



Ferruccio Trifirò

ACIDO NITRICO OSTWALD: GIÀ PRONTI PER COPENAGHEN

La produzione di HNO_3 in questi ultimi anni è stata caratterizzata da un'innovazione motivata dalle esigenze di abbattere le emissioni di NO_x e N_2O . Sono state già fortemente ridotte le emissioni di NO_x operando sull'efficienza dell'assorbitore e sull'inserimento di catalizzatori di riduzione a valle della produzione di HNO_3 . Non ci sono ancora limiti alle emissioni di N_2O gas a forte effetto serra, ma già da diversi anni si stanno studiando numerose tecnologie alternative di abbattimento.

Sono passati cento anni dal premio Nobel per la chimica a Wilhelm Ostwald (un altro degli eventi significativi che hanno accompagnato il centenario della SCI), scopritore fra l'altro dell'omonimo processo per la produzione di acido nitrico per ossidazione dell'ammoniaca. Il primo brevetto è stato depositato nel 1902, mentre il primo processo è andato in marcia nel 1906 a Gerthe, vicino Bochum, in un impianto dimostrativo da 4 t/d. Ora gli impianti al mondo sono circa 700 e producono più di 65 milioni di t/a di HNO_3 con una potenzialità giornaliera che è arrivata fino a 1.830 t/d. Attualmente l'80% della produzione viene impiegato nella sintesi di fertilizzanti (ammonio nitrato) e il rimanente nelle sintesi organiche, come la produzione di esplosivi, di acido adipico, di nitrotoluene e di nitrobenzene. Nel corso degli anni l'innovazione del processo

è stata trainata prima dalla forte incidenza del prezzo dell'ammoniaca, che ne ha fatto uno dei processi a più alta resa dell'industria chimica e poi dal costo del catalizzatore a base di reti di Pt. Il catalizzatore originale utilizzato da Ostwald è stato solo modificato per la necessità di diminuire le perdite di Pt durante la sua vita nell'impianto e di recuperare le parti erose o volatilizzate, mentre l'utilizzo di altri elementi meno costosi, non ha avuto ancora successo. In questi ultimi anni, invece, l'innovazione del processo è stata trainata dalle esigenze di ridurre l'impatto ambientale [1-6], infatti, un impianto di HNO_3 può emettere da 100 a 3.500 ppm di NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$), gas responsabile delle piogge acide e della produzione di ozono nella bassa atmosfera, e da 1.500 a 3.500 ppm di N_2O gas con effetto serra, 310 superiore alla CO_2 e distruttore dello strato di ozono stratosferico.

Tab. 1 - La chimica del processo

Nel primo stadio

- 1) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 2) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 3) $4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 4) $2\text{NH}_3 + 8\text{NO} \rightarrow 5\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 5) $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$
- 6) $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- 7) $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

Nel secondo stadio

- 8) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- 9) $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$

Nel terzo stadio

- 10) $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 11) $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
- 12) $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2$

Vent'anni fa gli impianti di produzione di acido nitrico si potevano riconoscere da lontano per le emissioni di fumi rossi di NO_2 dai loro camini, ma oramai, almeno in Europa, le concentrazioni sono state ridotte a qualche decina di ppm. Non ci sono, invece, ancora limiti alle emissioni di N_2O , ma molti impianti al mondo da alcuni anni si stanno già attrezzando per ridurle. Si può calcolare che circa 400 kt di N_2O siano emesse ogni anno nell'atmosfera, corrispondenti alle emissioni di 125.000 kt CO_2 . L'interesse a ridurre le emissioni di N_2O è dovuto al fatto che sembra meno costoso ridurre le emissioni di N_2O che quelle di CO_2 e per questo, intervenendo in queste emissioni, si possono vantare crediti economicamente interessanti per soddisfare gli obiettivi di Kyoto, quelli dell'Unione Europea o altri eventuali più restrittivi.

