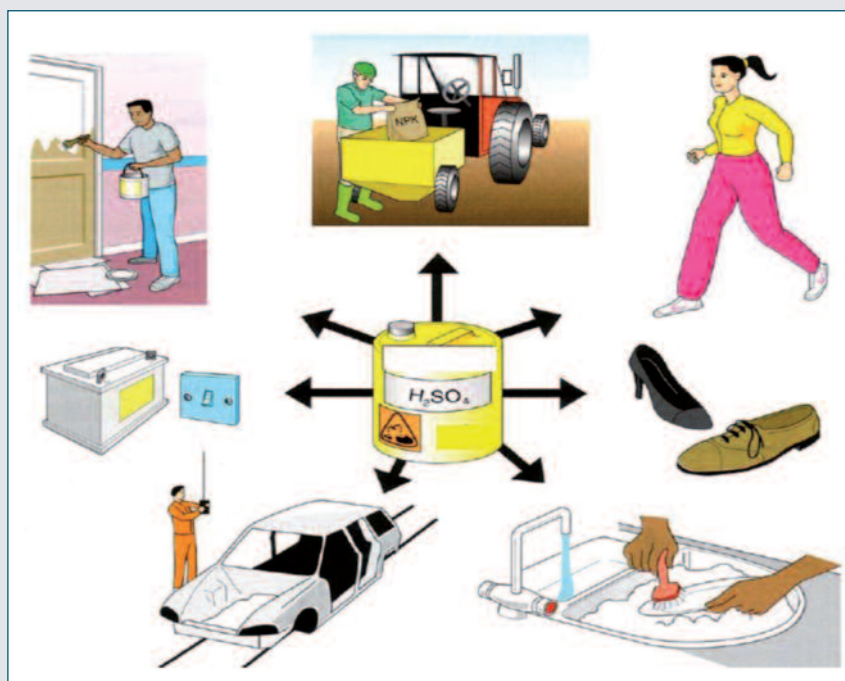


Ferruccio Trifirò



ACIDO SOLFORICO: PRODOTTO CHIMICO DALLE MOLTEPLICI UNICITÀ

L'acido solforico, uno fra i più antichi prodotti chimici, ha diverse unicità nel campo delle sintesi industriali ed ha avuto in questi ultimi anni diverse innovazioni nella sua tecnologia di produzione, dietro la spinta dell'aumento della capacità degli impianti, dell'esigenza di aumentare l'efficienza energetica, di diminuire l'impatto ambientale e del cambiamento delle materie prime.

L'acido solforico è senz'altro il prodotto chimico più importante per la sua molteplicità di utilizzi, anche all'esterno dell'industria chimica: è impiegato nella produzione di fertilizzanti, di acidi e prodotti inorganici, fibre, gomme, plastiche, detergenti, pigmenti, coloranti, esplosivi, additivi alimentari, farmaci, fitofarmaci, batterie, catalizzatori, nella purificazione delle acque, nella concia delle pelli, nell'industria metallurgica e della carta, nella raffinazione degli oli etc. In chiusura di quest'Anno Internazionale della Chimica, dedicato all'importanza della chimica nella preservazione delle risorse naturali, della tutela dell'ambiente, dello sviluppo della conoscenza e dello sviluppo economico, non si può non ricordare l'acido solforico, perché è un prodotto chimico che possiede numerose unicità nel campo delle sintesi

industriali per motivi storici, economici, tecnologici, scientifici e didattici [1-5]. Le unicità della produzione di acido solforico sono le seguenti:

- 1) è il prodotto chimico sintetizzato in maggiori quantità al mondo (200 milioni di t/a) con impianti attualmente fra i più grandi, tanto che il suo consumo è stato sempre preso fino a pochi anni fa come indice di prosperità di una nazione;
- 2) la produzione di acido solforico è stata la prima produzione industriale chimica, in particolare in Italia è iniziata presso il convento di San Girolamo a Milano nei primi dell'Ottocento e a Torino nel 1812 con l'impianto industriale dell'azienda Sclopis, quindi è alla base della storia dell'industria chimica;
- 3) la Sicilia nei primi del 1800 è stata la prima produttrice mondiale di

zolfo e, per l'importanza del controllo della sua disponibilità, l'Inghilterra voleva annetterla, appoggiando, quindi, più tardi Garibaldi nella cacciata dei Borboni;

