

Immagine dell'impianto di abbattimento termico realizzato presso Radici Chimica Deutschland



## ABBATTIMENTO DI N<sub>2</sub>O: QUALE TECNOLOGIA?

Con riferimento agli impianti di produzione di acido adipico, tra le varie soluzioni studiate si sono affermati il sistema termico e quello catalitico. Il primo è sicuramente più maturo e consolidato, mentre il secondo ha ancora margini di miglioramento

Prodotto la cui fama nella storia della chimica è legata all'invenzione del Nylon 66 da parte di Carothers, l'acido adipico, in ragione delle sue caratteristiche, del suo prezzo e della sua disponibilità sul mercato, è oggi anche un importante anello della chimica degli intermedi. Pur se la maggior parte dei suoi consumi<sup>1</sup> (65% ca.) è legata tuttora alla produzione di poliammide 66 per reazione con esametilendiammina (figura 1), la crescita dei volumi di acido adipico negli ultimi venti anni è stata determinata anche dalla forte espansione dei poliuretani e delle resine poliesteri, prodotti che, insieme ai plastificanti per PVC e ai lubrificanti sintetici, rappresentano i settori di maggio-

re utilizzo dell'acido adipico "extra nylon". Lo sviluppo di questi ultimi e dei nuovi mercati ha dato un forte contributo alla crescita della capacità produttiva mondiale di acido adipico, che ha raggiunto nel 2003 il volume di 2,6 milioni di tonnellate. Se si considera il ciclo produttivo nel suo insieme, a partire dalla base idrocarburica (benzene), si individuano due stadi principali: la produzione della materia prima necessaria per la sintesi dell'acido adipico, costituita da cicloesano o da una miscela di cicloesano e cicloesanone, e lo stadio finale di produzione dell'acido adipico per ossidazione con acido nitrico in presenza di catalizzatori di rame e vanadio (figura 2).

Lo sviluppo dei processi ha per lo più interessato il primo stadio del ciclo, che porta alla miscela alcool-chetone. Su questo stadio si sono concentrati gli sforzi per migliorare le rese, che, nel corso degli anni, hanno prodotto cambiamenti anche sostanziali sulla chimica dei diversi processi, quali ad esempio la via da

| Componente       | % volume |
|------------------|----------|
| N <sub>2</sub> O | 30-50    |
| O <sub>2</sub>   | 3-10     |
| CO <sub>2</sub>  | 2-4      |
| NO <sub>x</sub>  | < 0.02   |
| H <sub>2</sub> O | 0.1-1    |
| VOC              | 0.03     |

Tabella 1 - Composizione dei gas emessi nella reazione di sintesi dell'acido adipico

cicloesene del brevetto Asahi<sup>2</sup>. Per contro, la chimica della fase di ossidazione nitrica, stadio finale del ciclo produttivo, è rimasta sostanzialmente invariata dagli anni '40, sebbene numerosi siano stati i miglioramenti tecnologici introdotti, con risvolti positivi sui consumi di energia, qualità finale del prodotto, sicurezza e impatto ambientale del processo produttivo.

### Impatto ambientale delle emissioni di N<sub>2</sub>O

La formazione di protossido di azoto, principale responsabile del consumo di acido nitrico nella sintesi dell'acido adipico (figura 2B), è una delle caratteristiche peculiari di questo processo industriale. Tale particolarità ha assunto un'importanza che va ben al di là del fatto economico,

corrispondono al 10% ca. del protossido di azoto di origine antropica. Per controllare le conseguenze dovute alle emissioni dei gas con effetto serra, nel 1988 è stato costituito il Comitato Internazionale per i Cambiamenti del Clima (IPCC - International Panel Climate Changes<sup>5</sup>). Tale organismo ha accertato che il contributo umano alle emissioni di N<sub>2</sub>O in atmosfera ammonta a 6,9-16,4 milioni di t/anno. Le sorgenti primarie d'emissione del protossido di azoto sono, in ordine decrescente, la coltivazione dei terreni, la combustione delle biomasse, la combustione di idrocarburi per riscaldamento o autotrazione e i processi chimici che utilizzano l'acido nitrico come agente ossidante. Le emissioni che possono essere ridotte nel breve termine sono quelle