La produzione di HNO_3

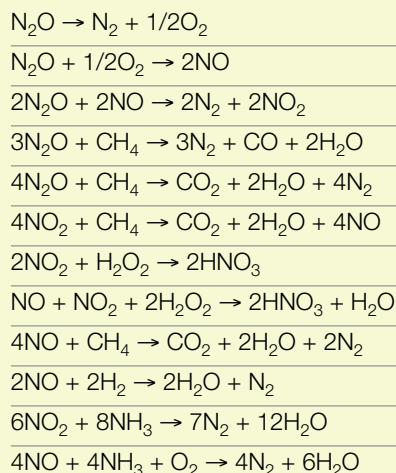
Il processo di produzione di HNO_3 diluito (52-65%) avviene in tre stadi: ossidazione catalitica di NH_3 a NO ad alta temperatura, ossidazione non catalitica a bassa temperatura di NO a NO_2 ed infine produzione di HNO_3 diluito per assorbimento in acqua degli ossidi di azoto [7-9]. L'ossidazione catalitica avviene nel bruciatore, che contiene le reti di catalizzatore fra 800-940 °C con pressione da 1 a 12 bar su reti di Pt/Rh. Il Rh è stato introdotto già nel 1916 con il ruolo di fornire resistenza meccanica al catalizzatore e di diminuire le perdite di Pt. Successivamente è stato aggiunto il 5% di Pd solo per abbassare i costi del catalizzatore, nel 1968 è stata inserita a valle del catalizzatore una rete-trappola a base di Pd, per bloccare il 60-80% del PtO_2 volatilizzato, formando

delle leghe, ed infine nel 1990 si è passati a tessuti di fili di Pt-Rh più efficaci e più stabili delle vecchie reti con fili intrecciati. Come si può vedere dalla Tab. 1 sulla rete di catalizzatore avvengono diverse reazioni parassite alcune delle quali, come le 4, 5, 6, avvengono anche a valle sulla trappola di Pd. Una temperatura più alta sfavorisce la formazione di N_2O , ma ha l'inconveniente di favorire la perdita di Pt, una più alta pressione favorisce la formazione di N_2O , ma ha il vantaggio di potere realizzare apparecchiature più compatte e per questo è necessario trovare condizioni di compromesso dei parametri operativi. Per diminuire le reazioni consecutive di formazione di N_2 si opera con tempi di contatto che vanno da 10^{-3} s a 10^4 s, per questo il catalizzatore è costituito da fili disposti in rete, e questi valori ne fanno uno dei processi chimici realizzati a più basso tempo di contatto. Le rese in NO vanno dal 95 al 98%, con una concentrazione di NH_3 in entrata sul 10% per stare sotto il valore del 12%, limite inferiore d'inflammabilità, mentre le selettività in N_2O e N_2 sono rispettivamente 1,5-2,5% e 2-3,5%. Nel secondo stadio del processo, che avviene sotto 50 °C, NO è ossidato a NO_2 con una reazione trimolecolare in fase gas via N_2O_2 e successivamente si forma N_2O_4 per dimerizzazione della NO_2 . Tutte queste reazioni sono favorite da una bassa temperatura e da un'alta pressione e non hanno bisogno di catalizzatori. Nel terzo stadio del processo, dove entrano anche acqua fredda ed aria per fornire nuovo ossigeno ed estrarre anche gli ossidi di azoto dall'acido nitrico, avviene una serie successiva di reazioni, che portano alla formazione di HNO_3 e di HNO_2 favorite dalla bassa temperatura e dall'alta pressione, mentre sono attive ancora quelle del secondo stadio. L'efficienza di trasformazione di NO ad HNO_3 è del 98-99,2% e per questo c'è sempre un'emissione di NO_x . Allo scopo di ottimizzare i tre stadi sono stati realizzati impianti a pressione singola o a pressione duale rispettivamente diversa nel bruciatore e nell'assorbitore. In Tab. 2 sono riportati alcuni dati di processi condotti a pressione singola o duale. Processi a bassa pressione non esistono oramai praticamente più, a causa delle conseguenti maggiori dimensioni degli impianti. L'ottimale è avere un'alta pressione nell'assorbitore per favorire la formazione di HNO_3 e diminuire le emissioni di NO_x , ed una più bassa pressione nel bruciatore per diminuire la resa in N_2O ed aumentare la resa in NO . I processi a bassa pressione operano con 4-5 reti di catalizzatore, mentre i processi ad alta pressione utilizzano fino a 50 reti.

