47 Diagrama del proceso de producción de hidrógeno. Condiciones del reformador:

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{CH_4}} = 2.5-4.0, T_{exit} = 900-1100 \text{ } ^\circ\text{C}, P_{exit} = 20-30 \text{ atm.}$$

## Capítulo 5

### Producción de Amoniaco

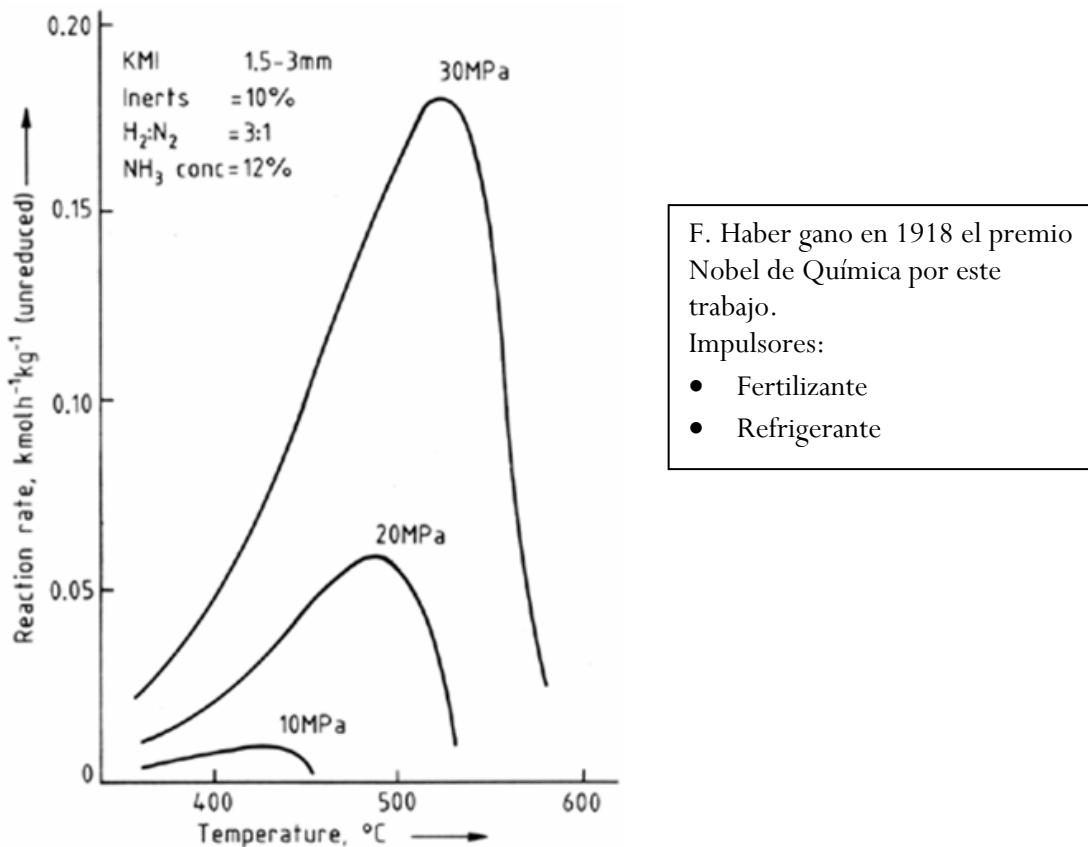
#### 1.5. Síntesis de amoniaco

##### 1.5.1. Historia de la producción de amoniaco

- El amoniaco libre fue preparado por primera vez en 1774 por J. Priestly y C. Berthollet usando carbonato de amonio.
- Para 1840, amoniaco fue recuperado de plantas de producción de coque y productoras de gas como un producto secundario de la pirólisis de carbón.

- A principios de 1900, la empresa American Cyanamid fue formada. Producido cianamida de calcio a partir de carburo de calcio y nitrógeno a 1000°C.
- Alrededor de 1900 Fritz Haber comenzó las investigaciones en el equilibrio de la reacción de amoniaco y la evaluación de los efectos de temperatura. (Producción de amoniaco a partir de sus elementos N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>)
- En 1908 BASF y Haber realizaron un acuerdo para trabajar en una planta de producción a escala industrial.
- Trabajando con el grupo de Karl Bosch dentro de BASF en un período de 5 años el proceso fue totalmente desarrollado.
- En 1913 la primera planta comercial inicio sus operaciones en Ludwigshafen (30 ton por día)

### 1.5.2. Síntesis y termodinámica de la reacción



**Figura 48** Velocidad de reacción para la Síntesis de NH<sub>3</sub>. Dependencia sobre la temperatura a varias presiones

El amoniaco se encuentra entre los 10 químicos más producidos a nivel mundial. La mayoría es utilizado para fabricar fertilizantes y ácido nítrico, el cual también es usado para la manufactura de fertilizantes.

### 1. Química de la Reacción y Termodinámica

La síntesis de amoniaco envuelve una reacción simple exotérmica de H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> elemental sobre un catalizador de Fe promovido:



La formación de NH<sub>3</sub> es favorecida por baja T y alta P. Debido a su carácter exotérmico, el proceso es operado en etapas, con enfriamiento intermedio y remoción del NH<sub>3</sub> producido para mover el equilibrio hacia la derecha.

El mecanismo de reacción envuelve adsorción disociativa de tanto N<sub>2</sub> como H<sub>2</sub> sobre la superficie de catalizador. La disociación de N<sub>2</sub> a N atómico es una reacción de descomposición en la superficie. La adsorción de H<sub>2</sub> es rápida y en virtual equilibrio.

$$\Delta H^\circ_r = -77294 - 54.54T + 0.01919T^2$$

$$\Delta H^\circ_r [=] \text{ Joule}, T [=] \text{ K}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \quad \log K_p = 2940 - \frac{6.178}{T \quad [\text{K}]}$$

### 2. Catalizador de Síntesis de Amoniaco

El catalizador para la síntesis de NH<sub>3</sub> está formado por Fe promovido, con la siguiente composición:

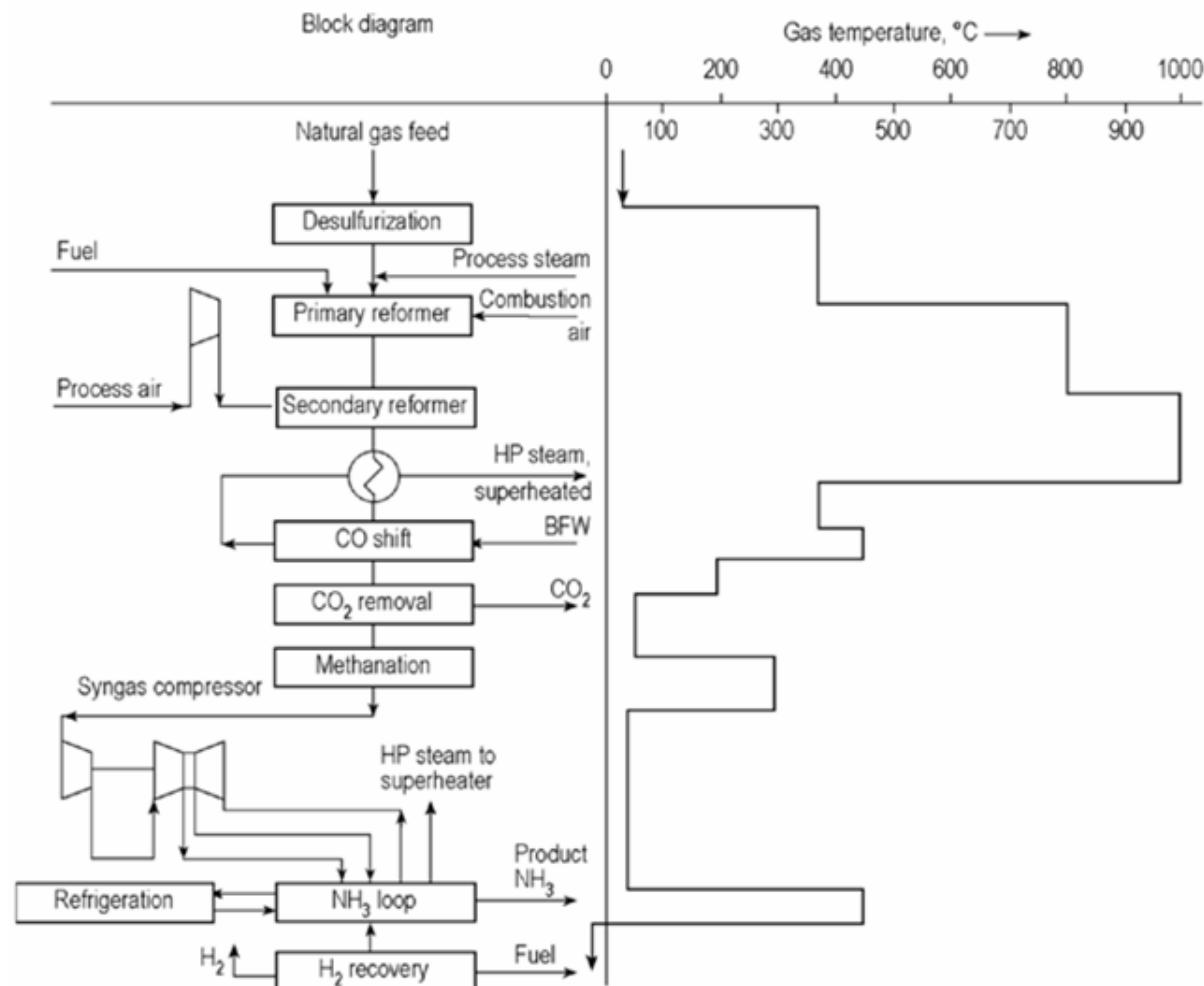
Fe	78 - 82 %
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 - 14 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 - 3 %
K <sub>2</sub> O	0.1 - 0.7 %
CaO	0.1 - 4 %
MgO	0.3 - 0.6 %
SiO <sub>2</sub>	0.2 - 0.7 %

El SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, y MgO son promotores “texturales” que inhiben el sinterizado (crecimiento de cristales, con pérdida de área específica) del Fe. K<sub>2</sub>O es un químico promotor que incrementa la actividad del catalizador (velocidad de reacción).