emesse da sorgenti stazionarie, quali gli impianti chimici e di riscaldamento, sui quali si può intervenire con processi di abbattimento appositamente studiati. Per valutare l'impatto delle emissioni dei diversi gas ad effetto serra l'IPCC ha introdotto il Global Warming Potential<sup>6</sup> (GWP - Potenziale di Riscaldamento Globale) che fornisce una misura quantificata dell'impatto medio globale di un gas ad effetto serra in confronto con l'anidride carbonica (assunta come gas di riferimento) in un arco temporale definito e per unità di massa. La relazione tra i gigagrammi di un gas e i teragrammi di CO<sub>2</sub> equivalente può essere espressa come segue:

$$Tg\ CO_2\ Eq. = (Gg\ del\ gas) \times GWP \times (Tg/1000\ Gg)$$

dal momento in cui nel 1990 questo composto è stato inserito nella lista dei gas ad effetto serra. Sino ad allora il protossido di azoto era considerato un gas pressoché inerte, utilizzato come anestetico in medicina, e propellente nel settore alimentare. I dati ufficiali, ricavati sulla base di esperimenti<sup>3,4</sup> riportano che per ogni tonnellata di acido adipico prodotto si formano, approssimativamente, 0,3 t di N<sub>2</sub>O. Sulla base di questo valore, il protossido di azoto che potenzialmente sarebbe emesso all'atmosfera nella fabbricazione di acido adipico, qualora non fossero stati adottati i sistemi di abbattimento, sarebbe a livello globale di ca. 780.000 t/anno, che

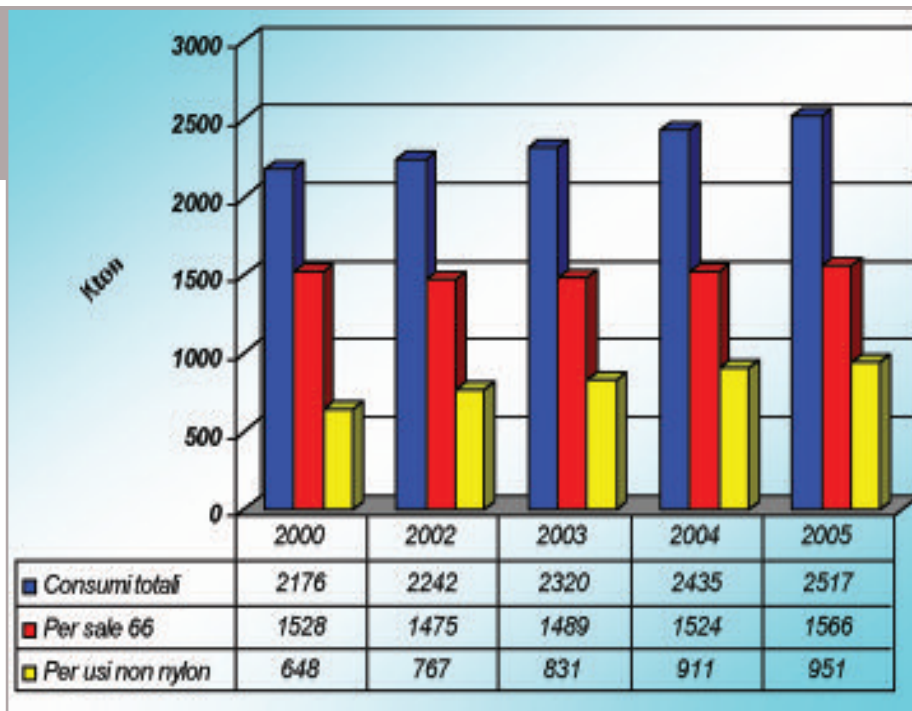


Figura 1 - Mercato mondiale dell'acido adipico e ripartizione dei consumi tra produzione di poliammide 66 e usi non nylon

