



Ferruccio Trifirò

IL TRENO DI SINTESI DEI FERTILIZZANTI AZOTATI: LE REAZIONI PIÙ IMPORTANTI PER L'UMANITÀ

Le reazioni che portano alla formazione di fertilizzanti azotati sono considerate le più importanti per l'umanità per i prossimi anni. Queste reazioni, nonostante abbiano più di cento anni, sono soggette ad innovazioni continue sotto la spinta delle grandi dimensioni degli impianti, praticamente i più grandi nell'industria chimica, delle recenti legislazioni ambientali e dall'esigenza di una lunga vita dei catalizzatori per evitare fermate, che costituirebbero una forte penalizzazione economica.

L'aumento previsto della popolazione mondiale nei prossimi anni, il maggiore consumo di carne e l'utilizzo del terreno per produrre carburanti rinnovabili fanno diventare le reazioni coinvolte nella produzione di fertilizzanti azotati le reazioni più importanti dell'umanità. La produzione di fertilizzanti azotati parte nella maggioranza dei casi dalla trasformazione del gas naturale a gas di sintesi, dalla successiva trasformazione a idrogeno per arrivare alla sintesi dell'ammoniaca e alla sua ossidazione successiva ad acido nitrico. I fertilizzanti azotati sono a base di ammoniaca, che può essere usata direttamente o trasformata in granuli di urea, o in soluzioni di urea con ammonio nitrato o con ammonio solfato, o in ammonio nitrato, o in fosfati ammoniacali [1-3]. Attualmente il 66% della produzione di gas di sintesi va in ammoniaca, di questa l'80% viene trasformato in fertilizzanti, così come l'80% della produzione di acido nitrico. Il prossimo settembre ricorrono i cento anni della messa in marcia del primo impianto di sintesi di ammoniaca in Germania e quindi dell'inizio del treno di produzione dei fertilizzanti azotati. Nonostante l'anzianità dei processi coinvolti, numerose innovazioni sono avvenute proprio in questi ultimi vent'anni. Le forze trainanti dell'innovazione sono state le elevate dimensioni degli impianti, la necessità di rispettare le nuove legislazioni ambientali sempre più stringenti e l'esigenza di aumentare la sicurezza degli impianti. L'elevata capacità degli impianti, che va da 1.000 a 5.000 t/d, spinge ad abbassare fortemente i consumi energetici e le emissioni inquinanti, a ridurre i tempi di fermata degli impianti durante le manutenzioni ed ad allungare la vita dei catalizzatori e quella degli impianti stessi (la perdita di solo qualche giorno di produzione corrisponde ad una forte riduzione dei guadagni) e a realizzare *revamping* degli impianti esistenti per aumentarne la capacità a basso costo,

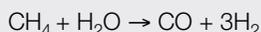
senza consistenti modifiche. Le reazioni coinvolte, nel treno di sintesi più utilizzato nell'ottenimento di ammoniaca da gas naturale, sono molteplici e sono le seguenti: desolforazione, prereforming, reforming primario, reforming secondario, water gas shift ad alta temperatura e a bassa temperatura, assorbimento di CO₂, metanazione, sintesi di ammoniaca e recupero di idrogeno dallo spurgo nella linea del riciclo di quest'ultimo impianto [4].

Gli stadi più coinvolti nell'innovazione, dei quali si parlerà in questa nota, sono il reforming primario, la water gas shift, la sintesi di ammoniaca e l'ossidazione di ammoniaca ad acido nitrico. Molte delle innovazioni sfuggono alla letteratura scientifica ed alla ricerca accademica perché sono mosse da problemi che è possibile evidenziare solo in ambito industriale e per questo le informazioni più rilevanti si trovano nei siti web delle aziende, nelle loro brochure o sono presentate in congressi specifici, come quello del recente "Nitrogen & Syngas 2013", dal quale sono stati presi i dati riportati in questa nota [5-7], che sono frequentati praticamente solo da ricercatori industriali.