- 4) l'utilizzo maggiore dell'acido solforico è nella produzione dei fertilizzanti fosfatici, tra i più grandi contributi della chimica all'umanità, insieme alla sintesi dell'ammoniaca;
- 5) il più largo uso dell'acido solforico è quello indiretto, ossia come reagente, mentre l'utilizzo dove rimane nel prodotto finale è minoritario, è quindi il prodotto chimico per antonomasia;
- 6) l'ossidazione di SO_2 a SO_3 , la reazione chiave nella produzione di acido solforico, è una delle reazioni condotte a più alta conversione (99,9%), selettività (100%) e con una vita del catalizzatore che può arrivare fino a più di 25 anni, quindi c'è molto da imparare dal punto di vista tecnologico;
- 7) il catalizzatore di ossidazione di SO_2 , nonostante il processo di produzione sia ancora l'unico aggettivato come processo a contatto, ossia eterogeneo, tradizione che viene dal passato (essendo stato il primo), è in realtà l'unico che opera ad alta temperatura come sale fuso (pirosolfato di vanadio e di metalli alcalini) all'interno della struttura porosa del supporto, ossia è in realtà un catalizzatore omogeneo;
- 8) l'ossidazione di SO_2 a SO_3 è praticamente l'unico processo che utilizza nel reattore catalizzatori diversi a seconda del livello di conversione, ottimizzati nella forma fisica, dimensione e composizione chimica;
- 9) l'ossidazione di SO_2 a SO_3 , data anche la semplicità di chimismo coinvolto, è l'esempio più efficace per spiegare il ruolo di un catalizzatore, della temperatura, quindi del compromesso fra cinetica e termodinamica e delle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti per aumentare le rese di una reazione chimica;
- 10) la sintesi di acido solforico è il processo chimico che produce più energia come coprodotto, tanto che può essere assimilato ad una centrale termica;
- 11) attualmente la sua sintesi è anche la via per eliminare l'inquinamento del pianeta da parte dello zolfo, sottoprodotto dei combustibili fossili, evitando così la sua formazione nella troposfera con la conseguenza delle piogge acide, quindi ha un ruolo sociale importante; è anche la sorgente della produzione della maggiore quantità di rifiuti solidi, per fortuna non tossici, come il CaSO_4 che potrebbe, però, diventare la materia prima più importante in un lontano futuro;
- 12) la produzione di acido solforico è un esempio emblematico di come le esigenze di diminuire l'impatto ambientale ed aumentare l'efficienza energetica siano in questi ultimi anni il motore principale dell'innovazione e quindi i processi attuali possono essere presi come esempi di "green chemistry" o di chimica sostenibile;
- 13) l'ultima unicità di questa lunga lista la si può trovare nel recente rapporto di Federchimica per il 2010-2011 sullo stato dell'industria chimica [6], dove nel paragrafo relativo alle analisi dei settori, si può notare che l'acido solforico è il solo singolo prodotto chimico al

quale è stato dedicato molto spazio per commentarne la situazione economica, cosa che evidenzia ancora di più la sua importanza nell'economia nazionale.