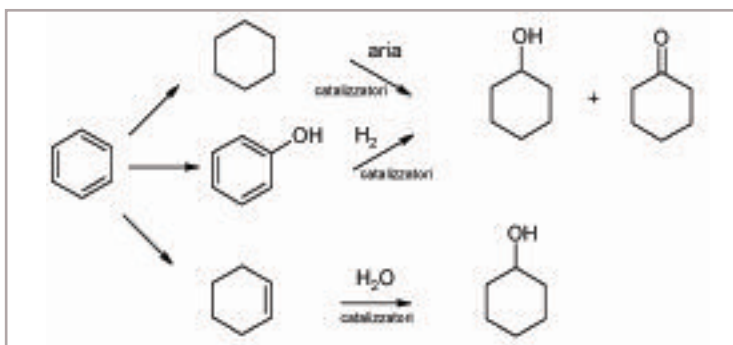


Figura 2A - Schema riepilogativo dei principali processi industriali per la preparazione dell'adipogeno (cicloesanol o sua miscela con cicloesanone)

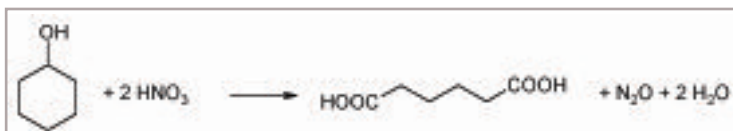


Figura 2B - Schema semplificato del secondo stadio del processo di produzione dell'acido adipico. Ossidazione nitrica

Secondo tale criterio, tenendo in considerazione che la vita media del protossido di azoto in atmosfera è stimata pari a 120 anni, esso ha una capacità 310 volte superiore all'anidride carbonica di trattenere il calore in atmosfera considerando un orizzonte temporale di 100 anni. Dati recenti indicano che la sua concentrazione è aumentata più del 16% rispetto all'era pre-industriale, passando da un valore di circa 270 ppb agli attuali 315 ppb valutati nel 2001 (figura 3 A e B). Meno noto è invece l'impatto che esso esercita sulla distruzione dello strato di ozono. Si ritiene che il protossido di azoto ( $N_2O$ ) costituisca la principale sorgente stratosferica di monossido di azoto (NO) e quest'ultimo è noto essere responsabile della distruzione dello strato di ozono<sup>7, 8, 9, 10, 11</sup>.

### Ruolo e iniziative dell'industria chimica dell'acido adipico

La consapevolezza del fatto che le emissioni di  $N_2O$  legate alla fabbricazione di acido adipico potevano contribuire significativamente ad alcuni cambiamenti climatici, ha spinto i maggiori produttori mondiali a costi-

tuire nel 1990 un consorzio per lo scambio delle conoscenze relative alle tecniche di abbattimento. Alla formazione del consorzio parteciparono aziende del settore quali Asahi (Giappone), BASF e Bayer (Germania), DuPont (USA), ICI (UK) e

Quanto realizzato rappresenta un esempio qualificante di come sulle problematiche legate all'ambiente le imprese possano superare le barriere di competizione, collaborando con la migliore competenza propria di chi è padrone dell'argomento, su un terreno comune a vantaggio sia dei singoli sia della collettività verso la quale le aziende sono rivolte. Mentre per i processi catalitici lo schema di reazione è simile, ed è il catalizzatore utilizzato l'elemento che fa la differenza, influenzando sul differente regime di temperatura necessario per innescare la decomposizione del protossido di azoto, la decomposizione termica può essere realizzata secondo due procedimenti che differiscono tra loro in modo sostanziale, a seconda che la reazione di decomposizione venga realizzata in condizioni ossidanti o quale risultato di una combustione in fiamma riducente. Nel primo caso il processo è finalizzato a massimizzare la riconversione del protossido di azoto in ossidi superiori ( $NO$  e  $NO_2$ ). La reazione, termodinamicamente impedita a bassa temperatura, è possibile in modo parziale solo ad alta temperatura; gli