Reforming primario

Il reforming primario è rappresentato dalla reazione



ed è l'impianto più grande e quello che incide maggiormente nei costi del treno di sintesi di idrogeno. I problemi di questa reazione sono la disattivazione del catalizzatore causata dalla formazione di carbone dovuta alla presenza di un difetto di vapore lungo il reattore, di una più elevata temperatura, dalla presenza di idrocarburi pesanti e dall'avvelenamento da parte dello zolfo. Quindi, l'obiettivo della ricerca in questi ultimi anni è stato cercare di aumentare la vita del catalizzatore, ma anche aumentare la resistenza alla corrosione dei tubi del reattore. Il reforming primario viene condotto fra 450-900 °C, fra 20-40 bar ed il catalizzatore ottimale a forma di "quadrolube" è a base di nichel supportato su diversi supporti (allumina o calcio alluminato o magnesio alluminato), drogato da potassio per facilitare l'eliminazione del carbonio per sua gassificazione [8].

Water gas shift ad alta temperatura

Questa reazione (HTWGS), rappresentata dalla reazione

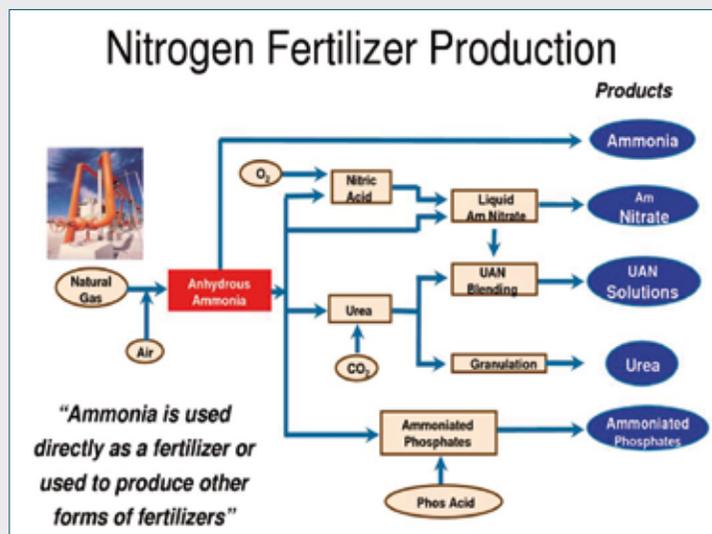


è stata scoperta nel 1888 da Mond e Lange e il processo viene condotto in due stadi ad alta ed a bassa temperatura per motivi termodinamici, dato che la reazione è favorita a bassa temperatura. In particolare la water gas shift ad alta temperatura (HTWGS) ha l'obiettivo di abbassare la concentrazione di CO dal 10-15% al 3-4% ad una temperatura di 310-450 °C.

Il catalizzatore tradizionale è a base di Fe_3O_4 drogato da Cr_2O_3 che ne stabilizza l'area superficiale. Gli unici problemi di questa reazione sono state le elevate perdite di carico nel reattore, risolte utilizzando pellet di catalizzatore di dimensione di 9 e 5 mm, e la possibilità che si formino paraffine come sottoprodotti minimizzate con la presenza del 2% di CuO come drogante [9].

Water gas shift a bassa temperatura

Questa reazione (LTWGS) è stata fino a pochi anni fa una delle reazioni più problematiche nel treno delle reazioni di produzioni di fertilizzanti azotati per la bassa vita del catalizzatore e per le recenti leggi ambientali che imponevano la forte riduzione delle emissioni di sostanze organiche volatili sottoprodotte della reazione principale (metanolo ed ammoniaca). L'obiettivo della reazione LTWGS è di ridurre la quantità di CO da 3-4% a 0,2-0,4%; la reazione è favorita a bassa temperatura ed alta concentrazione di vapore e per questo si opera fra 190-220 °C. Ridurre le quantità di CO all'uscita è necessario per diminuire la quantità di idrogeno utilizzata nella successiva reazione di metanazione e la quantità di spurgo di metano nel riciclo del gas nel reattore di sintesi di ammoniaca, quindi la reazione ha una grossa ricaduta economica sul



treno di reazioni. I sottoprodotti della reazione sono il metanolo e l'ammoniaca, che forma con il metanolo metilammina che vanno all'aria dopo l'abbattimento di CO_2 .

L'azienda Johnson Matthey ha messo a punto il catalizzatore Katalco 83-3x a base di CuO e ZnO supportato su allumina e promosso con metalli alcalini come Cs o K che diminuiscono la sintesi di metanolo del 80%. Il catalizzatore ha una composizione di 32-33% CuO, 34-53% ZnO, 15-33% Al_2O_3 .