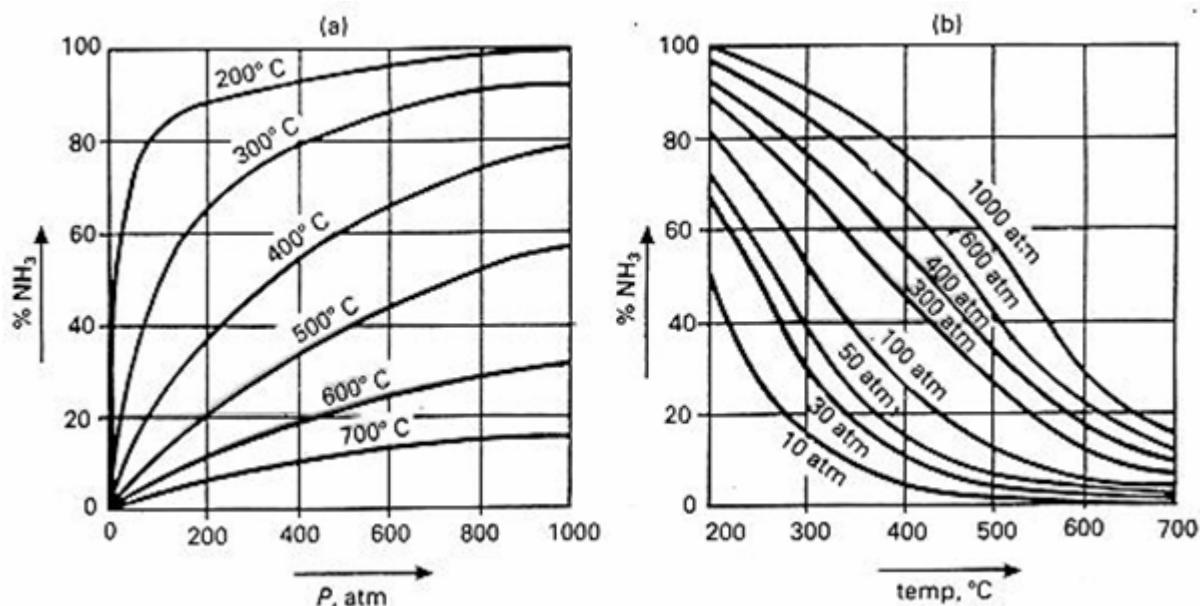
### 3. Reactor y Diseño de Procesos

Después del scrubbing con etanolaminas para remover el CO<sub>2</sub>, el gas de síntesis H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (en una relación de 2.2-3.1:1) es alimentado a 400 C y 300 atm al reactor, el cual incluye enfriamiento inter-etaspas para remover el calor de reacción. La conversión de un solo paso es limitada a ~15% debido a limitaciones termodinámicas. La temp. de salida es ~470 C.

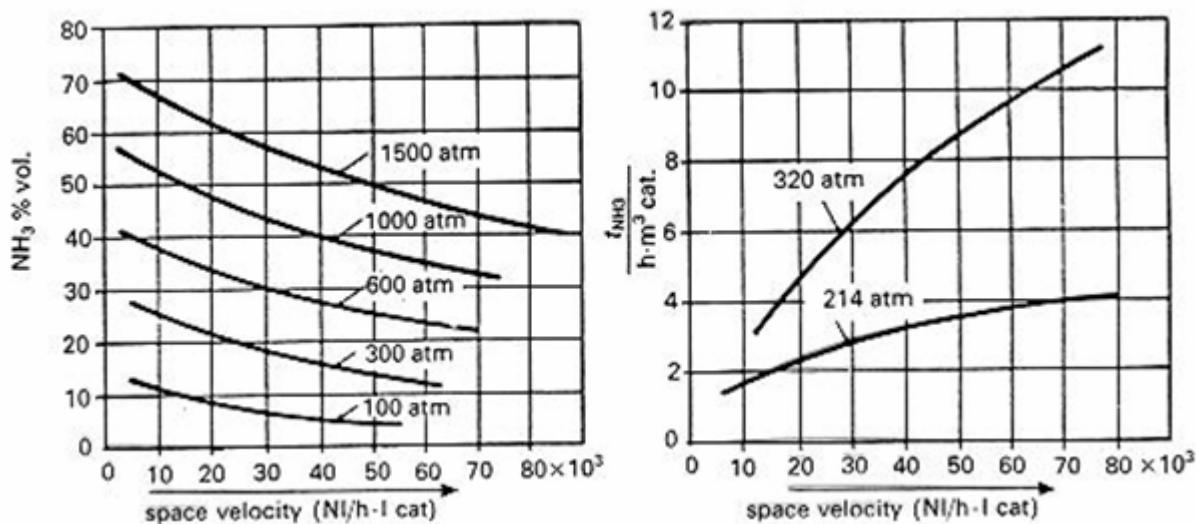
La mezcla reactantes-producto es enfriada a T <0 C para condensar la mayor parte del NH<sub>3</sub>. Los gases no condensados, compuestos por H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> que no han reaccionado y <5% NH<sub>3</sub> son reciclados, con adición de alimentación fresca de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



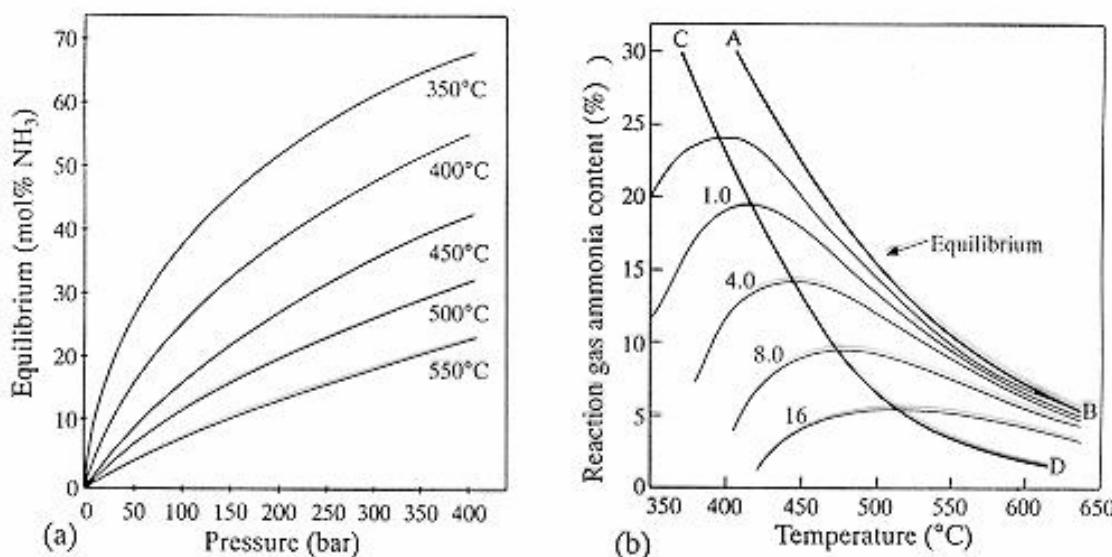
**Figura 49** Diagrama de bloque y perfil de temperatura de los gases en una planta de reformado con vapor para producir amoniaco



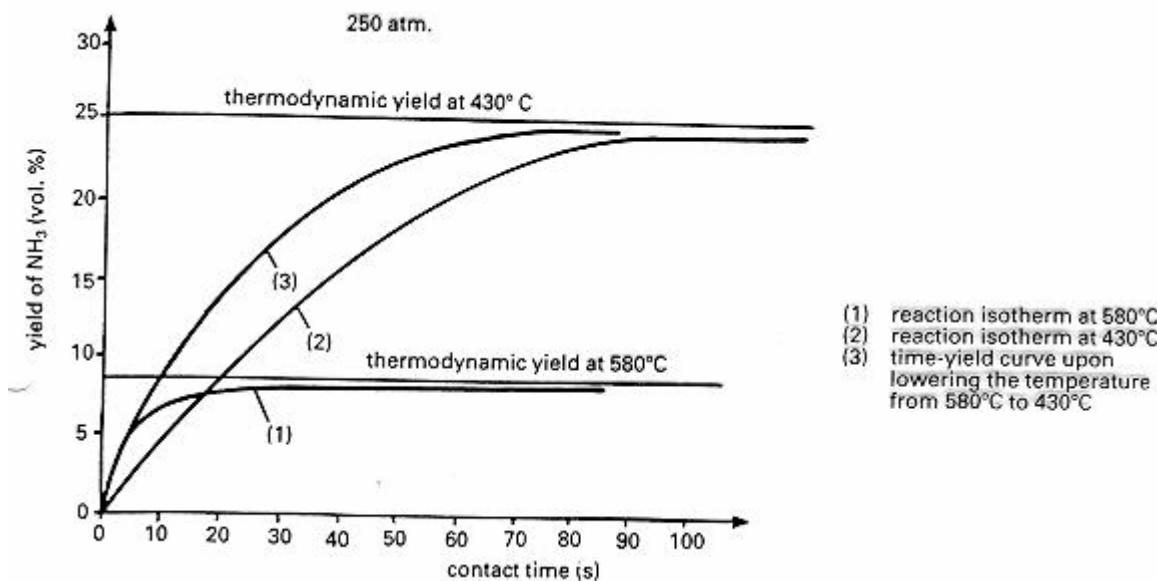
**Figura 50** Izq. Conversión de amoniaco en función de la presión a temperaturas constantes. Der. Conversión de amoniaco como función de la temp. A presiones constantes. El efecto inverso de estas dos variables en la síntesis de amoniaco es evidente.