La produzione di acido solforico nel passato

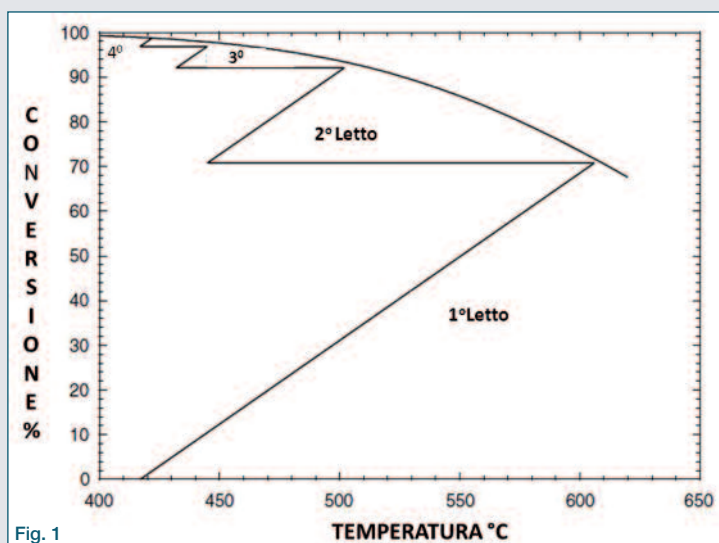
Il primo processo di produzione è stato quello delle camere di piombo, scoperto nel 1746, dove l'ossidazione di SO_2 avveniva catalizzata in fase gas da NO. È stato poi sostituito dal processo a contatto con catalizzatore eterogeneo [7]. Il primo catalizzatore eterogeneo a base di Pt fu brevettato nel 1831 da Peregrine Phillips, un venditore inglese di aceto, ma il primo impianto fu realizzato solo nel 1880, quando incominciò ad essere necessario avere acido solforico concentrato, soprattutto per produrre esplosivi. Il catalizzatore a base di V_2O_5 è stato brevettato nel 1901 il primo impianto realizzato nel 1914 ed applicato in larga scala solo dopo il 1930, sostituendo completamente quello a base di Pt, che, nonostante fosse più attivo, aveva l'inconveniente di disattivarsi molto velocemente e di essere più caro.

Produzione attuale di acido solforico

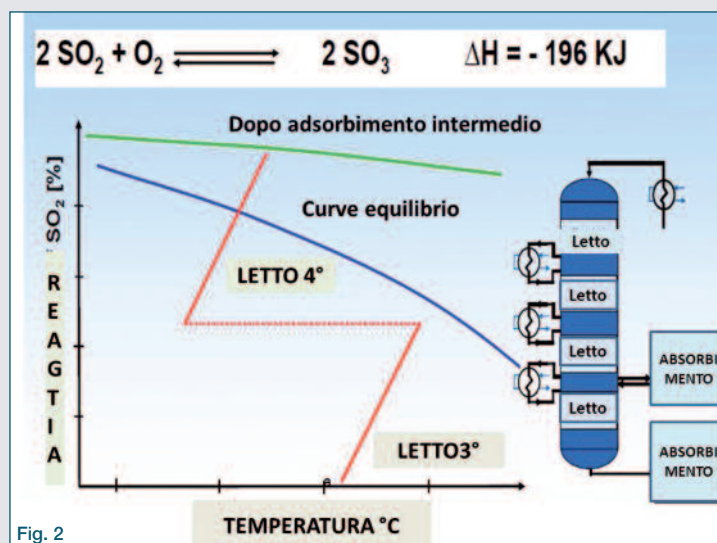
La produzione di acido solforico consiste di sei stadi [1-4]:

- 1) la preparazione di SO_2 a partire da materie prime diverse;
- 2) la purificazione di SO_2 per eliminare le impurezze presenti che avrebbero il catalizzatore utilizzato nello stadio successivo;
- 3) l'ossidazione di SO_2 a SO_3 con catalizzatori a base di V_2O_5 - SiO_2 con promotori a base di metalli alcalini (K, Na, Cs) utilizzati in letti adiabatici (questo è lo stadio chiave del processo);
- 4) l'assorbimento della SO_3 condotto in acido solforico al 98% per la produzione di oleum, ossia di $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$;
- 5) la diluizione dell'oleum con acqua per produrre acido solforico al 100% o diluito;
- 6) l'abbattimento delle emissioni di SO_2 e SO_3 , prima di inviare i gas di scarico al camino, utilizzando diversi assorbimenti chimici alternativi.