La presenza di metalli alcalini aumenta anche la vita del catalizzatore da 3 a 7 anni perché questi bloccano le impurezze di S e Cl, che altrimenti reagirebbero con il rame il componente attivo del catalizzatore [10].

Sintesi di ammoniaca

I catalizzatori utilizzati per la sintesi di ammoniaca sono il ferro, ottenuto dalla magnetite o dalla wustite ed il rutenio. Il catalizzatore più utilizzato si ottiene per riduzione delle magnetite Fe_3O_4 (con struttura spinello) drogata con diversi elementi, come K, Al e Ca.

È stata proposta dall'azienda svizzera Clariant come materiale di partenza la wustite che è Fe_{1-x}O (con x da 0,3 a 0,15) che riduce a ferro la specie attiva usando gli stessi promotori della magnetite. I vantaggi della wustite sono la più veloce riduzione, il ferro formato ha una maggiore area superficiale (migliore struttura porosa), una più elevata resistenza termica ed una più elevata attività. Invece, secondo l'inglese Johnson Matthey il catalizzatore preparato dalla wustite perde la sua attività velocemente [11].

Sintesi di acido nitrico

La sintesi di acido nitrico consiste nei seguenti tre stadi:

- 1) ossidazione catalitica ad alta temperatura
 $2\text{NH}_3 + 5/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) ossidazione a bassa temperatura di NO
 $\text{NO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
- 3) assorbimento di NO_2
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$



Le unicità della produzione di acido nitrico nel campo della chimica industriale sono le seguenti: 1) è stato il primo processo catalitico eterogeneo; 2) è il processo che opera con il più basso tempo di contatto (10^{-3} - 10^{-4} s); 3) è tra i pochi processi chimici che operano ad alta temperatura (>800 °C); 4) è l'attività umana che emette le maggiori quantità di N_2O (non sono ancora normate) ed emetteva nel passato elevate quantità di NOx che sono state già ridotte.

I fattori che hanno determinato le maggiori innovazioni in questi ultimi anni sono state la necessità di abbassare il costo del catalizzatore, che si perdeva a causa della sua volatilizzazione e che contribuisce per un terzo al prezzo dell'acido nitrico, gli aspetti ambientali (emissioni di N_2O gas ad effetto serra, NOx gas responsabili di piogge acide e di formazione di O_3) e le elevate dimensioni degli impianti.

Le elevate dimensioni degli impianti, che sono aumentate da 150 a 1500 t/d, hanno reso i due problemi precedenti molto penalizzanti.

Gli impianti attuali si differenziano fra loro per le condizioni operative utilizzate, ossia le pressioni del reattore e dell'assorbitore (da 1-13 bar), il tempo di contatto (10^{-3} - 10^{-4} s) e la temperatura (1.073-1.223 K) del reattore catalitico.

La conversione dell'ammoniaca è sempre del 100%, mentre la selettività in NO va dal 92 al 98%, con formazione di N_2O e N_2 come sottoprodotti.

Nel 1838 C. Kuhlmann scoprì l'ossidazione di NH_3 a NO con spugna di Pt a 300 °C, che a quel tempo non era ancora chiamato catalizzatore; successivamente questi studi furono ripresi ed ottimizzati da Ostwald (premio Nobel per la Chimica nel 1909), che migliorò il processo nel 1902, data del deposito del primo brevetto, dove venne rivendicata l'ossidazione dell'ammoniaca con eccesso di aria e con fili di Pt ad alta temperatura (800 °C), come catalizzatore. Ostwald insieme a Uhde (il creatore dell'attuale società Uhde) realizzò il primo pilota nel 1906, mentre l'utilizzo di reti di Pt è stato menzionato in un brevetto di Kaiser nel 1909.

Il catalizzatore attuale a base di Pt-Rh (da 2-25% di Rh) è stato introdotto nel 1928 dalla Dupont per aumentare la stabilità del Pt, operare a più alta temperatura ed aumentare anche l'efficienza.

Nel 1960 è stato inserito a valle del reattore il Pd per bloccare il Pt e il Rh volatilizzati dal reattore.