Tab. 2 - Tipici dati di processo

Parametro	Pressione atmosferica	Intermedia		Alta	
		singolo	duale	singolo	duale
Pressione bruciatore (atm)	1,4	3-6	1	7-12	4-5
Pressione assorbitor (atm)	1,3	3-6	3-5	7-12	10-15
Efficienza prod. HNO_3 %	93	88-95	92-96	90-94	94-96
Efficienza NH_3 a NO %	97-98	96	97-98	95	96
Temp. bruciatore °C	810-850	850-900	900-940	-	-

Tab. 3 - Chimica dell'abbattimento di N_2O e di NO_x



Abbattimento di NO_x

L'abbattimento di NO_x (Tab. 3) dipende essenzialmente dall'efficienza dell'assorbitore a piatti e dalle condizioni operative (bassa temperatura, alta pressione e concentrazione di ossigeno lo favoriscono), per legge le emissioni devono essere ridotte <50 ppm. Impianti che operano a media pressione possono dare emissioni da 1.000 a 2.000 ppm mentre impianti che operano ad alta pressione possono avere emissioni da 100 a 200 ppm. Ulteriori abbattimenti di NO_x sono realizzati introducendo un catalizzatore di riduzione dopo l'assorbitore [10-13]. Nel passato c'erano impianti cosiddetti di "decolorazione" che riducevano solo NO_2 a NO , eliminando il colore rosso nei fumi ed il loro odore pungente, anche se poi NO_2 si formava di nuovo una volta immessi i gas nell'atmosfera. La riduzione avveniva con H_2 o CH_4 utilizzando catalizzatori a base di Pt supportato su α -allumina. Aumentando la quantità di riducente, la reazione prosegue fino ad N_2 e si ha la riduzione non selettiva (NSCR) in cui, nel caso dell'utilizzo di idrogeno, l'innesco della reazione avviene a 300 °C e, nel caso del metano, a 550 °C. In questi processi il combustibile serve prima per togliere l'ossigeno e poi per ridurre NO_x . La riduzione selettiva (SCR) si realizza utilizzando NH_3 con catalizzatori

a base di V_2O_5 - MoO_3 - WO_3 operando fra 180-480 °C, in questo caso serve la presenza di ossigeno. In tutti i casi il reattore di riduzione viene inserito dopo l'assorbitore prima dell'espansore (a più alta temperatura e sotto pressione) o prima del camino (bassa temperatura e pressione atmosferica).

È stato, infine, realizzato anche un processo chimico lavando NO_x con H_2O_2 ed aggiungendo successivamente KOH per produrre KNO_3 .

Abbattimento di N_2O

La quantità di N_2O formata dipende dalla temperatura, dalla pressione del bruciatore, dal tipo di rete catalitica, dalla sua vita e quindi dal tipo d'impianto e da come è stato gestito. Le perdite di Pt, la rugosità delle superfici e l'arricchimento del catalizzatore in Rh aumentano le rese in N_2O e N_2 . Gli impianti ad alta pressione emettono 20 kg/t HNO_3 a media pressione 7 kg/t HNO_3 ed a pressione atmosferica 5 kg/t HNO_3 . L' N_2O formatosi nel bruciatore passa inalterato in tutti gli stadi che avvengono a valle. Per abbattere N_2O sono state proposte le seguenti quattro metodologie (vedi Fig. 1) che possono arrivare ad un abbattimento di N_2O del 99% con formazione di nuovo di $NO_x < 0,2\%$ [1, 14-21]:

- 1) eliminazione primaria (messa a punto di nuovi catalizzatori di ossidazione di NH_3 che non producono N_2O);
- 2) eliminazione secondaria (distruzione di N_2O subito dopo il catalizzatore di ossidazione, prima della formazione di HNO_3);