**Figura 51** Izq. Porcentaje de  $\text{NH}_3$  en la mezcla gaseosa en función de la velocidad espacial a varias presiones. Der. Velocidad de formación de amoniaco en función de la velocidad espacial a diferentes presiones.



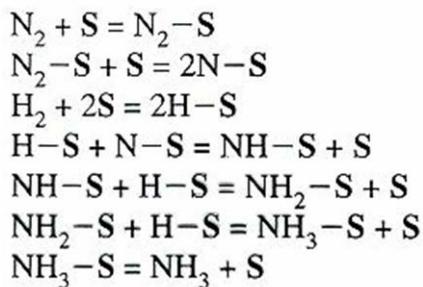
**Figura 52** (a) Efecto de la presión y temperatura sobre la concentración en el equilibrio de amoniaco para una relación de alimentación H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> de 3:1. (b) Efectos de la temperatura y la concentración de amoniaco sobre la velocidad de reacción. La línea AB es la curva de equilibrio. Las curvas intersectando la línea CD son líneas de velocidad de reacción constante. La línea CD es el óptimo de máxima velocidad de reacción y es el perfil de temperatura ideal para un convertidor de amoniaco.



**Figura 53** Isotermas de reacción para la síntesis de amoniaco mostrando que el máximo rendimiento y el tiempo requerido para alcanzarlo decrecen a medida que la temperatura es incrementada.

### 3. Mecanismo de reacción

El mecanismo propuesto para la síntesis (y descomposición) del amoniaco consta de varias etapas:



S = sitio superficial del catalizador

#### 4. Cinética del proceso

Reacción no catalítica: Modelo de Tamkin y Pyzher (1940):

$$\frac{dNH_3}{dt} = K_1 \frac{P_{N_2} P^{1/2}_{H_2}}{P_{NH_3}} - K_2 \frac{P_{NH_3}}{P^{1/2}_{H_2}}$$

Reacción catalítica: Modelo de Dyson y Simon (1968):

$$\frac{dNH_3}{dt} = K_2 \left[ K_a^2 f_{N_2} \left( \frac{f^2_{H_2}}{f^2_{NH_3}} \right)^a - \left( \frac{f^2_{NH_3}}{f^2_{H_2}} \right)^{1-a} \right]$$

$A \sim 0.5$   
 $K_2 = \text{cte. de vel. de reacción}$   
 $K_2 = K_2^\circ \cdot \exp(-Ea/RT)$   
 $K_2^\circ = \text{constante}$   
 $K_a = \text{cte. de equilibrio}$

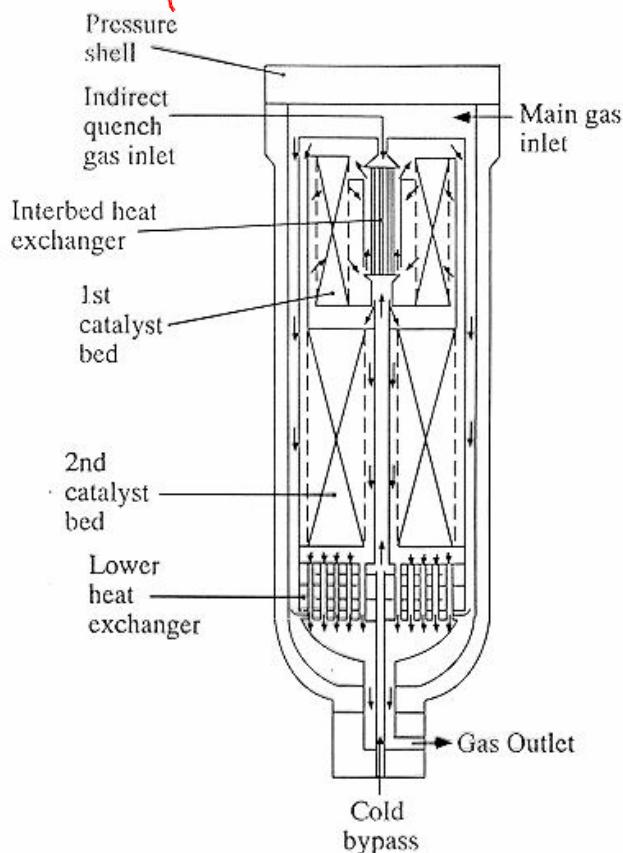
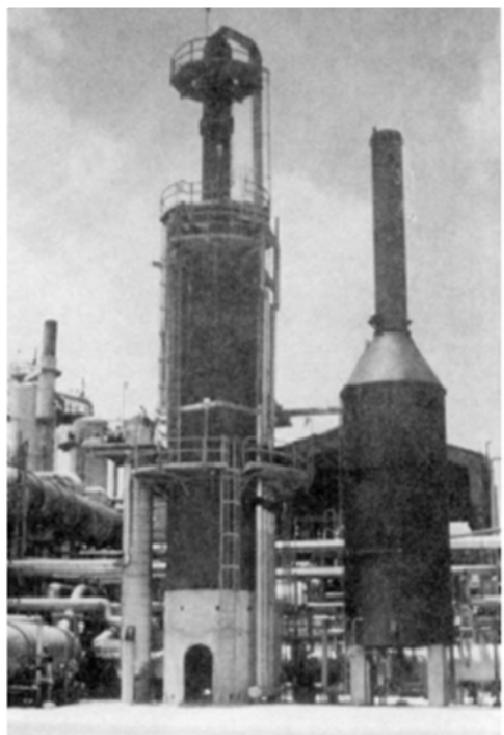
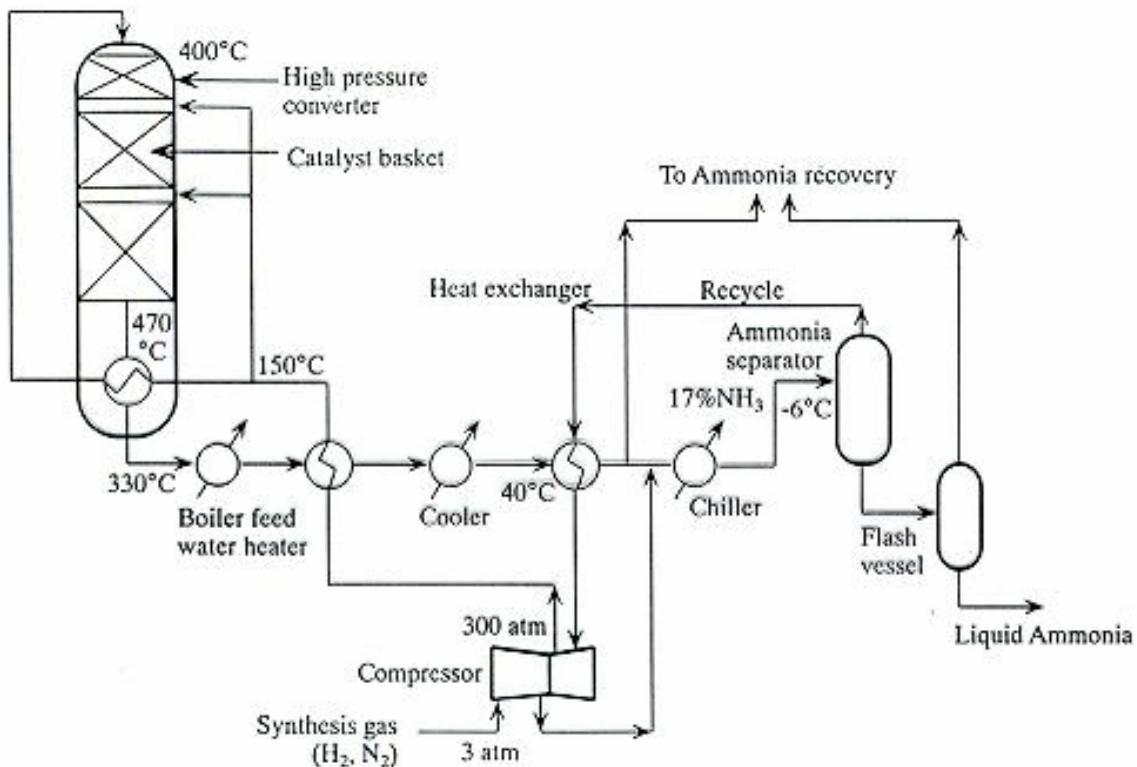
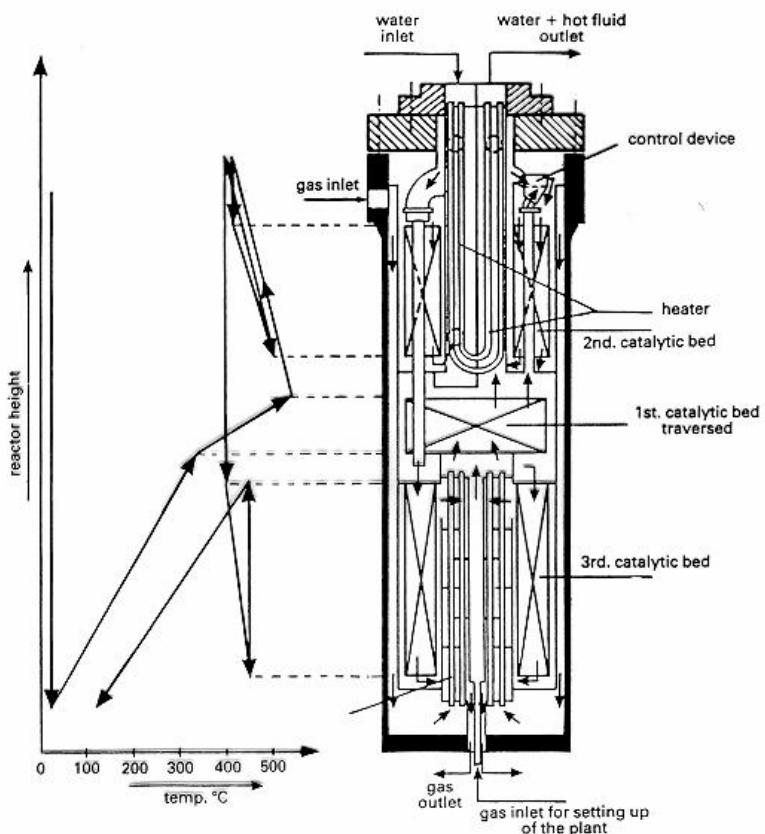


