



Ferruccio Trifirò

LA SINTESI INDUSTRIALE DELL'AMMONIACA A CENT'ANNI DALLA SUA SCOPERTA

Sono passati cent'anni della messa in marcia in Germania del primo impianto pilota per la sintesi di ammoniaca e questo è l'avvenimento chimico più importante che accompagna i cent'anni della SCI. La sintesi dell'ammoniaca coinvolge oramai impianti giganti che partono dalla produzione del gas di sintesi dal carbone, dal gas naturale e dalla nafta fino alla sua trasformazione in più stadi catalitici in ammoniaca.

A cent'anni dalla messa in marcia del primo impianto pilota di sintesi di ammoniaca presso la Basf di Karlsruhe da parte di Fritz Haber e di Carl Bosch, apparentemente poco sembra cambiato, se ci fermiamo solo all'aspetto chimico: il catalizzatore è ancora molto simile all'originale, a base di magnetite drogata, è aumentata la conversione da 10 a 15-20%, è diminuita la pressione di esercizio da 300 a 150 bar, mentre in realtà cambiamenti epocali sono avvenuti nelle tecnologie industriali. Alcuni numeri caratterizzano emblematicamente questi cambiamenti: la capacità degli impianti prodotta è passata dalle 30 t/d del primo impianto costruito a Ludwigshafen nel 1913 alle 600 t/d del 1960 alle 3.300 realizzate nel 2006 in Arabia Saudita alle 4.000-5.000 t/d di quelle previste nel prossimo futuro; il consumo di energia e di materia prima per t di ammoniaca prodotta espressa in Gcal/t (il metano utiliz-

zato come materia prima e per produrre energia viene computato tramite il suo potere calorifico) è passato dalla 27 Gcal/t iniziali alle 6,7 Gcal/t attuali con l'obiettivo di arrivare a breve a 6,5, mentre il teorico è di 4,5 Gcal/t. È stato calcolato che il costo dell'ammoniaca è diminuito di 10 volte dalla prima produzione. L'aumento della capacità degli impianti, non solo ha cambiato completamente tutte le apparecchiature utilizzate, per esempio si è passati dai compressori alternativi a quelli centrifughi, da reattori a flusso verticale a quelli a flusso radiale (Fig. 1), ma ha fatto diventare importanti tanti aspetti che in genere sono considerati secondari e che non vengono presi in considerazione, quando si caratterizza un processo chimico, come l'eliminazione totale delle impurezze inerti, la riduzione dei periodi di manutenzione, l'aumento della vita dei catalizzatori oltre i 5 anni, la riduzione del tempo di messa in marcia dell'impianto e la possibilità di revamping

Relazione presentata alla conferenza "Cent'anni della Società Chimica Italiana e della prima sintesi dell'ammoniaca". Bologna, 18 marzo 2009.

degli impianti esistenti. L'aumento dell'efficienza energetica e dell'utilizzo delle materie prime è stato realizzato intervenendo su tutta la linea di produzione, a partire dalla produzione del gas di sintesi, alla sua purificazione fino al reattore di sintesi e all'utilizzo di tutta l'energia prodotta e degli spurghi di materie prime [1-4].

Il mercato dell'ammoniaca

Molti dei cambiamenti sono avvenuti proprio in questi ultimi anni e questo evidenzia l'attualità della sintesi dell'ammoniaca. Oramai si costruiscono megaimpianti laddove le materie prime costano poco (gas naturale o carbone) con dimensioni superiori alle 1.500 t/d, il più possibile vicino al mare e l'ammoniaca liquida tenuta a -33 °C o i suoi prodotti di trasformazione *in situ* vengono inviati presso i Paesi utilizzatori. L'85% dell'ammoniaca prodotta viene trasformata in fertilizzanti (ammoniaca, diammonio fosfato, acido nitrico, ammonio nitrate, urea, monoammonio fosfato, ammoniosolfato) ed il resto soprattutto in polimeri (via acrilonitrile, caprolattame, acido metacrilico via acetone cianidrina ed esametildiammina). I più grossi produttori di NH₃ al mondo sono Yara (Norvegia), CFI (Usa), Koch Industries (Usa), Agrium, PCS Nitrogen (Canada), Qafco (Qatar) e Sabic (Arabia Saudita). La produzione mondiale è di circa 150 milioni di tonnellate all'anno. Nel costo della produzione di ammoniaca il costo dell'energia è del 50%. Una delle caratteristiche della produzione di ammoniaca è l'eccellente recupero del calore di reazione, utilizzato per produrre vapore sotto pressione per i processi e per fare andare le turbine dei compressori: solo il 20% dell'energia viene dalla linea elettrica. Per questo quando