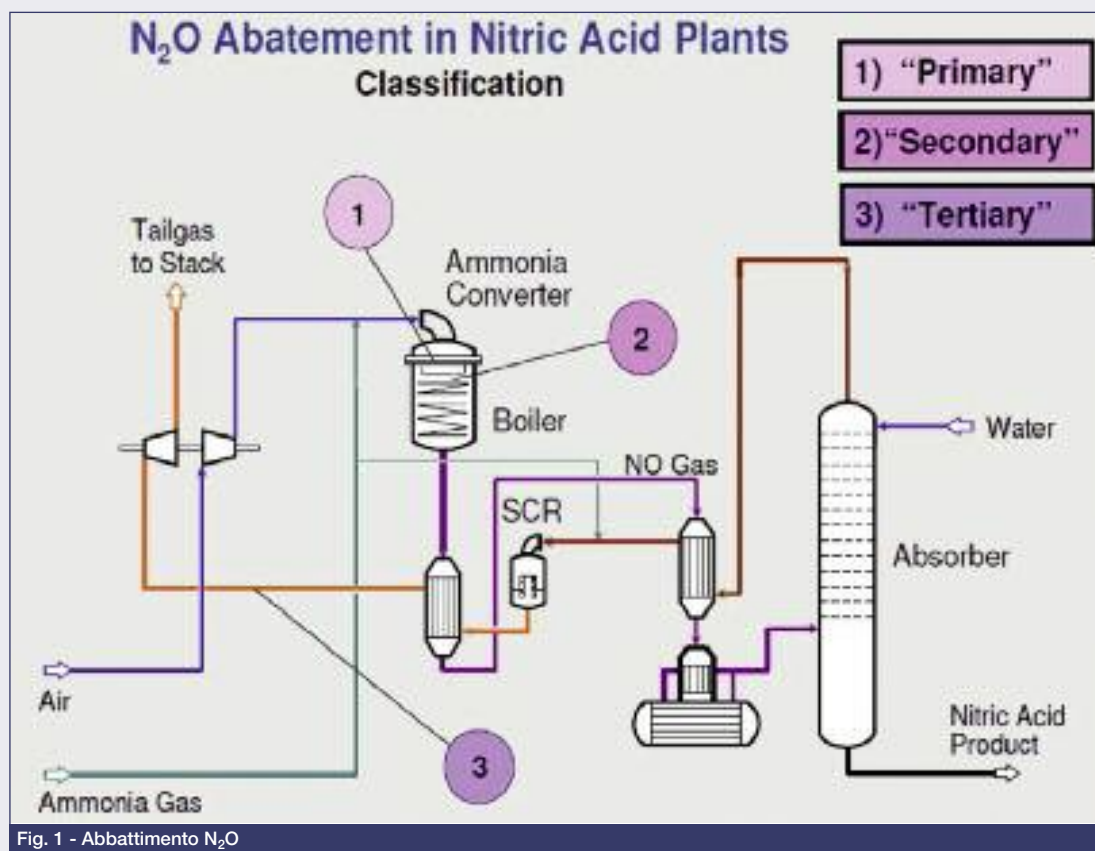


Fig. 1 - Abbattimento N_2O

- 3) eliminazione terziaria (distruzione di N_2O a valle della produzione di HNO_3 fra 350-450 °C sotto pressione prima dell'espansore);
- 4) eliminazione quaternaria (distruzione di N_2O prima del camino dopo l'espansore).

Eliminazione primaria

Sono stati studiati dei catalizzatori per l'ossidazione di NH_3 a base di ossidi meno costosi del Pt e con minore emissione di N_2O (la selettività in N_2O può arrivare a <0,5%), ma questi per adesso hanno l'inconveniente di essere almeno due ordini di grandezza meno attivi del Pt e di sinterizzarsi facilmente a causa della riduzione da parte di NH_3 . Questi catalizzatori sono a base di Co_3O_4 drogato con Ce e La ed anche singoli ossidi a base di Co, Fe, Bi, Mn, Cr, and Ni od ossidi misti (tipo perovskiti e spinelli). Sono stati proposti da GIAP (Russia) anche letti catalitici a base di Pt ed ossidi di Fe e di Cr e questa sembra la soluzione migliore per applicazione industriali, anche se hanno ancora una conversione troppo bassa 89-92% ed una bassa stabilità. In futuro può essere previsto anche un miglioramento dell'attuale catalizzatore Pt/Rh [1].

Eliminazione secondaria

La posizione ottimale per quest'abbattimento è fra 840-940 °C, subito a valle delle reti di Pt/Rh e può essere realizzato con tre tecnologie: decomposizione termica, decomposizione catalitica e ossidazione di N_2O a NO [1, 16]. La decomposizione termica in fase gas è realizzata disegnando un nuovo tipo di reattore che ha una camera di espansione più grande a valle della rete catalitica, dando così la possibilità a N_2O di rimanere più a lungo ad alta temperatura e quindi di decomporsi; in genere sono necessari 1-2 s a temperature fra 840-940 °C. Con questa tecnologia sviluppata dalla Norsk Hydro (Norvegia) si può arrivare ad una riduzione di N_2O del 70%, ma può essere realizzata solo su nuovi impianti perché non conviene economicamente fare un retrofitting di vecchi impianti. La decomposizione catalitica viene realizzata senza modifiche del reattore, solo inserendo un ulteriore catalizzatore con pellet o con struttura monolitica, sotto la trappola. Basf ha utilizzato questa soluzione già nel 1999 con catalizzatori a base di CuO/Al_2O_3 riducendo N_2O al 90%, ma c'era l'inconveniente della perdita di Cu che contaminava l' HNO_3 , mentre Norsk Hydro ha proposto spinelli di Fe e di Cr supportati su CeO_2 , la Johnson & Matthey ossidi di La, Ce e Co, e Yara International ossidi di Co, Al e Ce. Tutti questi catalizzatori portano a riduzioni di N_2O del 90% ma con perdite anche di NO.