Dal 1970 si è cominciato ad abbattere le emissioni di NOx a valle della produzione di acido nitrico, migliorando l'efficienza dell'assorbimento ed introducendo catalizzatori di riduzione di NOx presente nel gas di scarico ($2NO + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$) e questo è praticamente il solo aspetto che non coinvolge il catalizzatore nella storia dell'acido nitrico.

Dal 1993 sono stati introdotti tessuti di fili di Pt da parte dell'Heraeus, non più reti come era in precedenza. L'utilizzo di tessuti di fili di platino rispetto alle reti presenta i seguenti diversi vantaggi: diminuzione della quantità di Pt e Rh utilizzate, una più elevata resistenza, minori perdite di carico, maggiore area superficiale, minore ossidabilità del Rh e quindi minore sublimazione, più elevate conversione e selettività ed una maggiore lunga vita. È quindi possibile evidenziare che la storia dello sviluppo del processo fin dall'inizio è incentrata praticamente sulle modifiche delle proprietà fisiche del platino, il catalizzatore utilizzato ancora ai nostri giorni.

L'abbattimento di N_2O (gas serra 310 volte più potente della CO_2) è stato realizzato dalle diverse aziende con tre metodi alternativi:

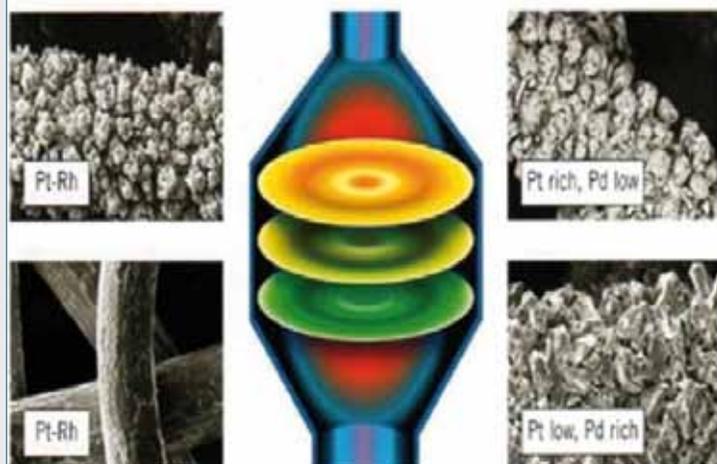
- 1) primario, ossia modificando il catalizzatore di ossidazione dell'ammoniaca, diminuendone la formazione;
- 2) secondario, introducendo un catalizzatore di decomposizione selettivo di N_2O subito dopo il primo catalizzatore ad alta temperatura;
- 3) terziario, introducendo un catalizzatore di riduzione di N_2O sul gas di scarico a valle della produzione di acido nitrico.

Le più recenti innovazioni delle aziende, di seguito riportate, sono state la diminuzione delle quantità di Pt utilizzate e la riduzione delle emissioni di N_2O .

Heraeus, azienda tedesca con sede ad Hanau, produce catalizzatori per ossidazione dell'ammoniaca dal 1916 e ha introdotto in questi ultimi anni innovazioni nella zona di reazione e nell'abbattimento di N_2O . Heraeus [13] ha messo a punto il nuovo sistema catalitico FTC



FTC System Heraeus



(Functional Total Control) che utilizza il 40% in meno di Pt, riduce del 35% i costi di produzione dell'acido nitrico ed è costituito da tre strati diversi di catalizzatore. Nel primo strato, costituito da Pt/Rh, viene convertita la maggiore parte dell'ammoniaca; nel secondo, che contiene Pt e piccole quantità di Pd, viene ancora spinta la conversione dell'ammoniaca e vengono bloccati il Pt ed l'Rh che evaporano dalla prima zona; nel terzo strato, costituito da Pd e piccole quantità di Pt, vengono eliminate le ultime tracce dell'ammoniaca, viene adsorbito il Pt e l'Rh sublimato dalle prime zone (il terzo stadio può essere anche a base di Pd-Ni).

Con il catalizzatore FTC si ha un'emissione di N_2O di 1.500-2.100 ppm, invece con il sistema FTC plus, messo a punto recentemente con leghe di metalli preziosi diverse si è raggiunta un'emissione di N_2O di 700-1.600 ppm (riduzione del 30%) e con il sistema FTC HR, ancora più recente, si sono ridotte le emissioni a 400-700 ppm. Nei sistemi FTC plus e FTC HR sono realizzate due riduzioni primarie delle emissioni di N_2O , diminuendone la formazione nel reattore.