Cento anni dalla prima sintesi in pilota dell'ammoniaca

- La scoperta chimica più importante che ha accompagnato i cento anni della Società Chimica Italiana
- La scoperta che ha salvato l'umanità dalla fame ed ha innescato l'esplosione della popolazione mondiale
- La scoperta che ha cambiato il mondo
- La scoperta senza la quale metà di noi non sarebbe vivo
- La scoperta scientifica considerata da Nature la più importante del XX secolo
- La scoperta che ha coinvolto quattro premi Nobel: Ostwald, Haber, Bosch ed Ertl
- La scoperta premiata dall'Unesco per avere contribuito a risolvere la catastrofe malthusiana
- La scoperta che ha fatto nascere la grande industria chimica
- La scoperta che ha permesso lo sviluppo delle tecnologie chimiche sotto pressione
- La scoperta che ha inserito l'Italia per la prima volta nel panorama chimico industriale mondiale
- La scoperta che ha reso possibile la 1^a guerra mondiale
- La scoperta che ha dato un grosso contributo ad inquinare il pianeta
- La sintesi che coinvolge fino a 7 processi catalitici
- La sintesi che rappresenta la seconda produzione chimica al mondo
- La sintesi con la più elevata efficienza energetica
- La sintesi che con il suo treno di reazioni è stata considerata dall'AICHE una delle 10 tecnologie più importanti dell'ingegneria chimica
- La sintesi con i catalizzatori maggiormente studiati
- La sintesi i cui inventori, Haber e Bosch, sono stati considerati, secondo Nature, le persone più influenti del XX secolo
- La sintesi i cui inventori italiani, Fauser e Casale, sono fra i più noti nel panorama chimico mondiale, dopo Avogadro, Cannizzaro e Natta

si parla della sintesi dell'ammoniaca s'intende tutto il treno di sintesi a partire dalla trasformazione delle materie prime a gas di sintesi e alla miscela di N₂ e H₂ e alla sua purificazione per evitare l'avvelenamento del catalizzatore di sintesi e diminuire gli spurghi nel ciclo dell'idrogeno. Nel treno di sintesi sono coinvolti da sette a nove stadi, la gran parte catalitici, in tutti c'è stata innovazione nel corso degli anni motivata dalla necessità di abbassare i consumi energetici e dalle problematiche legate all'aumento delle dimensioni degli impianti. Quando si descrive tutta la tecnologia di produzione dell'ammoniaca a partire dalle materie prime si parla di "single train ammonia" o "grass-root ammonia".

Produzione della miscela di sintesi

Il tipo di treno di reazioni che porta alla miscela di sintesi dipende da quale materia prima è utilizzata per la produzione del gas di sintesi, dalla capacità dell'impianto e dalla disponibilità di tecnologie proprietarie delle singole aziende. L'idrogeno può essere prodotto per refor-

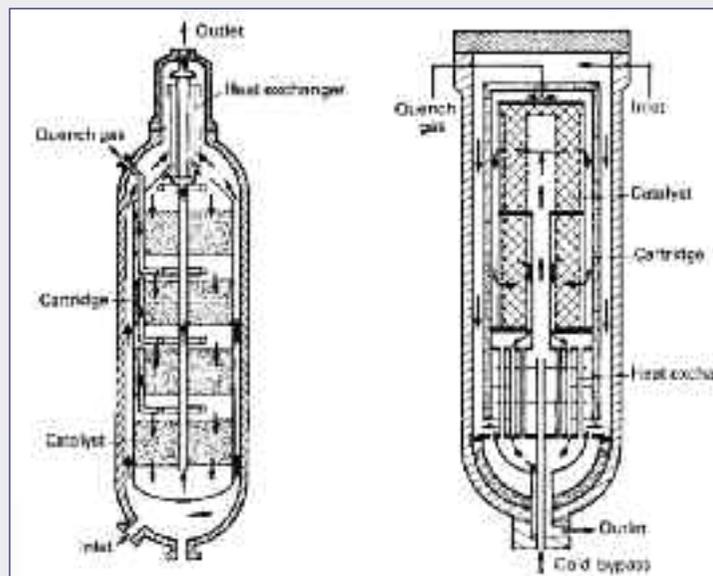


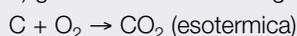
Fig. 1 - Reattori verticali e radiali

ming del metano, del GPL o della nafta, per gassificazione del carbone, di residui di distillazione sotto vuoto del petrolio, di olio combustibile pesante o di biomasse. Attualmente l'85% dell'idrogeno è ottenuto per reforming ed in particolare per il 70% dal gas naturale. L'azoto può essere quello introdotto con l'aria utilizzata nell'ossidazione del metano durante il reforming secondario o quello ottenuto per separazione dell'ossigeno dall'aria per liquefazione, utilizzato nello stadio di gassificazione o negli *autothermal reforming* (ATR), e miscelato con H₂ subito prima del reattore di sintesi.