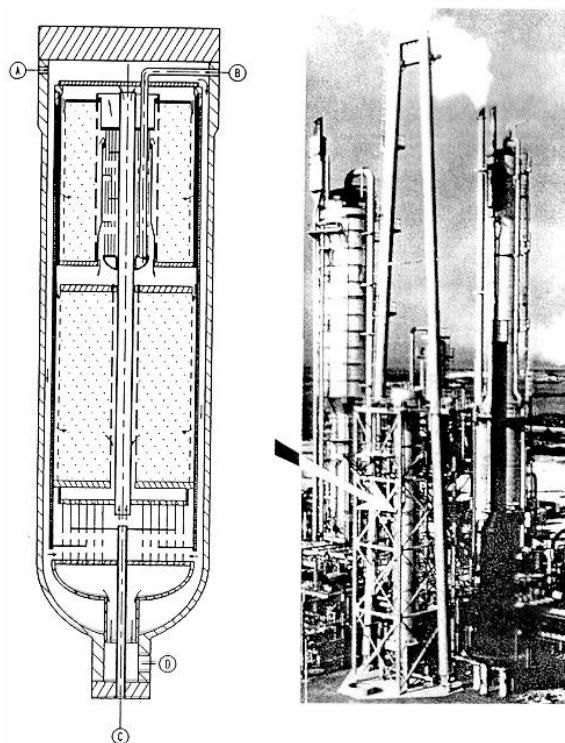
Figura 54 Reactor de síntesis de amoniaco.



**Figura 55** Circuito de síntesis de amoniaco para una planta de gran capacidad (1000 ton por día)



**Figura 57** La versión más moderna de una torre de síntesis Fauser-Montedison con un perfil de temperatura que se muestra en la izquierda. Estas son estructuras que permiten optimizar el proceso para recuperar energía.



**Figura 58** Esquema y fotografía de un reactor de síntesis de amoniaco de flujo radial Topsoe.

### 1.5.3. Productos químicos derivados del amoniaco

**Tabla 8** Principales químicos provenientes del amoniaco EE.UU., 1993

Chemical	Production (billion lb)	Ammonia content <sup>a</sup> (billion lb)
Ammonia	34.50	
Diammonium phosphate	27.9	7.19
Nitric acid	17.07	4.61
Ammonium nitrate	16.69	3.57 <sup>b</sup>
Urea	15.66	8.88
Monoammonium phosphate	5.94	0.88
Ammonium sulfate	4.80	1.24
Acrylonitrile	2.51	0.81
Caprolactam	1.36	1.58
Aniline	1.01	0.18
Hexamethylenediamine	0.75	0.22
Ethanolamines'	0.71	0.16

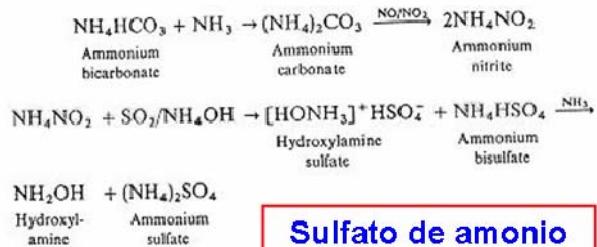
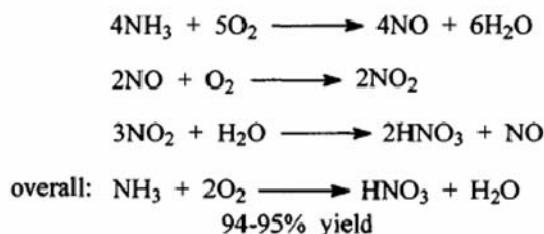
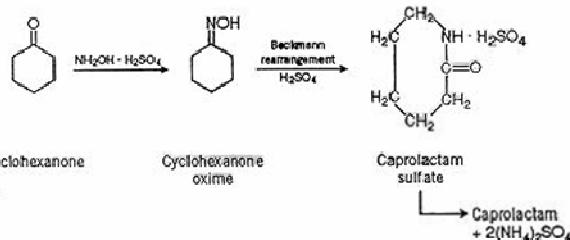
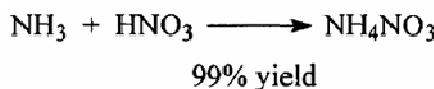
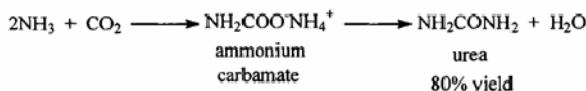
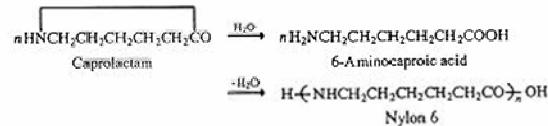
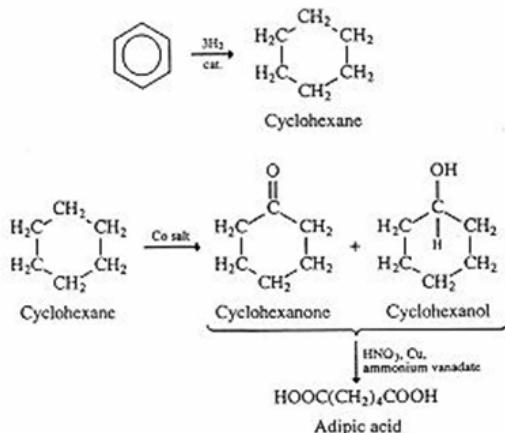
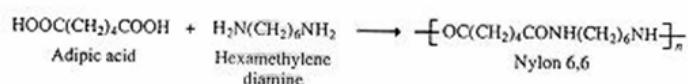
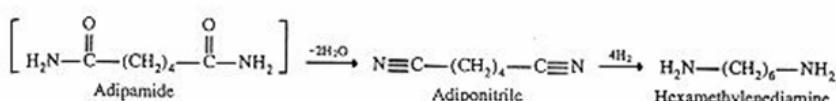
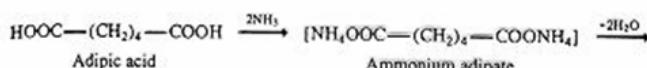
**Sulfato de amonio****Ácido Nítrico****Nitrito de amonio****Caprolactama --- Nylon 6****Urea****Ácido adipico + Hexametilendiamina = Nylon 6.6**

Figura 59 Síntesis de productos a partir de amoniaco.

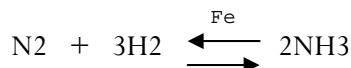
## Capítulo 6

### Producción de Ácido Nítrico

#### 1.6. Síntesis de ácido nítrico

##### 1.6.1. Historia de la producción de ácido nítrico

- El Ácido Nítrico se encuentra en la naturaleza en forma de sales de nitratos. Inicialmente, la producción a gran escala de ácido nítrico comenzó con nitrato de sodio como alimentación.
- Cerca del comienzo del siglo 20, las reservas mundiales de nitrato de sodio eran bajas y fueron desarrollados procesos para reemplazar el nitrato con nitrógeno.
- El ácido nítrico se requería para explosivos, municiones y el desarrollo de la industria de los colorantes.
- Tres técnicas fueron usadas industrialmente:
  - 1) Producción de NO por reacción de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a temperaturas mayores de 2000 °C, abandonado debido a la baja eficiencia energética.
  - 2) Producción de amoniaco por hidrólisis de cianamida de calcio, la cual no fue aceptada de forma extensa.
  - 3) Producción de amoniaco a partir de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. (Proceso Haber-Bosch):

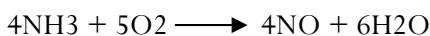


##### 1.6.2. Producción de ácido nítrico

La etapa crítica para la producción de ácido nítrico, la combustión catalítica de amoniaco, fue desarrollada por Ostwald cerca del inicio del siglo 20 y fue obtenida en 1906.

El Proceso Ostwald:

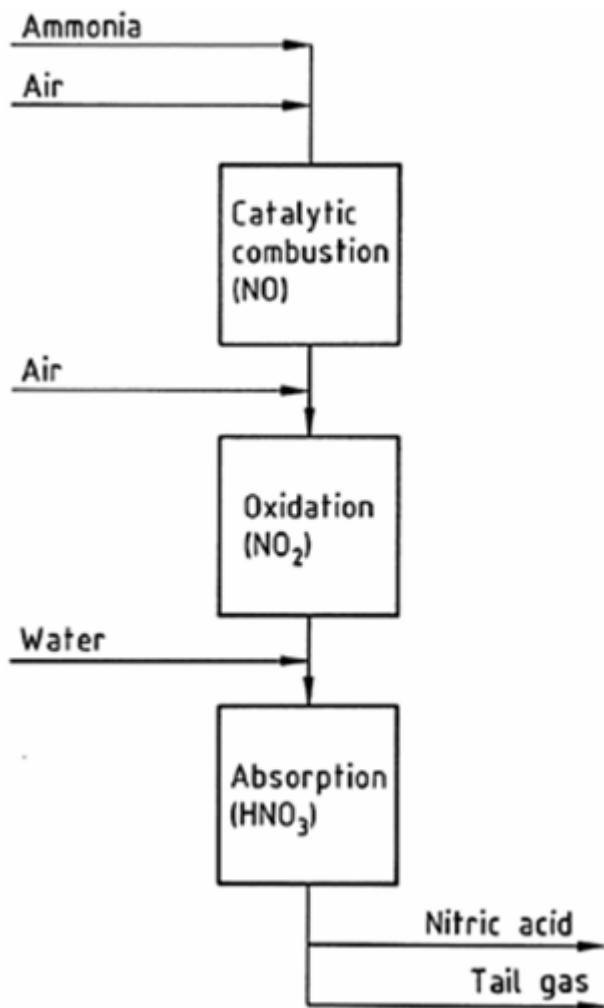
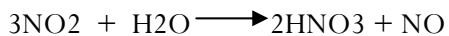
###### 1) Combustión Catalítica