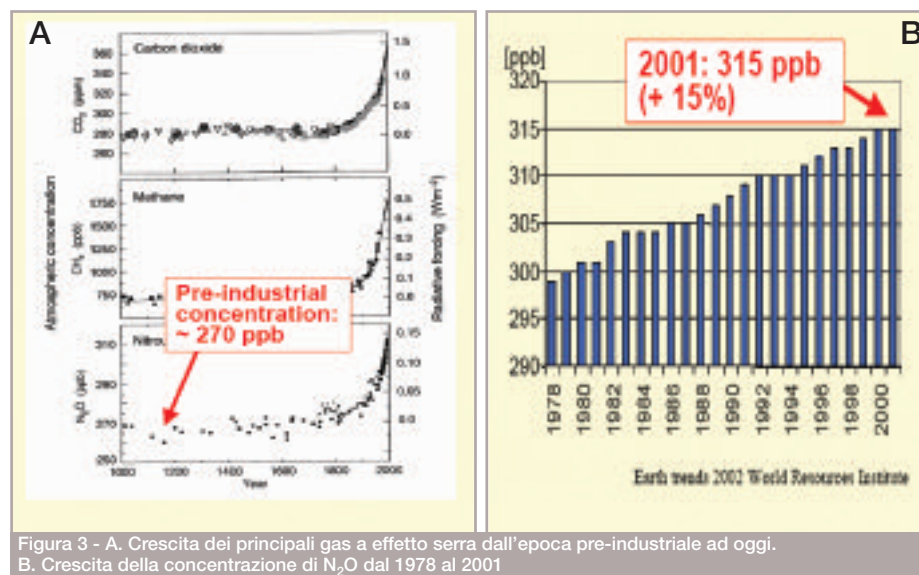
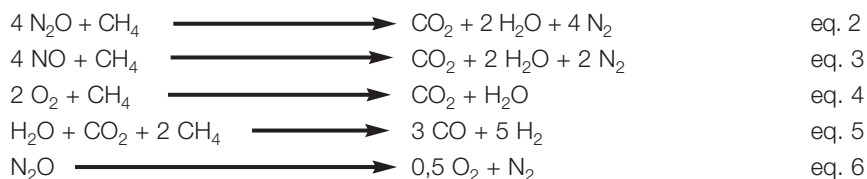


Figura 3 - A. Crescita dei principali gas a effetto serra dall'epoca pre-industriale ad oggi. B. Crescita della concentrazione di  $N_2O$  dal 1978 al 2001

ossidi generati, una volta riassorbiti in acqua, consentono di realizzare un modesto recupero di acido nitrico, che può essere riciclato nel processo a monte. Il secondo principio di distruzione termica si basa, al contrario, sul realizzare condizioni di combustione substechiometrica, tali da minimizzare la formazione di  $\text{NO}_x$ , limitandola a valori compatibili con le leggi sulle emissioni. In questo caso i recuperi di efficienza realizzati nel processo di abbattimento riguardano il recupero di energia termica, conseguito attraverso la generazione di vapore. Il raffronto che si propone questo articolo prende in considerazione il secondo criterio di distruzione termica. Da ultimo, per completare il panorama sui metodi di distruzione del protossido di azoto generato nella pro-

realizzato secondo il processo "Noxidizer" messo a punto dalla società Koch John Zink (USA) nei primi anni '70, quale sistema di abbattimento degli  $\text{NO}_x$  e anche utilizzato correntemente negli impianti di incenerimento di reflui contenenti sostanze organiche azotate, per limitare la formazione di  $\text{NO}_x$  chimico nel processo di combustione. Nell'impianto produttivo di Novara è stato realizzato, invece, un prototipo industriale per la decomposizione catalitica, che utiliz-

bruciatore ( $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ ). Oltre ai normali prodotti della combustione (anidride carbonica e vapor d'acqua – unitamente all'azoto), l'eccesso di metano produce una quota di incombusti (monossido di carbonio e idrogeno) la cui concentrazione nel flusso gassoso è la driving force per la riduzione degli ossidi d'azoto ad azoto elementare. Le reazioni che avvengono nella zona riducente sono le seguenti:



duzione di acido adipico, merita una citazione a parte l'idea di abbinare la distruzione del protossido di azoto ad una reazione chimica di ossidazione, che ne sfrutta le proprietà ossidanti. Il processo pensato da Solutia, ma mai giunto alla fase di realizzazione a livello industriale, utilizza i brevetti del russo Panov<sup>12</sup> che rivendicano l'utilizzo di catalizzatori a base di zeoliti modificate con Fe per ossidare in modo selettivo il benzene a fenolo.