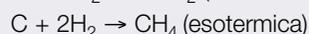
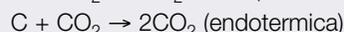
Di seguito sono riportate le reazioni e le operazioni coinvolte nei diversi treni di reazione.

La preparazione dell'H₂ avviene con le seguenti reazioni in alternativa:

1) gassificazione con ossigeno

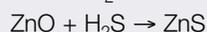
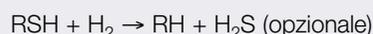


CHIMICA & INDUSTRIA



2) reforming che può coinvolgere le seguenti reazioni:

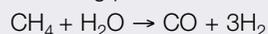
desolforazione con catalizzatori a base di Co Mo



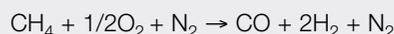
prerforming necessario nel caso siano presenti paraffine leggere insieme al metano



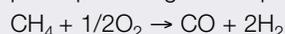
reforming primario



reforming secondario con catalizzatore a base di nichel con ossigeno o aria

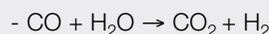


3) autothermal reforming del gas naturale o della nafta, scelta ideale per impianti di grandi capacità



Ed a valle di una di queste tre opzioni è necessario utilizzare i seguenti stadi:

- CO shift ad alta e bassa temperatura



La purificazione dell'H₂ coinvolge le seguenti reazioni od operazioni:

1) lavaggio con un solvente chimico, come le ammine o il carbonato di potassio, o fisico, come polietilenglicoldimetil etero o il metanolo per eliminare i gas acidi (H₂S, COS e CO₂)

2) metanazione



3) in alternativa alla metanazione un lavaggio con azoto liquido per togliere CO, CO₂, H₂O, Ar e CH₄ ed introduzione dell'azoto necessario per la sintesi

4) in alternativa utilizzare un PSA (pressure swing adsorption) dove le impurezze precedenti si adsorbono su un solido sotto pressione, e poi eliminate per deadsorbimento.

In Fig. 2 è riportato un treno di reazione per un megammonia a partire da gas naturale, in Fig. 3 un treno di reazione a partire da gas naturale o nafta ed in Fig. 4 un treno di reazioni a partire da carbone.