Heraeus ha messo a punto anche dei catalizzatori secondari, introdotti subito sotto le reti di platino, a base di anelli raschig con supporto di α -alluminio ossido e di leghe di metalli preziosi (Pt, Rh, Pd) o Fe_2O_3 .

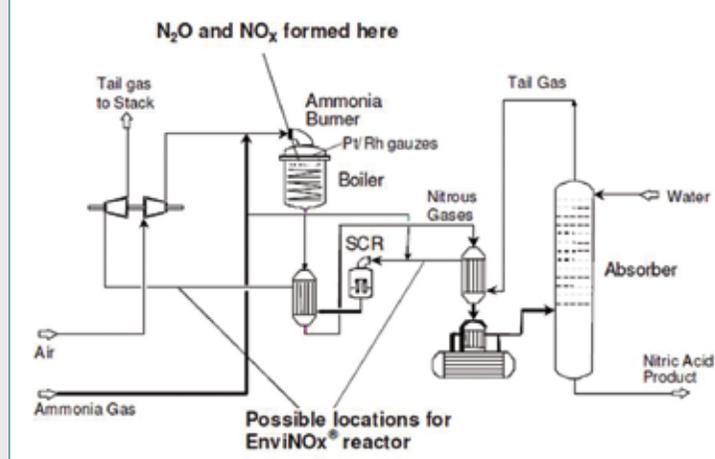
Con l'introduzione del catalizzatore secondario, le emissioni di N_2O possono essere ridotte a 30-60 ppm, ossia del 90%.

Anche Johnson Matthey ha messo a punto sistemi di abbattimento secondario di N_2O [14].

La tedesca Uhde, con sede a Dortmund, è stata la prima al mondo a realizzare impianti di HNO_3 , ha messo a punto dei catalizzatori di abbattimento terziario contemporaneo di N_2O ed NO_x , nei gas all'uscita della colonna di assorbimento che produce HNO_3 [15]. Nel primo strato catalitico è inserito un catalizzatore a base di Fe zeolite che a 425-500 °C decompone N_2O ($N_2O \rightarrow N_2 + 1/2O_2$) con efficienza del 98%. La presenza di NO_x è importante perché facilita la decomposizione del N_2O . Nel secondo stadio è presente un catalizzatore a base di $TiO_2-V_2O_5$, che riduce NO_x ad azoto ($2NO + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$).

La seconda soluzione è efficace quando la temperatura è più bassa, fra 325-450 °C: viene prima ridotto NO, sempre con catalizzatore a base di $TiO_2-V_2O_5$, e dopo viene ridotto N_2O come CH_4 , sempre con catalizzatori a base di ferro zeoliti. In questo caso per ridurre N_2O a bassa temperatura è necessario eliminare prima NO_x .

Posizione dei cat. EnviNOx della Uhde



Bibliografia

- [1] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(10), 104.
- [2] L. Forni, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(8), 108.
- [3] U. Zardi, F. Zardi, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(8), 113.
- [4] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2008, **90**(8), 104.
- [5] S. Singh, A. Nahar (from KBR), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 91.
- [6] M. Anderson, S. Osbourne (from Clariant), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 199.
- [7] L. Redaelli (from Casale), preprint Nitrogen+Syngas 2013, 71.
- [8] N.U. Andersen *et al.* (from Topsoe), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 41.

- [9] N. Zecevic *et al.* (from Petrokemiya e Johnson Matthey), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 247.
- [10] M.A. Ahmed (from MPCO), Nitrogen+Syngas 2013, 213.
- [11] www.catalysts.clariant.com/bu/Catalysis/internet.nsf/023cfbb98594ad5bc12564e400555162/17afd1e08b1a0b93c1257ad0002d2c05?OpenDocument
- [12] www.heraeus-catalysts.com/media/webmedia_local/downloads/Heraeus_NitroTechnologies_brochure.pdf
- [13] T. Keller (from Heraeus), Nitrogen+Syngas 2013, 131.
- [14] W. Buennagel (from Johnson Matthey), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 125.
- [15] K. Ruthard (from Uhde), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 297.