Heraeus ha messo a punto catalizzatori a base di metalli preziosi dello stesso tipo di quelli utilizzati nel bruciatore, supportati su ceramica, questi catalizzatori hanno il vantaggio di non introdurre nuovi metalli e dare nuove contaminazioni al prodotto. L'ossidazione di N_2O a NO è stata studiata dalla Gran Paroisse disegnando un nuovo bruciatore che consente un maggiore tempo di contatto, utilizzando un catalizzatore a base di sali di Zr supportati su ossidi di Zr e ed Al.

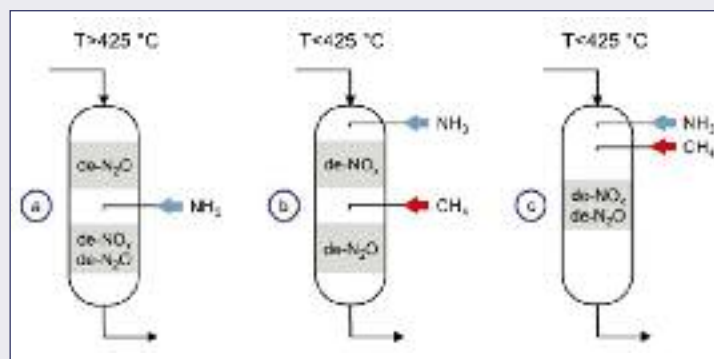


Fig. 2 - Abbattimento terziario di N_2O

Eliminazione terziaria

La posizione ottimale per questo abbattimento è subito prima dell'espansore dove si trova il punto più caldo. Sono state proposte tre varianti di questa tecnologia: la prima variante è possibile nel caso la temperatura prima dell'espansore raggiunga 425 °C, la seconda e terza variante sono da utilizzare quando la temperatura è inferiore ai 425 °C e superiore ai 300 °C (Fig. 2). Nella prima variante si opera con un reattore con due letti catalitici: nel primo si fa avvenire la decomposizione del N_2O e nel secondo la riduzione di NO_x e parzialmente anche quella di N_2O (14-120). Questa configurazione è giustificata dal fatto che la decomposizione di N_2O avviene solo a temperatura >420 °C ed è favorita dalla presenza di NO e permette una riduzione di N_2O del 98-99% e di NO_x a <10 ppm a partire da 500 ppm. Questa tecnologia ed è stata proposta dall'UHDE nel 2003 in Austria, attualmente ci sono 10 impianti al mondo che la utilizzano ed è considerata la tecnologia BAT dalla Comunità Europea. Il catalizzatore è un Fe zeolite prodotta dalla Sud Chemie con il nome di ENviCatNOx e EnviCat N_2O .

La seconda variante utilizza due strati catalitici: nel primo si introduce NH_3 come riducente e si elimina NO_x , nel secondo strato viene introdotto metano e si riduce N_2O (in questa variante la riduzione di NO_x deve essere fatta per prima perché NO inibisce la decomposizione di N_2O e viene utilizzata una Fe zeolite diversa dalla precedente). La terza variante utilizza un reattore con un solo letto catalitico a base di Fe zeolite, dove vengono introdotti ammoniacale, aria e metano e quindi avvengono entrambe le riduzioni, fra 350-425 °C.

Eliminazione quaternaria

Con questa metodologia l'abbattimento viene realizzato subito prima del camino dopo l'espansore, in questa posizione non c'è restrizione di spazi ed è facile realizzarla su impianti già esistenti, tuttavia presenta l'inconveniente di avere il gas da trattare a pressione atmosferica ed a bassa temperatura (a circa 240 °C) e quindi richiede grandi impianti ed un ulteriore riscaldamento [21]. È possibile utilizzare tre metodologie: la decomposizione termica, la riduzione catalitica non selettiva NSCR e quella selettiva SCR. La decomposizione termica deve essere condotta a temperature fra 850 e 1.000 °C, è conveniente solo se nel sito è disponibile del combustibile a basso prezzo e per



trattare emissioni che contengono almeno 1.500 ppm di N_2O . La riduzione non selettiva è condotta fra 200 e 300 °C, se l'idrogeno è il riducente, e fra 450-500 °C, nel caso sia metano, e con entrambi i gas si può raggiungere in uscita la temperatura di 850 °C. Questa tecnologia è stata realizzata in Russia e USA e può portare ad una riduzione di NO_x del 90% e di N_2O del 70%, utilizzando catalizzatori a base di Pt supportato. Questa tecnologia è stata soppiantata dalla riduzione selettiva, che può essere realizzata con propano come combustibile e con catalizzatori a base di Fe zeoliti che operano a temperatura inferiore (a 350 °C) con rese di trasformazione del 70%.