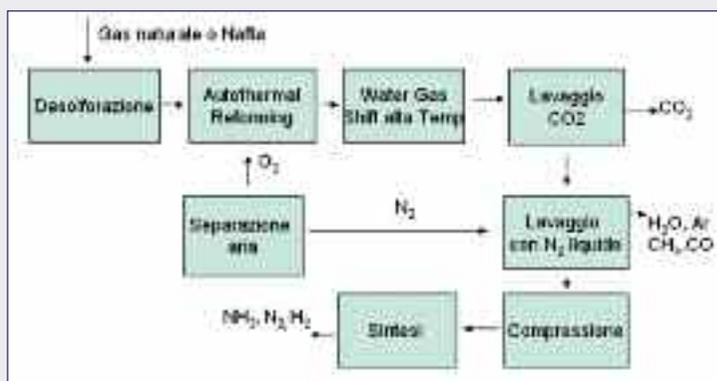


Fig. 2 - Sintesi via autothermal reforming

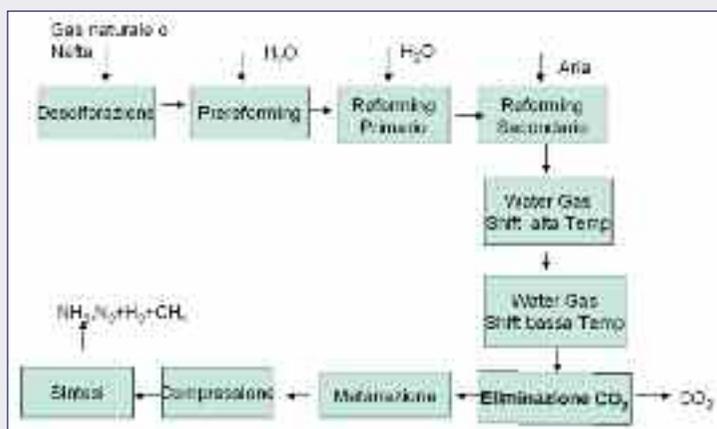


Fig. 3 - Sintesi via reforming primario

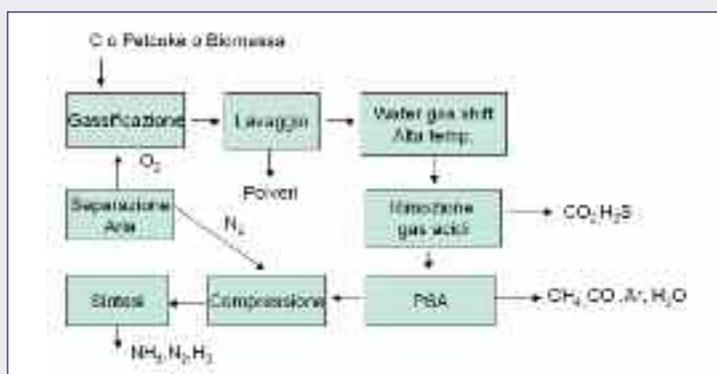


Fig. 4 - Sintesi via gassificazione

I reattori di sintesi

I reattori di sintesi per elevate capacità sono oramai quasi tutti reattori radiali costituiti da letti multipli adiabatici con raffreddamento intermedio, con un quench con il gas fresco o indiretto con uno scambiatore e con produzione di vapore. La reazione viene condotta fra 350 e 500 °C e 100-300 bar. Nei reattori a flusso radiale i reagenti entrano dall'interno o dalle pareti laterali per diminuire le perdite di carico, questo permette di utilizzare grani di catalizzatore di piccole dimensioni 15-30 mm, e quindi aumentare la densità del letto ed introdurre più catalizzatore per volume del reattore, aumentando così l'efficienza del reattore, rendendolo più sicuro a seguito di una stabilizzazione delle perdite di carico.

I catalizzatori

I catalizzatori offerti sul mercato sono:

- la magnetite drogata con Al, K, e Ca, venduta dalla Johnson Matthey e dalla Topsoe, che opera a 100-600 bar e 350-530 °C;

- la magnetite drogata con Al, K, Ca e Co venduta dalla Johnson Matthey che opera a 80-120 bar;

- la wustite, un ossido di ferro non stechiometrico (Fe_{1-x}O con x=0,03-0,15) con struttura cubica con promotori Al, K, Ca e terre

rare, venduto dalla Sud Chemie, che opera a pressione più bassa della magnetite;

- il Ru supportato su grafite, utilizzato dalla KBR, più attivo di 10 a 20 volte di più della magnetite che permette di operare a 90 bar, abbassando i costi operativi e di capitale.

Processi industriali

I più importanti quattro processi di sintesi di ammoniaca grass root, ossia a partire dalle materie prime, sono quelli di Topsoe, KBR, Uhde e Ammonia Casale, illustrati di seguito.

Haldor Topsoe

Haldor Topsoe, un'azienda con sede a Copenaghen, propone impianti che possono arrivare a 3.000 t/d, sia nuovi che per revamping di vecchi impianti e tre tipologie di convertitori per la sintesi di ammoniaca: un reattore con due letti catalitici con raffreddamento intermedio ed un reattore con tre stadi di catalizzatori raffreddati all'intermezzo, che operano fra 150 e 200 bar, oppure uno dei precedenti reattori seguito da un secondo reattore con un solo letto catalitico, operante a 140 bar, utilizzato per impianti giganti. Il catalizzatore utilizzato è a base di magnetite F_3O_4 promossa con K, Ca, Al, è possibile utilizzare un catalizzatore preridotto e stabilizzato per ossidazione avente un contenuto di ossigeno del 2%. Il catalizzatore preridotto e stabilizzato non è piroforico e va in marcia in un giorno, mentre un ossidato in una settimana, alle volte si mette un preridotto insieme ad altri ossidati. Il vantaggio del preridotto è che si produce poca acqua e quindi si produce poca ammoniaca con acqua.