### Abbattimento termico o catalitico?

Negli impianti di produzione acido adipico della propria divisione chimica, Radici Group ha adottato, in epoche diverse, entrambe le tecnologie. Presso il sito produttivo di Zeitz (Germania) dal 2001 è operante un impianto d'abbattimento termico

za un processo di abbattimento sviluppato da Radici stessa. La reazione di decomposizione di  $\text{N}_2\text{O}$ , descritta dall'eq. 1, è una reazione esotermica con un calore di reazione di -163 KJ/mol



I gas provenienti dalla produzione di acido adipico e trattati nei due abbattitori hanno una composizione simile nei due stabilimenti (tabella 1).

### Abbattimento termico

L'abbattimento termico viene realizzato utilizzando bruciatori a fiamma riducente. L'atmosfera riducente è generata miscelando un eccesso di metano rispetto ai comburenti presenti nella miscela gassosa alimentata al

L'equazione 2, valida dal punto di vista della stechiometria, è probabilmente – nella realtà – somma delle reazioni 6 e 4, in quanto la decomposizione termica spontanea prevale alle elevate temperature di processo. L'ambiente riducente impedisce la generazione di  $\text{NO}_x$  chimico (eq. 3). In figura 4 è riportato uno schema semplificato dell'impianto di abbattimento termico. Gli off-gas provenienti dall'impianto di produzione acido adipico entrano nel bruciatore unitamente al metano e all'aria di combustione, e per effetto delle reazioni sopra citate, la temperatura raggiunge i 1.500 °C. I gas fuoriescono dal bruciatore e attraversano la camera di riduzione nella quale la temperatura viene abbassata a circa 1.200 °C riciclando una quota del gas di coda freddo (200 °C ca.) e consentendo il



Impianto pilota industriale di decomposizione catalitica del protossido di azoto

mantenimento dei gas ad elevate temperature per il tempo minimo dell'ordine di qualche secondo. A valle della camera di riduzione i gas vengono raffreddati, sempre con gas di ricircolo, in modo tale da abbassare ulteriormente la temperatura e fare in modo che nello stadio successivo di ossidazione del monossido di carbonio e dell'idrogeno (camera di ossidazione) non si superino i 980 °C per mantenere basso il contenuto di ossidi di azoto in uscita dall'impianto ( $\text{NO}_x$  termico). Una volta completata la combustione, i fumi entrano nella sezione di recupero calore, costituita principalmente da una caldaia per la produzione del vapore a media pressione. Il processo di decomposizione del protossido di azoto consente di raggiungere conversioni di abbattimento superiori al 99 % a livello istantaneo e del 95% ca. su base conti-

nuativa, raggiungendo una concentrazione finale nei fumi di combustione inferiore a 500 mg/ $\text{Nm}^3$  (di pari valore è la emissione di  $\text{NO}_x$ ). Per la decomposizione termica si consumano ca. 95  $\text{Nm}^3$  di metano/t di acido adipico prodotto, con un recupero di ca. 1,5 t di vapore (22,5

barg)/t di acido adipico, che corrispondono, tenuto conto del contributo termico del protossido di azoto, ad un rendimento nella produzione di vapore superiore al 100%. Il limite economico nei costi operativi per l'applicazione di questa tecnologia è quindi determinato dal costo del gas naturale e dal valore del vapore prodotto.

### Decomposizione catalitica

Come anticipato, il cuore di questa tecnologia è ovviamente il catalizzatore. In letteratura sono descritti numerosi catalizzatori, anche se pochi hanno trovato un'applicazione industriale. In generale possiamo suddividere i catalizzatori in due grandi categorie. Una prima categoria in cui si privilegia un'elevata attività catalitica che consente di innescare la reazione di decomposizione a basse temperature (250-350 °C). A questa categoria appartengono per esempio le zeoliti modificate con Fe o le idrotalciti modificate con Rh. Tali catalizzatori possono trovare applicazione in processi