Conclusioni

Innanzitutto occorre sottolineare che la produzione di HNO_3 ha diverse peculiari unicità fra i processi chimici: è uno dei processi catalitici che opera a più alta temperatura, con una resa fra le più alte, con tempi di contatto fra i più bassi e dove incide in maniera significativa il costo del catalizzatore utilizzato in forma di reti di fili di Pt. La produzione di HNO_3 è anche il processo chimico che emette la maggior quantità di N_2O gas ad effetto serra per il quale sono state proposte il maggior numero di tecnologie di abbattimento, molte già realizzate industrialmente, prima che siano state imposte per legge. Occorre solo aspettare la conferenza di Copenhagen, che si svolgerà mentre va in stampa questo numero della rivista, per sapere se ci saranno a breve delle imposizioni alle emissioni di N_2O . Fra le diverse tecnologie sviluppate alcune sono ottimali per essere realizzate in impianti esistenti, per operazioni di retrofitting, come l'abbattimento secondario catalitico con catalizzatori a base di metalli preziosi, e quello terziario, mentre per nuovi impianti il secondario termico è interessante. L'utilizzo dell'abbattimento primario richiede ancora ricerca, il secondario catalitico può contaminare il prodotto anche se richiede bassi investimenti, il terziario non contamina il prodotto ma richiede investimenti ed il quaternario ha alti costi di energia e di impianto, ma è facile da inserire. Mentre per impianti esistenti l'abbattimento di N_2O è realizzato in genere in un altro reattore a valle o a monte di quello di NO_x , in futuro per nuovi impianti i due gas potrebbero essere eliminati in un solo reattore. Si può senz'altro affermare che il processo di produzione di HNO_3 è un esempio emblematico di un caso dove la chimica ha anticipato di molti anni le legislazioni ambientali.

Bibliografia

- [1] J. Pérez-Ramírez *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, **44**, 117.
- [2] G. Centi *et al.*, *CHEMTECH*, 1999, **29**, 48.
- [3] R.W. van den Brink *et al.*, *Catalysis today*, 2002, **1-4**, 227.
- [4] www.icac.com/files/public/Sud-Chemie-Uhde_N2O_abatement.pdf
- [5] http://europa.eu/legislation_summaries/energy/european_energy_policy/l28012_en.htm
- [6] www.platinummetalsreview.com/dynamic/article/view/pmr-v11-i1-002-009
- [7] www.climateactionreserve.org/how/protocols/in-progress/nitric-acid-plant-n2o-project-protocol/
- [8] www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/M150.pdf
- [9] S.I. Clarke, W.J. Mazzafo, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., published online 13 May, 2005.
- [10] <http://ect.jmcatalysts.com/pdfslibrary/Application%20Fact%20Sheet%20601%20-%20Nitric%20Acid%20Tailgas%20NOx%20Abatement.pdf>
- [11] M. Groves, *et al.*, in Proceedings of the terziario Nitrogen Conference, Vienna, 2006, 121.
- [12] www.icac.com/files/public/Morrill_Presentation_ChemShow2007.pdf
- [13] Y. Wang *et al.*, *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**(5), 1304.
- [14] S.P. Roe, R. Strange-Cardani preprints Nitrogen+Syngas Conference Rome February, 2009, 169.
- [15] M.A.G. Hevia, J. Perez-Ramirez, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, **77**, 248.
- [16] <http://cdm.unfccc.int/goto/MPappmeth>
- [17] G. Giecko *et al.*, *Catalysis Today*, 2008, **137**(2-4), 403.
- [18] S. Alini *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, **7**(1-4), 323.
- [19] J. Perez-Ramirez, *Appl. Catal. B*, 2007, **70**, 31.
- [20] M.C.E. Groves, R. Mauer, *Proc. Int. Fertil. Soc.*, 2004, **539**, 1.
- [21] M. Groves, C. Frank, preprints Nitrogen+Syngas Conference, Rome 2009, 177.