###### 2) Oxidación de NO



### 3) Absorción



**Figura 60** Diagrama de flujo de una planta de producción de ácido nítrico.

#### 1.6.2.1. Producción de óxido nitroso

##### Combustión Catalítica



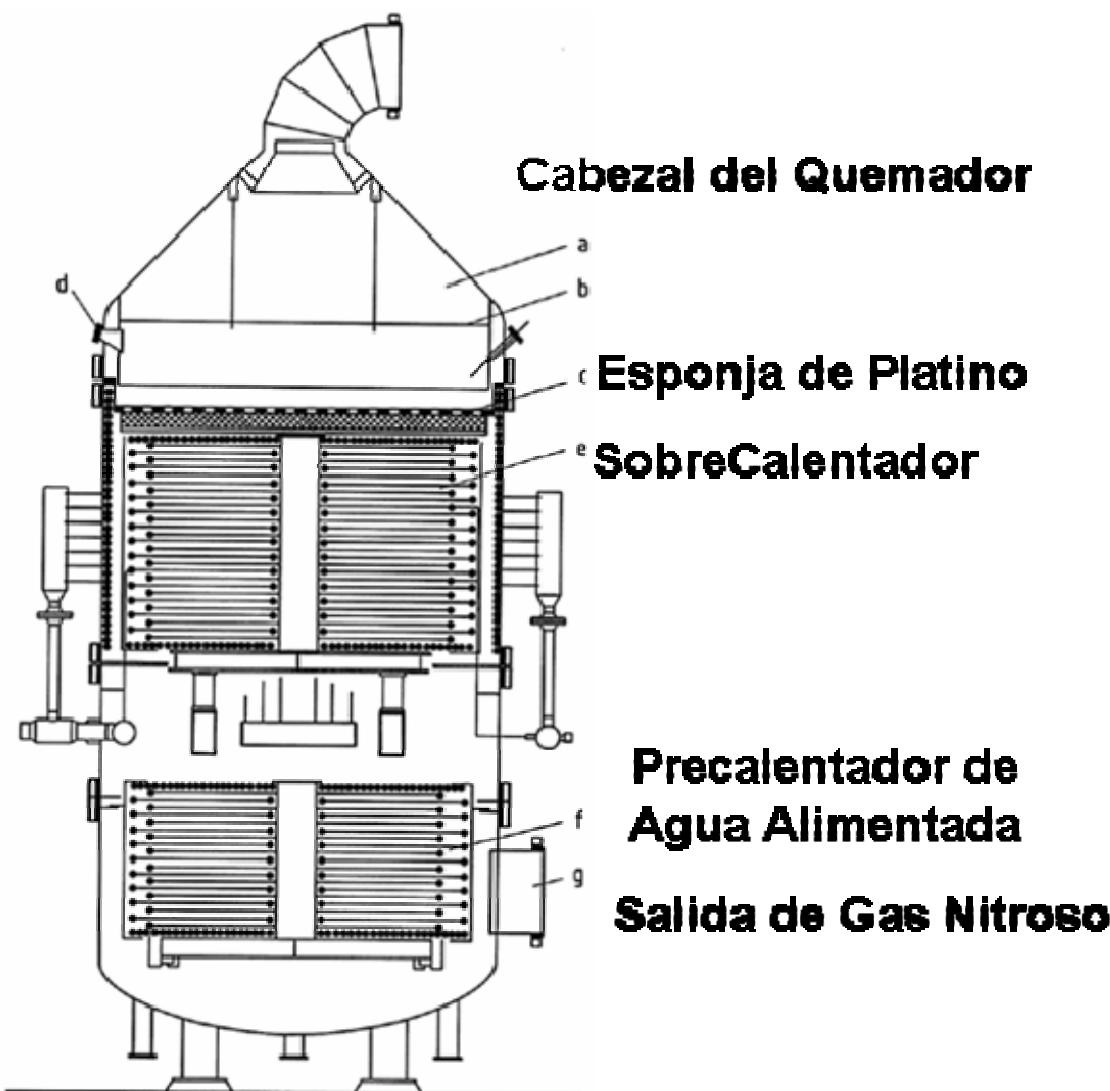
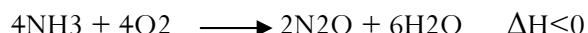
La combustión de amoníaco es una de las reacciones catalíticas más eficientes con conversiones posibles de hasta 98%.

El catalizador es Pt y la reacción ocurre a 900 °C y 100 psi. El catalizador es una esponja de mesh pequeño de Pt-Rh (2-10% de Rodio), donde el Rh provee la resistencia.

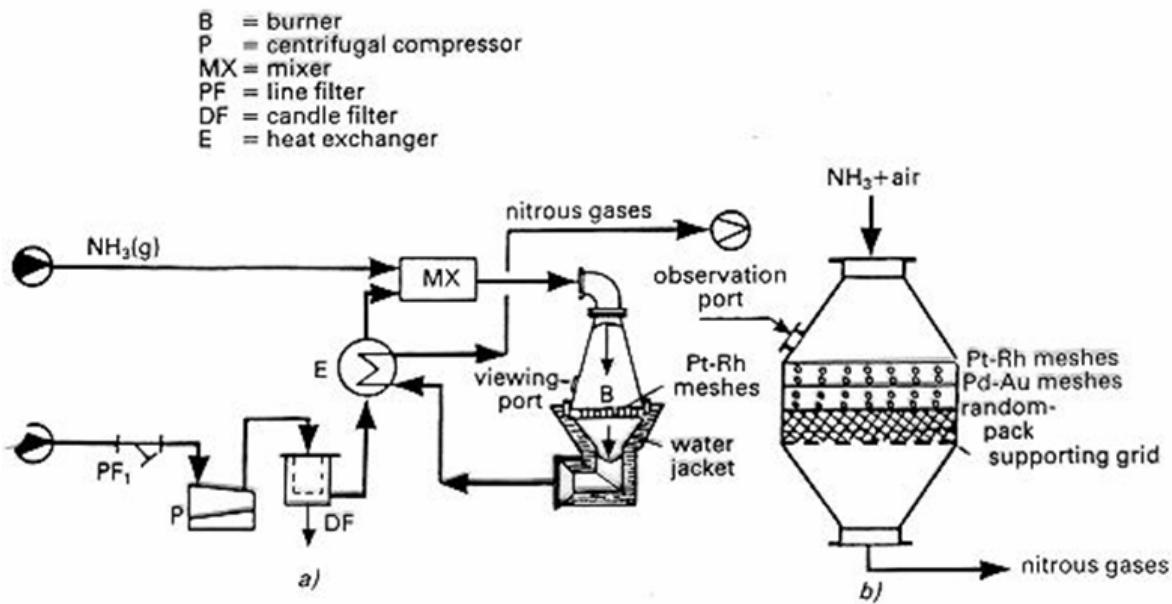
El principal problema con el uso de este método es la perdida de metal precioso a las temperaturas del reactor.

Una esponja de recuperación es usada típicamente para absorber el vapor de óxido de platino y formar una aleación. Esta esponja puede ser removida periódicamente y el platino recuperado.

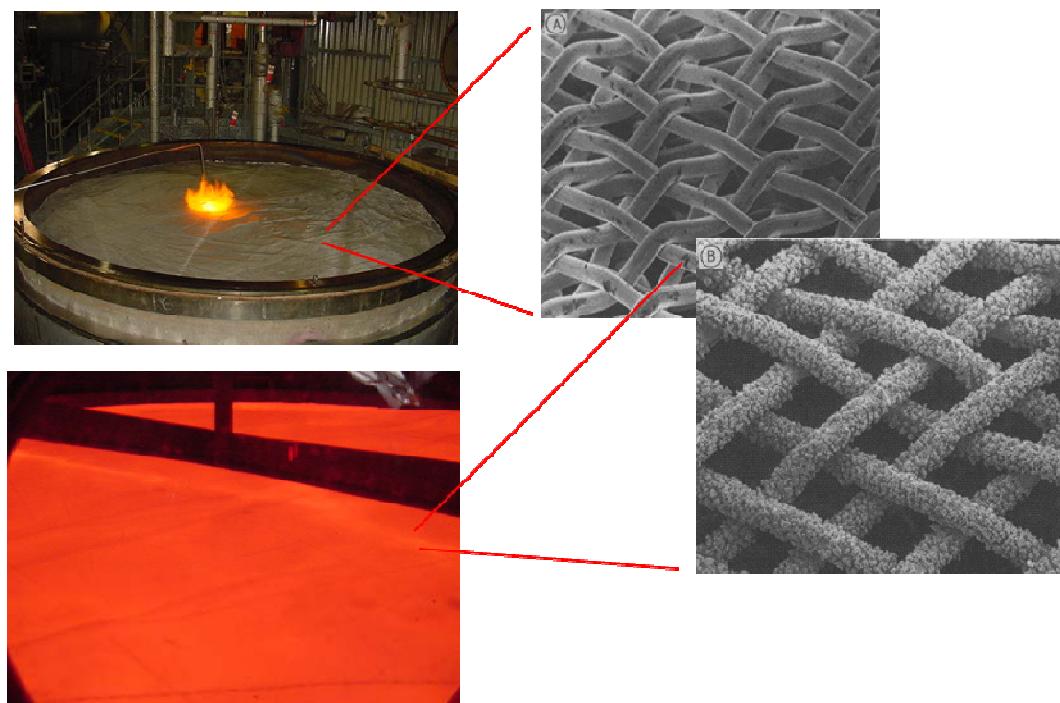
**Reacciones Secundarias:**  $\text{NH}_3 + 3/2\text{NO} \longrightarrow 5/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2\text{O}$  Muy exot.