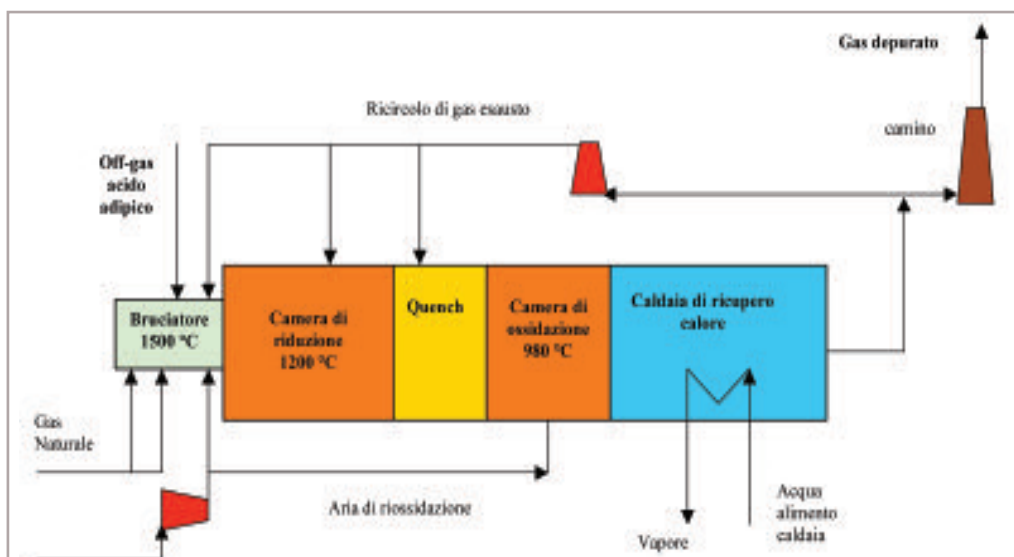


Figura 4 - Schema semplificato dell'impianto di abbattimento termico

dove la concentrazione del protossido d'azoto è contenuta e si vuole lavorare a temperature relativamente basse. Nella seconda categoria invece si predilige la stabilità termica del catalizzatore, eventualmente a discapito di una più elevata temperatura di innesco della reazione (400 – 500 °C). Data l'elevata concentrazione di  $N_2O$  negli effluenti gassosi della produzione di acido adipico, l'impiego di catalizzatori termicamente stabili (fino a 900 °C) consente di trattare stream gassosi più concentrati in  $N_2O$  e quindi di ridurre i volumi di gas di diluizione e le dimensioni dell'impianto. A questa categoria appartengono i catalizzatori studiati e utilizzati nel processo sviluppato da

tato alla temperatura di innesco della reazione di decomposizione del protossido di azoto. Il flusso 2 entra quindi nel letto catalitico BED1, dove avviene la decomposizione del protossido di azoto, e vi esce ad una temperatura intorno agli 850 °C. In questo assetto impiantistico, il gas uscente dal primo letto catalitico (BED 1) può essere considerato il gas diluente per la quota di effluente gassoso (1B) che viene inviata a monte del secondo letto

contenuto nei gas in uscita dai letti catalitici. Infatti, il flusso uscente dal secondo letto (BED 2) diventa il diluente per la quota gassosa successiva (1C). Dopo l'ultimo letto è posto lo scambiatore (E2) che, utilizzando i gas caldi in uscita dal reattore, preriscalda la quota (2) da inviare al primo letto catalitico alla temperatura minima di innesco. A valle di questo scambiatore è posta una caldaia (E3) per la generazione di vapore alla pressione