In questi ultimi trent'anni ci sono state diverse trasformazioni del processo: la prima è stata motivata dal cambiamento delle materie prime utilizzate per produrre SO_2 ; dalle piriti si è passati essenzialmente all'utilizzo dello zolfo ottenuto con il processo Claus di trasformazione dell' H_2S , sottoprodotto dell'utilizzo di combustibili fossili. Una piccola frazione di SO_2 nel mondo proviene ancora dalla trasformazione di metalli solforati e dal trattamento dei rifiuti contenenti zolfo e dal riciclo di acido solforico diluito. Questo cambiamento è stato determinato dalla grande disponibilità di zolfo sottoprodotto del trattamento dei combustibili fossili ed in particolare del petrolio e dalla facilità di trasportarlo liquido a 140 °C. Altri cambiamenti sono avvenuti nel sistema catalitico di ossidazione di SO_2 a SO_3 , motivati dall'esigenza di aumentare la capacità degli impianti, dalla necessità di diminuire le emissioni di SO_2 per problemi ambientali, di aumentare la vita del catalizzatore e l'efficienza energetica del processo per abbassarne i costi significativi, soprattutto a seguito dell'aumento delle dimensioni degli impianti. Infine innovazioni sono avvenute nel recupero della SO_3 dai gas uscenti dal reattore, per aumentarne l'efficienza energetica del processo e diminuire le emissioni di SO_3 e di gocce di



acido. In questa nota saranno approfondite solo le innovazioni avvenute nello stadio di ossidazione catalitica di SO_2 . L'aumento della capacità in questi ultimi anni è stata ovviamente realizzata aumentando la dimensione degli impianti, ma anche aumentando la velocità di flusso, la concentrazione dei reagenti, la conversione, abbassando i tempi di contatto e quindi, essenzialmente, operando sulla modifica del catalizzatore. I primi impianti producevano 20 t/d di acido solforico e utilizzavano Pt come catalizzatore, nel 1930 si è arrivati a 100 t/d con catalizzatori a base di V_2O_5 , negli anni Ottanta sono stati realizzati impianti da 2.000 t/d, attualmente siamo arrivati alle 4.000-5.000 t/d e perfino ad un impianto da 13.500 t/d, costruito recentemente in Arabia Saudita. Negli impianti attuali si recupera vapore ad alta pressione a 600-900 psig, nel passato invece a 150-250 psig, tanto che si può dire che l'impianto di produzione di acido solforico è in realtà una centrale termica che produce vapore ed energia elettrica, essendo tutti gli stadi del processo elencati prima esotermici. Le emissioni di SO_2 , che nel passato erano superiori ai 20 kg/t di acido solforico prodotto, sono arrivate a 2 kg/t ed in alcuni impianti a 0,15 kg/t di acido solforico. L'utilizzo dello zolfo come materia prima ha avuto il vantaggio di diminuire l'avvelenamento del catalizzatore e, anche a seguito del controllo dei diversi aspetti della disattivazione, si è arrivati a più di 25 anni di vita dei catalizzatori utilizzati negli ultimi letti e di passare da concentrazioni di SO_2 da 2-5% a 12%. Il catalizzatore è un piro-solfato di vanadile e di metalli alcalini (Na, K e Cs) che, allo stato fuso, impregnano i pori del supporto a base di silice (kieselguhr la scelta migliore). In particolare le specie individuate allo stato fuso sono $(\text{VO})_2\text{O}(\text{SO}_4)_4^-$ e $\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2^{3-}$ [8-9]. Alcune composizioni del catalizzatore sono le seguenti: $\text{K/Na/V}=3/0,8/1$, oppure $\text{K/Cs/Na/V}=3/1/0,25/1$ con 6,5% in peso di V_2O_5 ed il suo contenuto va dal 5 al 9%. I processi operano con rapporto O_2/SO_2 vicino all'unità, quindi doppio dello stechiometrico, per spingere la conversione, invece non operano sotto pressione (esiste solo un impianto al mondo), che aiuterebbe ancora di più a spostare l'equilibrio verso la SO_3 , solo per motivi economici. I processi operano, comunque, con una pressione di 1,3-1,7 bar per facilitare la movimentazione dei gas attraverso i letti catalitici. Il meccanismo di ossidazione è di tipo redox



dove il V(V) interagisce prima con la SO_2 ossidandola e riducendosi a V(IV) che successivamente viene riossidato dall'ossigeno molecolare, ripristinando così la specie attiva. Il catalizzatore si disattiva con il tempo per le perdite di vanadio, per avvelenamento da parte di impurezze presenti nei reagenti, per degradazione del supporto e sua sinterizzazione, nel caso che il catalizzatore rimanga troppo tempo sopra i 540 °C o superiori i 650 °C anche per poco tempo.