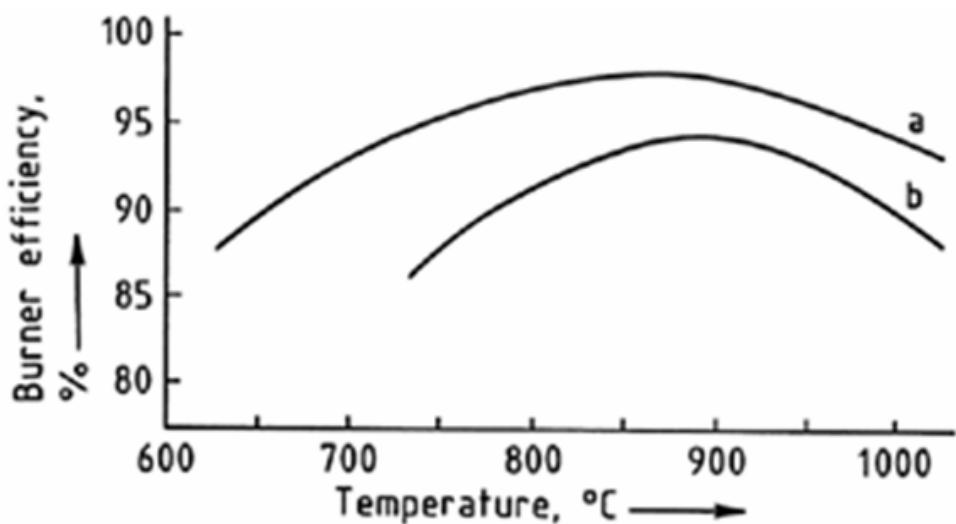
**Figura 61** Reactor para la oxidación catalítica de amoniaco con sistema de recuperación de calor integrado (Steinmüller): a) Cabezal del quemador; b) Plato perforado; c) Esponjas de platino y esponjas de recuperación de platino; d) Cristal de inspección; e) Sobrecalentador y tubos evaporadores; f) Precaletor de agua de alimentación; g) Salida de gas nitroso



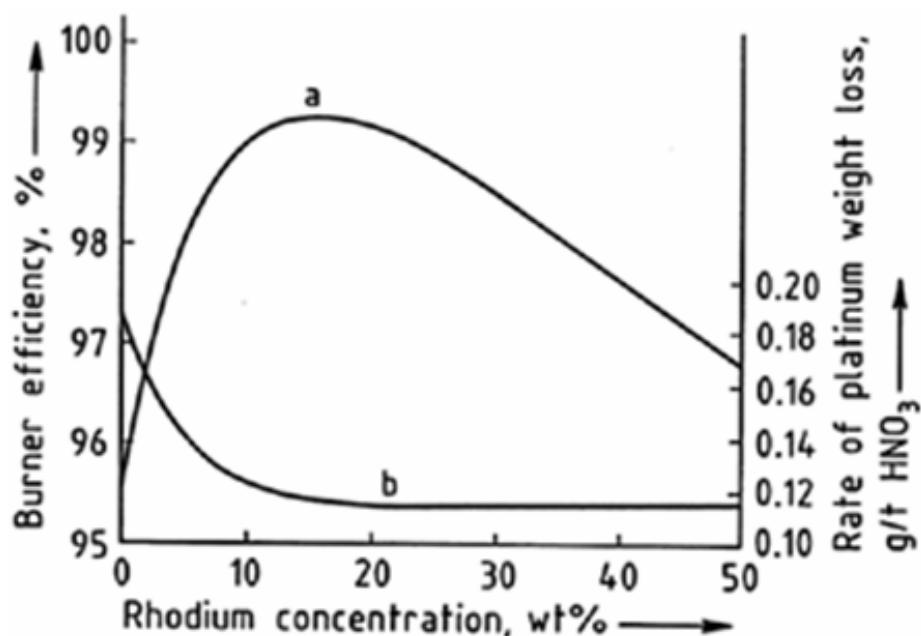
**Figura 61** a) Planta presurizada de Du Pont para la producción de NO a partir de  $\text{NH}_3$ ; b) Quemador de amoniaco para minimizar las pérdidas de platino. Además de la esponja acostumbrada de Pd/Au, este quemador también contiene una capa altamente porosa hecha de una aleación Ni/Cr con un arreglo aleatorio de agujeros en ella. Este sistema no solo intercepta el material que escapa del catalizador sino que también hace pasar de forma homogénea el gas sobre el área agujereada de las esponjas lo que reduce el uso y rompimiento de las esponjas de catalizador.



**Figura 62** Fotografía de la esponja Platino - Rodio tomado con un microscopio de escanéo de electrones (aumento 100 : 1) A) Etapa inicial; B) Etapa altamente activada



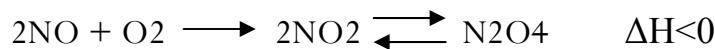
**Figura 63** Conversión de amoníaco a monóxido de nitrógeno sobre una esponja de platino como función de la temperatura a) 100 kPa; b) 400 kPa



**Figura 64** Conversión de amoníaco a monóxido de nitrógeno sobre una esponja de platino (a) Pérdidas de Platino (b) Como función de la composición de catalizador

### 1.6.2.2. Oxidación de óxido nitroso

- El NO es enfriado en vía a la torre de absorción y, si es necesario comprimido.
- Como resultado de este proceso, parte del NO es oxidado a dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno.
- Para describir la cinética de oxidación de NO, se utiliza una ecuación de velocidad de tercer orden.
- Esta reacción es inusual debido a que es más rápida a bajas temperaturas. La velocidad de reacción tiene un coeficiente de temperatura negativo.



$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}}$$

$$\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = K_1 P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2} - K_2 P_{\text{NO}_2}^2$$

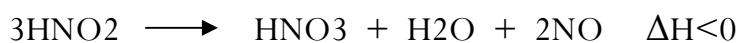
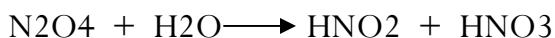
### 1.6.2.3. Absorción y producción de ácido nítrico

#### Absorción:

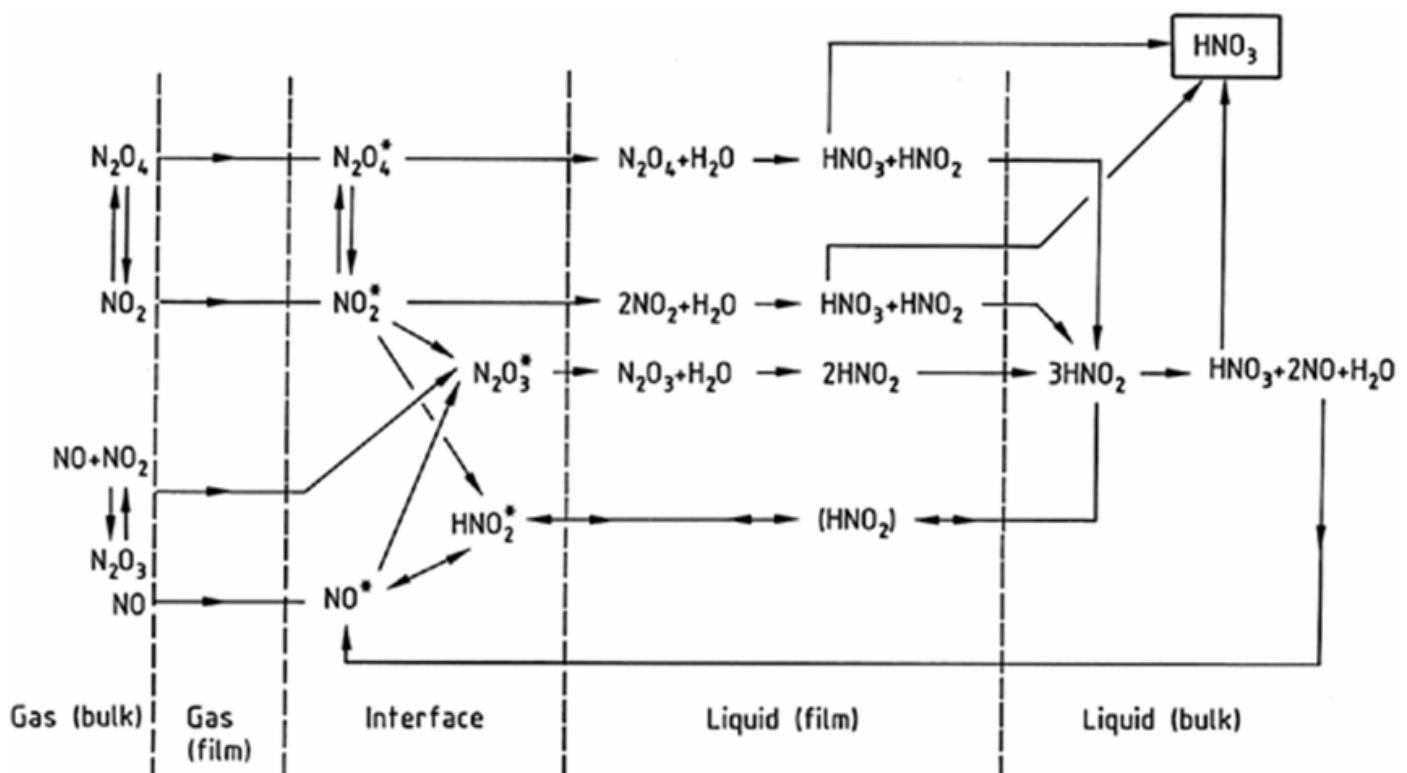


- Finalmente la corriente gaseosa es enviada a una torre de absorción, donde es colocada en contacto en contra-corriente con agua, obteniendo ácido nítrico entre 61-65%.
- El modelo de reacción es complicado debido al número de componentes que reaccionan (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, etc).
- La torre de absorción es gobernada por los cálculos para el proceso de oxidación. La oxidación procede de forma más lenta a medida que la concentración de NO<sub>x</sub> decrece en el tope de la torre, por lo tanto el espaciamiento entre los platos se incrementa.
- La formación de ácido se produce levemente en el último tercio inferior de la torre, por lo tanto los NO<sub>x</sub> son reducidos en los dos tercios superiores.
- Como resultado, la mayor parte del calor de reacción es removido en el tercio inferior de la torre.
- Los serpentines en los platos superiores se utilizan para mantener el NO frío para aumentar la velocidad de reacción.