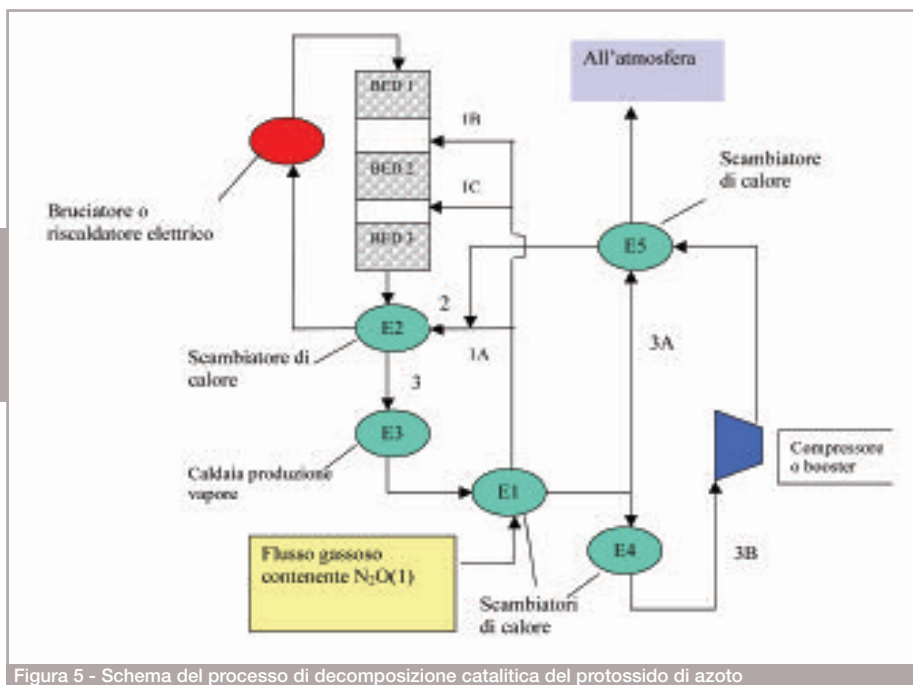


Figura 5 - Schema del processo di decomposizione catalitica del protossido di azoto

Radici Chimica. La tecnologia catalitica<sup>13,14,15,16</sup> sviluppata presso lo stabilimento di Novara è già stata descritta sul numero di novembre 2003 di questa rivista. Riportiamo pertanto, per facilitare il lettore, lo schema semplificato del processo (fig. 4) e una breve descrizione del funzionamento rimandando al numero citato per un maggiore approfondimento. L'effluente gassoso contenente  $N_2O$  (1) viene suddiviso nei tre flussi 1A, 1B e 1C. La quota inviata al primo letto catalitico (1A) deve essere opportunamente diluita con uno stream gassoso (che nel nostro caso è costituito dal flusso depurato ricircolato (3B)) per mantenere sotto controllo l'esotermia della reazione. Nella fase di avviamento del processo, il flusso 2 viene fatto passare attraverso un bruciatore o riscaldatore elettrico H1 per essere por-

catalitico. Dall'opportuna miscelazione dei due flussi si ottiene una miscela gassosa con concentrazione di  $N_2O$  e temperatura desiderata. Tale miscela arriva sul secondo letto catalitico (BED 2) dove avviene la decomposizione del protossido d'azoto. Potendo controllare la concentrazione di  $N_2O$  in ingresso è assicurato anche il controllo della temperatura massima desiderata sul secondo letto catalitico. Inoltre, in questo modo si realizza il massimo sfruttamento del calore

desiderata o qualunque altro sistema di recupero calore. A valle del recuperatore di calore (E3) è posto uno scambiatore di calore (E1), necessario per preriscaldare alla temperatura opportuna l'intera massa dell'effluente gassoso (1) in ingresso all'impianto di abbattimento. In uscita da questo scambiatore una quota di gas depurati viene prelevata (3B), raffreddata e utilizzata per effettuare la diluizione della componente inviata al primo letto. La quota spurgata (3A) dal sistema può

essere ancora utilizzata per riscaldare la quota di ricircolo attraverso lo scambiatore E5. Una volta a regime, il flusso 2 viene messo in contatto termico con il flusso 3 attraverso uno scambiatore di calore E2. In tal modo, il flusso 2 viene portato alla temperatura di innesco della reazione di decomposizione del protossido di azoto senza più bisogno di azionare il bruciatore H1.

L'unità pilota industriale, entrata in esercizio alla fine del 2005, consente una rimozione superiore al 95% del protossido contenuto negli effluenti gassosi provenienti dalla produzione di acido adipico. L'impianto di decomposizione catalitica del protossido d'azoto, oltre alla ricaduta ambientale (eliminazione di emissioni di

bustibile (es. metano) e con un trascurabile utilizzo di energia elettrica per la circolazione dei fluidi di processo (energia elettrica di compressione). Il confronto di questo processo con quello termico evidenzia poi un ulteriore vantaggio ambientale per la mancata emissione di CO<sub>2</sub>, che per una capacità di decomposizione pari a quella dell'impianto sopra descritto, sarebbe di circa 52 t/giorno di CO<sub>2</sub>, pari cioè a circa 17.000 t/anno di CO<sub>2</sub> per un funzionamento di 8.000 ore/anno. Tutto ciò consente un risparmio di circa 9.000.000 Nm<sup>3</sup>/anno di metano evitando lo sfruttamento di un'altra importante risorsa naturale. L'unità realizzata con il processo sviluppato in Radici si presenta compatta e minimizza