Kellogg, Brown and Root

KBR è un'azienda americana che propone tre nuove tecnologie: KAAP (KBR advanced ammonia process), Purifier e Kres (KBR reforming exchange system). Il KAAP utilizza reattori radiali con un primo letto di catalizzatore a base di magnetite e gli altri tre stadi di Ru/C con raffreddamenti intermedi, il Ru può operare a 90 bar consentendo meno spese di compressione e pareti più sottili; il catalizzatore è prodotto dalla Basf. Con questa tecnologia sono stati realizzati impianti da 2.000 t/d. Il Purifier consiste di un sistema criogenico per la purificazione del gas di sintesi e di un reattore di sintesi orizzontale.

Uhde

Uhde, un'azienda con sede a Dortmund, ha costruito il primo impianto di ammoniaca nel 1926. Propone un processo convenzionale che può arrivare fino alle 2.000 t/d e megaimpianti che possono arrivare fino a 4.000-5.000 t/d. Il processo convenzionale ha un reattore radiale con tre letti catalitici con raffreddamento intermedio

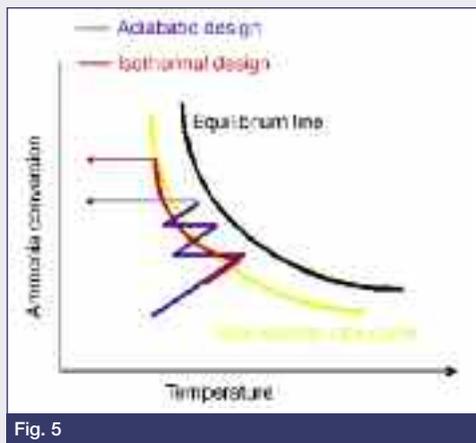


Fig. 5

da parte dei reagenti freddi. Il primo dei tre letti è costituito da un catalizzatore preridotto per accelerare la partenza. Questi tre letti possono essere in un singolo reattore o in due reattori ed operano a 210 bar con NH_3 in uscita al 20-25%. Il processo ad elevata capacità è costituito da due reattori che operano a pressione diversa: il primo reattore opera a 110 bar con un catalizzatore a base di magnetite drogata da Co in un reattore radiale a tre letti che produce un terzo dell'ammoniaca che viene separata, prima che i reagenti entrino nel secondo reattore dove c'è un catalizzatore tradizionale a base di magnetite. Con questa tecnologia è stato realizzato il più grosso impianto al mondo costruito ad Al-Jubail (Arabia Saudita) da 3.300 t/d operante dal 2006.

Ammonia Casale

Di questa azienda, con sede a Lugano, è interessante evidenziare tre tecnologie: la sintesi grass root convenzionale, la megammonia ed il reattore pseudo isoterma. I processi grass root convenzionali che possono arrivare fino a 3.000 t/d hanno praticamente tutti gli stadi classici di un reforming di gas naturale (vedi Fig. 2), ma in particolare hanno un pre-reforming, un water gas shift ad alta ed a bassa temperatura, tutti con reattori di tipo radiale con alta efficienza che riducono il contenuto di CO fino a 0,3%, un assorbitore di CO_2 a metanolo freddo, che riduce il contenuto di CO_2 a 300 ppm, e, dopo il metanatore, hanno un essiccatore ad ammoniaca liquida che utilizza uno speciale eiettore per togliere le ultime tracce di acqua. Il reattore radiale con entrata dall'esterno verso l'interno con tre letti catalitici adiabatici con raffreddamento intermedio opera fra 150-160 bar con una resa in ammoniaca del 20%. Il processo megammonia progettato insieme alla Lurgi per produrre fino a 4.000 t/d di ammoniaca ed oltre ha un treno di reazione come quello riportato in Fig. 1, con un reattore radiale di CO shift e con un successivo lavaggio con azoto liquido per eliminare il metano residuo CO, Ar, H_2O e per introdurre l'azoto necessario per la sintesi. Con questa scelta l'azoto viene introdotto per ultimo evitando di realizzare grandi volumi negli stadi precedenti. Il reattore di sintesi, sempre radiale, opera a 200 bar. Nel reattore pseudo isoterma, sempre radiale, sono inseriti degli scambiatori di calore che permettono di dare un profilo di temperatura come quello riportato in Fig. 5 che segue la curva di massima velocità. Nella Fig. 5 è riportato anche il profilo di temperatura per i reattori a stadi adiabatici.

Bibliografia

- [1] www.kbr.com/technology/Ammonia-and-Fertilizer/Default.aspx
- [2] www.uhde.eu/competence/technologies/ammonia/techprofile.en.epl?profile=2&pagety
- [3] www.casale.ch/extra/ammonia.html
- [4] www.topsoe.com/business_areas/ammonia/processes.aspx