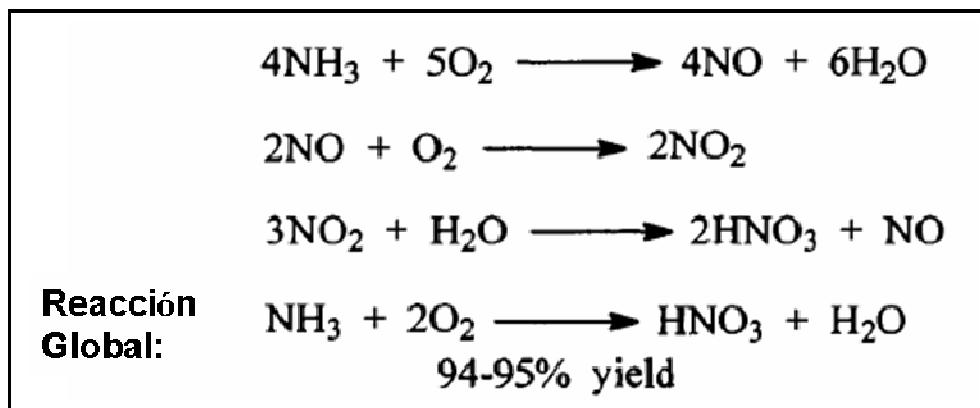
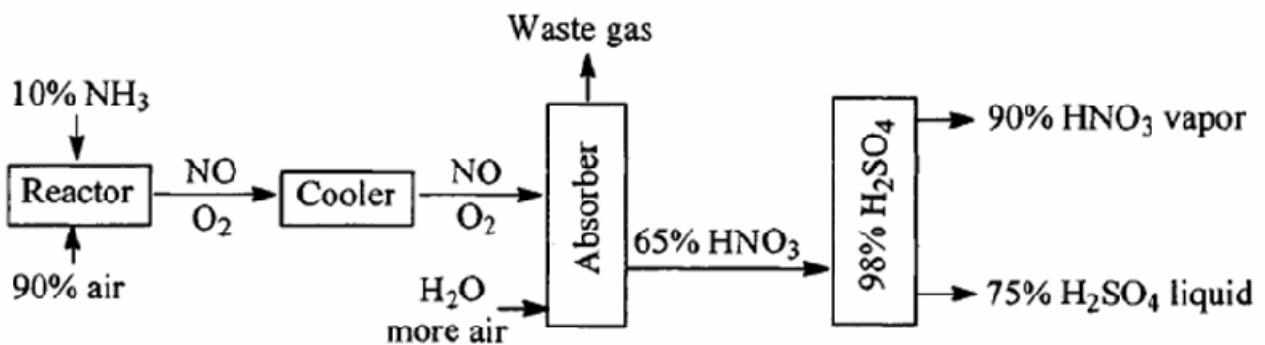
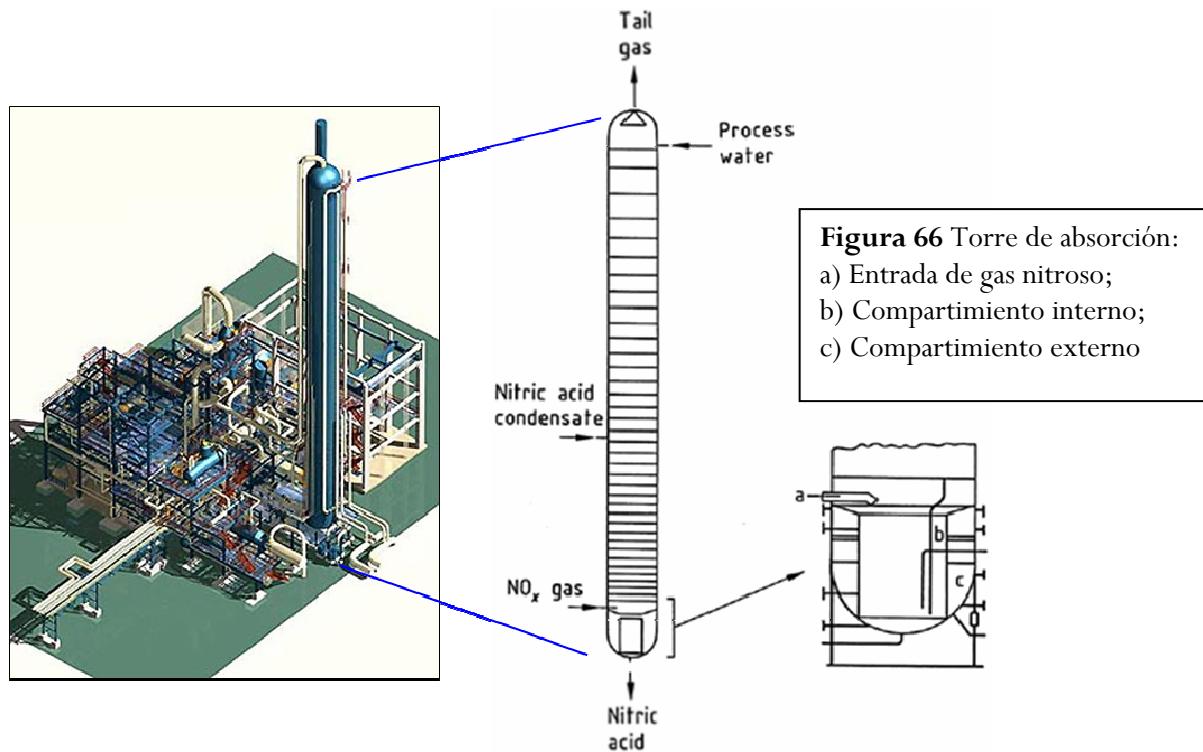
### Reacciones Principales:



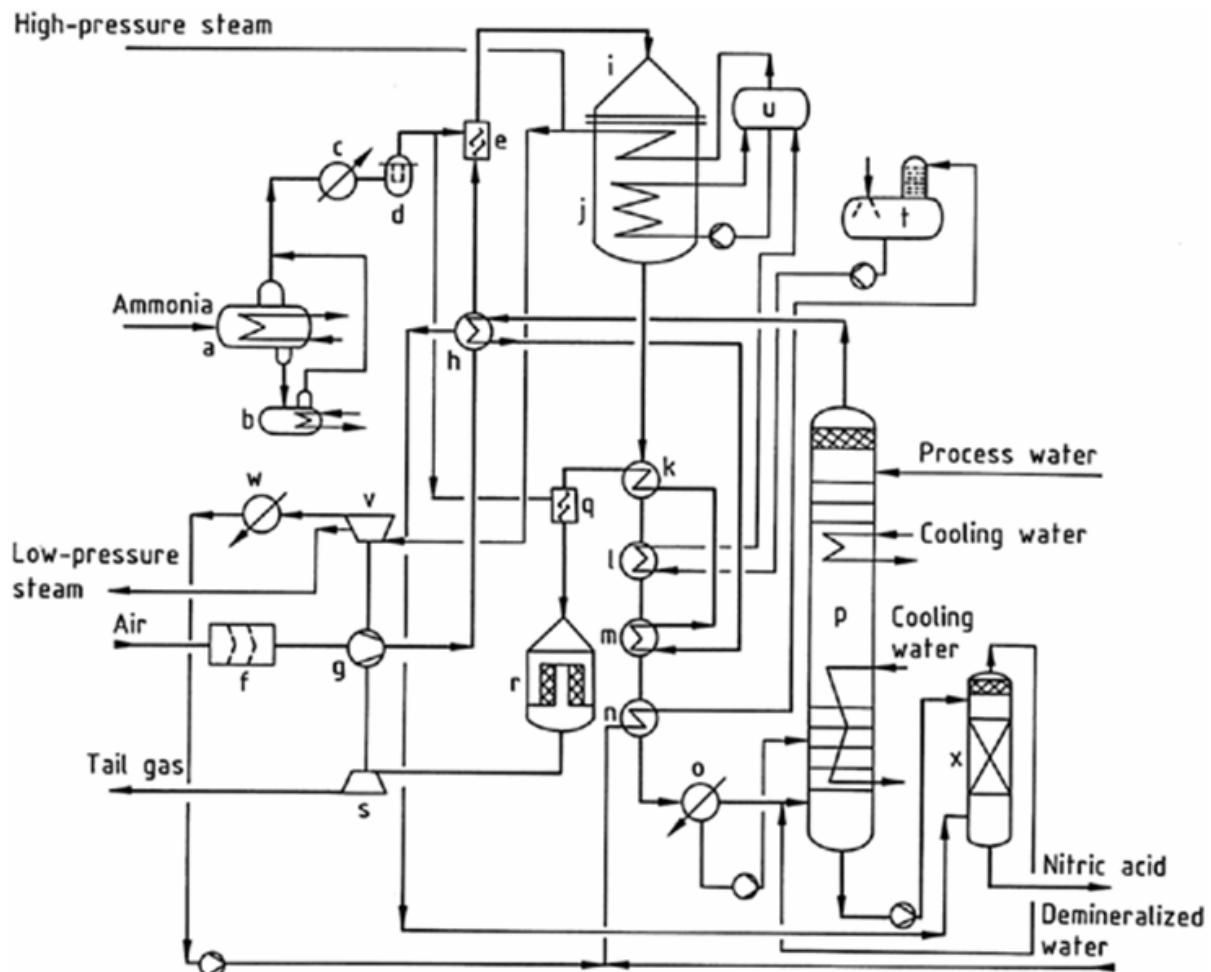
$$K_p = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2 P_{\text{NO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{NO}_2}^3}$$