### Conclusioni

Possiamo sicuramente affermare che l'attenzione dimostrata dall'industria chimica alle problematiche ambientali ha consentito di ridurre drasticamente le emissioni in atmosfera di N<sub>2</sub>O provenienti dalla produzione di acido adipico. Tra le varie soluzioni studiate si sono affermate sia la tecnologia catalitica che quella termica. La scelta del sistema di abbattimento da utilizzare deve essere effettuata in funzione delle esigenze del sito produttivo. La tecnologia termica è sicuramente più matura e consolidata mentre quella catalitica ha ancora margini di miglioramento soprattutto nello sviluppo dei catalizzatori che offrono prestazioni sempre superiori in termini di

gas serra) consente l'ottenimento di energia industrialmente fruibile sotto forma di vapore d'acqua a media pressione [0,16 t (a 8,5 barg)/t di acido adipico prodotto]. Tutto ciò avviene senza consumo di com-

gli investimenti e lo spazio necessari per l'installazione. I costi di gestione rimangono molto contenuti e, per il momento, stimabili intorno ai 50.000 euro annui per il ripristino del catalizzatore.

stabilità termica e meccanica. L'efficienza dei sistemi catalitici oggi è leggermente inferiore a quella dei sistemi termici, ma il gap si dovrebbe colmare nei prossimi anni.

### Note

- <sup>1</sup> Stime Radici Group
- <sup>2</sup> K. Yamashita, M. Iwasaki, JP7196538
- <sup>3</sup> Thiemens, M.H. and W.C. Trogler, 1991. "Nylon production; an unknown source of atmospheric nitrous oxide." Science: 251:932-934.  
[http://www.epa.gov/nitrousoxide/pdfs/adipic\\_nitric\\_n2o.pdf](http://www.epa.gov/nitrousoxide/pdfs/adipic_nitric_n2o.pdf)
- <sup>4</sup> [www.ipcc.ch](http://www.ipcc.ch)
- <sup>5</sup> Greenhouse Gases and Global warming Potential Values (Exerpt from Inventory of U.S. Greenhouse Emissions and Sinks: 1990-2000) April 2002
- <sup>6</sup> H. Rodhe, Science 248 (1990) 1217
- <sup>7</sup> M. A. Wojtowicz, J. R. Pels and J. A. Moulijn, Fuel Proc. Technol. 34 (1993) 1
- <sup>8</sup>
- <sup>9</sup> J. C. Kramlich and W. P. Linak, Prog. Energy Combust. Sci. 20 (1994) 149.
- <sup>10</sup> A. R. van Amstel and R. J. Steward, Fert. Res. 37 (1994) 213
- <sup>11</sup> [http://esl.jrc.it/envind/meth\\_sht/ms\\_we054.htm](http://esl.jrc.it/envind/meth_sht/ms_we054.htm)
- <sup>12</sup> G. I. Panov, A. S. Kharitonov, G. A. Sheveleva, WO95/27691; A. S. Kharitonov, G. I. Panov, G. A. Sheleva, L. V. Pirutko, T. V. Voskresenskaya, V. I. Sobolev, WO95/27560; G. I. Panov, A. S. Kharitonov, G. A. Sheveleva, V.N. Romannikov and L.A. Vostrikova, Applied CatalysisA: General, 82 (1992)31-36
- <sup>13</sup> S. Alini, E. Frigo, C. Rinaldi EP N° 14313349
- <sup>14</sup> S. Alini, A. Bologna, F. Basile, T. Montanari, A. Vaccari, EP 1 262 224
- <sup>15</sup> S. Alini, C. Rinaldi, F. Basile, A. Vaccari, EP N°1504805
- <sup>16</sup> S. Alini, E. Frigo, C. Rinaldi EP N° 1488845