Le tecnologie più avanzate

Attualmente ci sono due processi [10-15]: quello ad uno stadio di adsorbimento di SO_3 , collocato in coda a quattro letti catalitici adiabatici (Fig. 1) in serie con raffreddamenti intermedi e quello a due stadi, con un assorbimento intermedio della SO_3 dopo il terzo letto catalitico, seguito da un quarto letto ed un successivo secondo assorbimento (Fig. 2). Il processo ad uno stadio arriva a conversioni del 98,5%, mentre quello ad due stadi al 99,8%, perché l'eliminazione di SO_3 permette di spostare l'equilibrio. Il passaggio dai processi ad uno stadio a quelli a due stadi è stato motivato dalla necessità di abbattere le emissioni di SO_2 , ma ha permesso di aumentare la produzione aumentando la conversione e ha consentito di utilizzare maggiori concentrazioni di SO_2 in entrata. Ci sono anche alcuni processi che hanno 5 letti catalitici o 3+2 (con doppio assorbimento) che arrivano a conversione del 99,92%, che potrebbero essere la tecnologia del futuro, se occorrerà ridurre ancora di più le emissioni di SO_2 . I più significativi cambiamenti del catalizzatore sono avvenuti sulla sua forma (Fig. 3), si è passati, infatti, dal pellet ai catalizzatori ad anello (tipo Raschig) e successivamente a quelli a forma di stella. Questi cambiamenti sono stati motivati dalla necessità di diminuire le





Fig. 4 - Catalizzatori di dimensioni diverse

perdite di carico attraverso i letti catalitici, strategia necessaria per aumentare le dimensioni degli impianti e per aumentare l'efficienza energetica ed anche, per aumentare l'accessibilità alla area superficiale interna ed aumentare la quantità di catalizzatore per unità di volume. I catalizzatori a forma di stella sono oramai presenti in tutti gli impianti di grandi dimensioni, mentre negli impianti di piccole dimensioni sono ancora utilizzati i pellet e gli anelli. Sono stati messi a punto anche catalizzatori con diverse dimensioni da 25 mm a 6 mm (Fig. 4), l'abbassamento porta ad un aumento dell'attività, mentre quelli con grandi dimensioni si disattivano meno in presenza di polveri nei gas, soprattutto quelli collocati nel primo letto catalitico. Sono stati messi a punto catalizzatori che presentano Cs come promotore, che consente di operare a più bassa temperatura in quanto abbassa la temperatura di fusione del pirosofato di vanadio (Fig. 5) ed anche con maggiore contenuto di vanadio, da 4-7% si è passati a 7-9%. I catalizzatori proposti dalla tre maggiori aziende, Topsoe, Basf e Mecs (Dupont), sono molti simili fra loro. Nei due tipi di processo esistenti, prima descritti, nei quattro letti catalitici si possono utilizzare catalizzatori diversi, soprattutto se gli impianti sono di grosse dimensioni e la concentrazione di SO_2 è $>10\%$. Nel primo letto è possibile avere tre strati di catalizzatore diversi: un primo strato di circa 100 mm con catalizzatore di grosse dimensioni da 25 mm che adsorbe le polveri senza creare forti cadute di pressione, un secondo strato di catalizzatore, per esempio da 12 mm, che contiene Cs come promotore, che consente di far partire la reazione a 400°C e non a 430°C , come con i catalizzatori che hanno solo K come promotore, e questo evita di superare i 630°C nel letto che porterebbe a disattivare il catalizzatore (Fig. 5). Un secondo letto catalitico contiene un catalizzatore a base di solo K come promotore di dimensione sui 12 mm. Dopo questi due primi letti si raggiunge una conversione del 90% e per questo sul terzo letto catalitico si utilizza un catalizzatore che deve essere molto più attivo: questo si realizza aumentando il contenuto di vanadio al 7-9%, mentre nei primi due letti era del 5-7%, dato che ci si trova molto vicino all'equilibrio e la velocità di reazione con questi catalizzatori sarebbe troppo bassa. Il quarto letto catalitico contiene un catalizzatore che ha Cs come promo-