**Figura 65** Modelo no-estequiométrico de la absorción de óxidos de nitrógeno en agua



**Figura 67** Diagrama de bloques del proceso de producción de ácido nítrico y reacciones principales



**Figura 68** Diagrama de flujo de proceso de producción de ácido nítrico.

a) Evaporador de amoniaco; b) Despojador de amoniaco; c) Precalentador de amoniaco; d) Filtro de amoniaco gaseoso; e) Mezclador amoniaco-aire; f) Filtro de aire; g) Compresor de aire; h) Precalentador de gas de cola III; i) Reactor; j) Caldera de recuperación de Q; k) Precalentador de gas de cola I;l) Economizador; m) Precalentador de gas de cola III;n) Precalentador de agua o) Enfriador-condensador;p) Torre de absorción; q) Mezclador amoniaco-gas de cola; r) Reactor catalítico de gas de cola BASF; s) Turbina de expansión de gas de cola; t) Tanque de alimentación de agua con deaereador; u) Recipiente de vapor; v) Turbina de vapor; w) Condensador de la turbina de vapor; x) Blanqueador

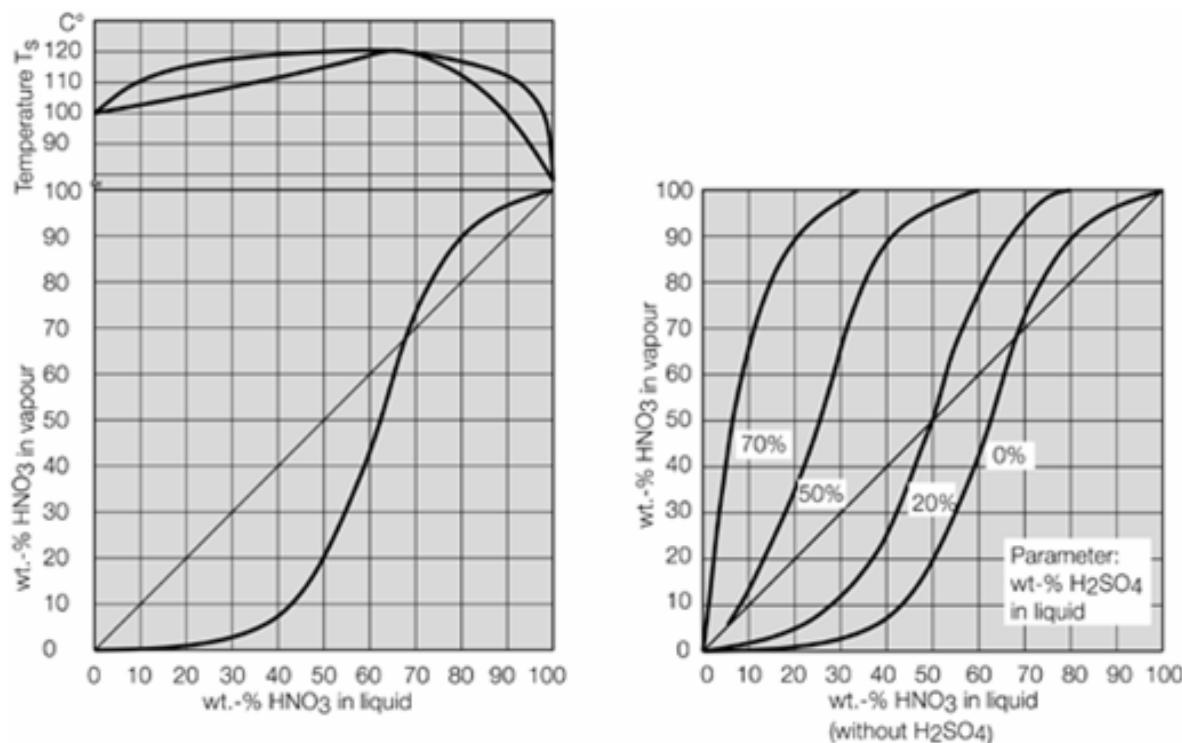
#### 1.6.2.4. Obtención de ácido nítrico a concentraciones mayores de 68%

- El ácido nítrico puede ser concentrado hasta 68% en agua con el proceso previamente descrito.
- Esta concentración es adecuada para la mayoría de las aplicaciones de fertilizantes pero no para reacciones de nitración química.

- Sin embargo, hay formas de sobreponer el punto azeotrópico (68% en agua) y obtener mayores concentraciones de ácido.

### Procesos de ácido concentrado:

- 1) Directa: Inyección de oxígeno o absorción de NOx en ácido nítrico débil bajo altas presiones (50 bar).
- 2) Indirecta: destilación extractiva y rectificación con ácido sulfúrico o magnesio



**Figura 69** Diagrama de equilibrio L-V ácido nítrico – agua: Izq. Sin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der. Con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 1.6.2.5. Mercados y usos del ácido nítrico

- El mayor uso de ácido nítrico es en la industria de fertilizantes, 74-78%
- El segundo mayor es en la manufactura de químicos. Algunos ejemplos son ciclohexanona, dinitrotolueno, y nitrobenceno
- Finalmente explosivos, nitratos metálicos, nitrocelulosa, nitrocloro-benceno, solvente en tratamiento de metales, propulsor de cohetes, y procesamiento de combustible nuclear.

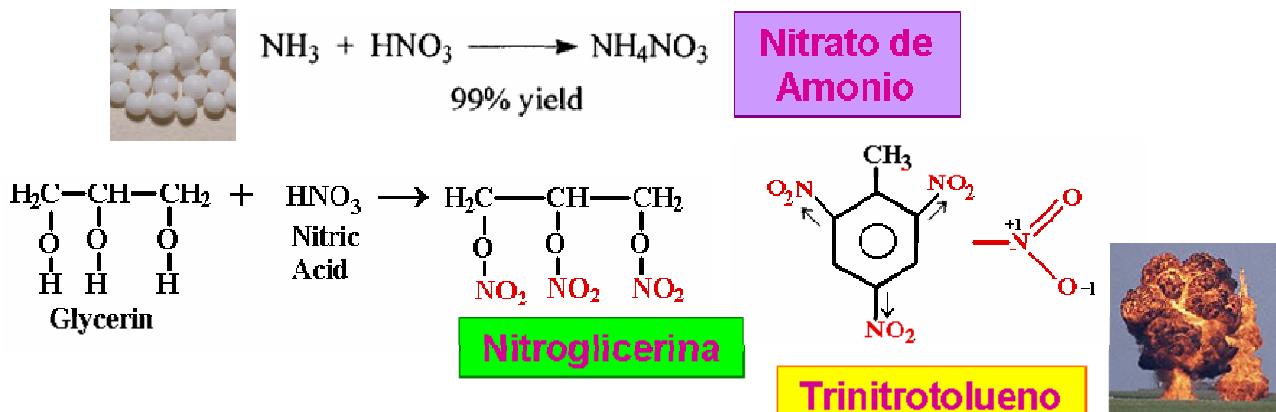


Figura 70 Principales productos obtenidos a partir de ácido nítrico

## Capítulo 7

### Producción de Cal



#### 1.7. Producción de Cal

##### 1.7.1. Calcinación

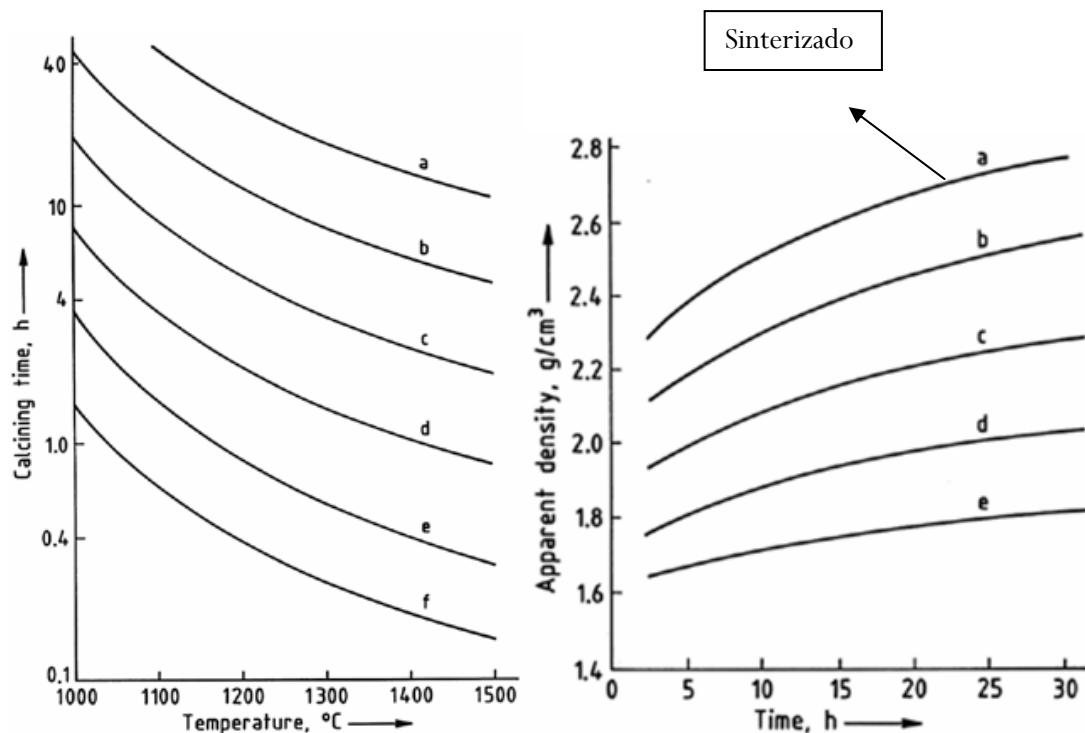


Figura 69 Izq. Tiempo de calcinacion para esferas de cal con alto contenido de calcio a) 15 cm; b) 12.5 cm; c) 10 cm; d) 7.5 cm; e) 5 cm; f) 2.5 cm de diámetro. Der. Variación de la densidad