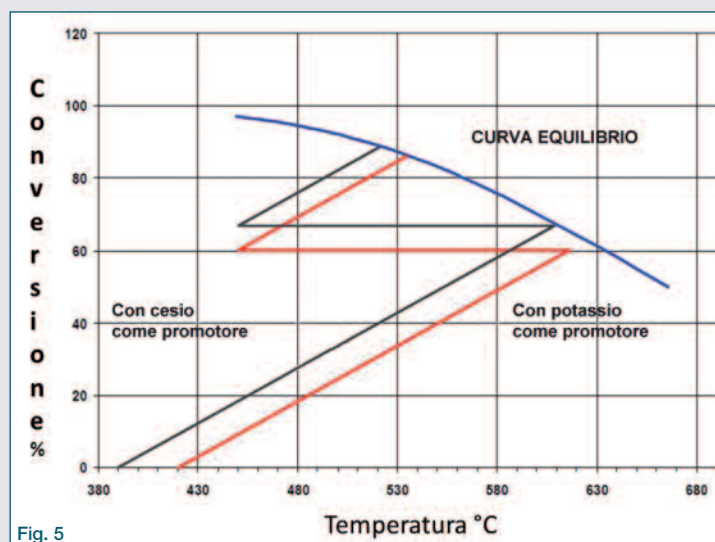


Fig. 5

tore che opera a più bassa temperatura, questo per spostare l'equilibrio a più alti valori di conversione e diminuire le emissioni di SO_2 . La differenza fra i processi ad uno stadio e a due stadi di assorbimento è che nei primi nel quarto stadio si preferisce operare con catalizzatori di maggiori dimensioni, nei secondi con catalizzatori di dimensioni minori <9 mm per aumentare di più l'attività catalitica, dato che ci trova a più basse concentrazioni di SO_2 .

Bibliografia

- [1] H. Muller, Kirk Ohtmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1997, **23**, 363.
- [2] www.sulphuric-acid.com/
- [3] http://193.219.133.6/aaa/Tipk/tipk/4_kiti%20GPGB/54.pdf
- [4] www.efma.org/documents/file/bat/BAT%20Production%20of%20Sulphuric%20Acid.pdf
- [5] www.cpcb.nic.in/newitems/26.pdf
- [6] www.federchimica.it/Libraries/Scenari_e_tendenze_2/Panel_Congiunturale_Federchimica.sflb.ashx
- [7] www.aiche-cf.org/Clearwater/2008/Paper2/8.2.7.pdf
- [8] I. Giakoumelou et al., *Catalysis Letters*, 2002, **78**(1,4), 209.
- [9] I. Giakoumelou et al., *Journal of Catalysis*, 2004, **225**(2), 337.
- [10] www.afa.com.eg/Uploads/teconf20_papers/5_02_%20Niels%20KRISTENSEN_%20Haldor%20Topsoe_%20Denmark.pdf
- [11] www.symphos.com/pres/Thomas%20pres07.pdf
- [12] www.dsdchemtech.com/download/6Katalysatoren/Cesium%20brochure.pdf
- [13] www.mecsglobal.com/AIChE%202011%20-%20GEAR%20Catalyst.pdf
- [14] www.saimm.co.za/Conferences/Sulphur2009/117-124_Winkler.pdf
- [15] www.topsoe.com/research/Researching_business_areas/Sulphuric_acid/Sulphuric_acid_cat.aspx