

## IL CONTRIBUTO DELLA CHIMICA CONTRO LA FAME NEL MONDO Innovazioni nel gas di sintesi e nei fertilizzanti azotati\*

Ferruccio Trifirò

Sono riportate le ultime innovazioni nel settore della produzione di gas di sintesi e di fertilizzanti azotati. L'innovazione è spinta dalla dimensione gigante degli impianti e dalla necessità di abbassare il costo dei fertilizzanti per soddisfare i problemi della fame del mondo. La ricerca è indirizzata ad allungare la vita degli impianti, accelerare la loro messa in marcia, diminuire le loro fermate per manutenzione, aumentare la produttività, diminuire i costi energetici, le emissioni inquinanti ed aumentare la sicurezza.



È previsto che la popolazione mondiale arriverà ai 9 miliardi nel 2050 e per questo occorreranno sempre maggiori quantità di fertilizzanti azotati, con l'impiego di 1 kg dei quali si producono 12 kg di cereali o di altri vegetali.

La sintesi dei fertilizzanti azotati parte dalla produzione del gas di sintesi  $\text{CO} + \text{H}_2$  che proviene per l'80% da metano<sup>1</sup>. Il gas di sintesi è l'intermedio per produrre ammoniaca, il reagente per la sintesi di paraffine con la reazione di Fischer-Tropsch, e metanolo, utilizzato, per ora, essenzialmente nella sintesi di intermedi, ma si prevede che lo sarà nel futuro anche per la produzione di olefine leggere, in alternativa allo steam cracking di frazioni di petrolio e come combustibile.

La sintesi di ammoniaca a partire da metano coinvolge più reazioni catalitiche (Fig. 1), necessarie per la produzione prima del gas di sintesi, poi dell'idrogeno e infine per la sua purificazione.

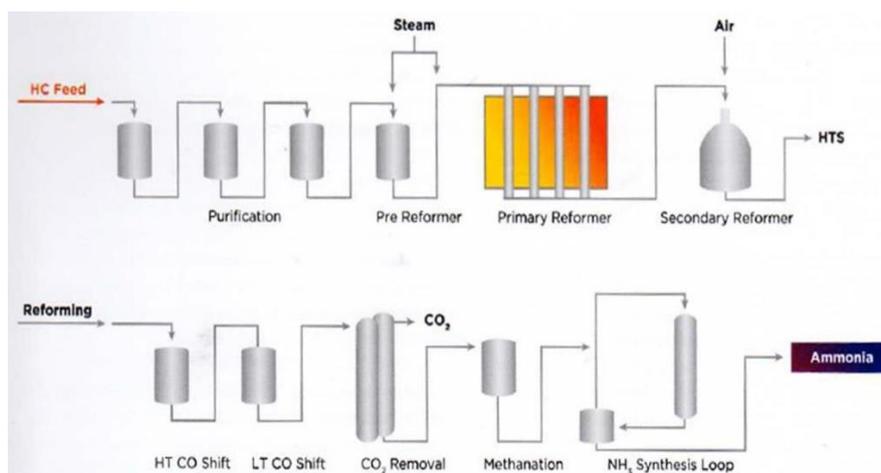


Fig. 1 - Treno di sintesi dell'ammoniaca

Il problema nella produzione dei fertilizzanti azotati e del metanolo è la dimensione degli impianti, che sono oramai giganti. In impianti di grandi dimensioni (>2.500 t/d) diventano importanti la vita

\* Tutte le informazioni riportate in questo articolo sono state tratte dagli atti del Convegno "Nitrogen+Syngas 2014", svoltosi dal 24 al 27 febbraio a Parigi. Molte delle informazioni sono anche reperibili nei siti web delle singole aziende.

di un catalizzatore e dell'impianto, la riduzione del tempo di messa in marcia, la riduzione delle fermate per manutenzioni, la riduzione dei costi energetici e delle emissioni inquinanti, la necessità di ridurre le dimensioni delle apparecchiature, l'utilizzo di materiali per le apparecchiature che resistano agli choc termici e alla corrosione e l'aumento della sicurezza per evitare reazioni esplosive, di runaway e di emissione di sostanze tossiche. Oltre l'incremento della resa e della selettività e poter lavorare a più bassa temperatura e pressione, proprietà studiate anche a livello accademico, le caratteristiche di un catalizzatore industriale che devono essere ottimizzate sono stabilità termica, forma e dimensione, resistenza meccanica, porosità ottimale e cambiamento di proprietà durante l'attivazione e la vita.

### Innovazioni nella sintesi dell'ammoniaca

L'ammoniaca è utilizzata per produrre plastiche e fibre e l'83% viene trasformato in fertilizzanti azotati (urea, nitrato di ammonio ed altri). È sempre presente l'esigenza di massimizzare la produzione e l'efficienza energetica date le grandi dimensioni degli impianti attuali, che hanno raggiunto le 3.500 t/d. Ci sono 550 impianti di ammoniaca al mondo e 500 impianti di urea, il suo prodotto principale. Le innovazioni riguardanti la sintesi di ammoniaca sono sul catalizzatore, sul miglioramento del treno di reazioni che porta alla miscela di sintesi ( $N_2+H_2$ ) a partire dal gas naturale e sul cambiamento del precedente treno di sintesi per l'uso di differenti materie prime.

### Innovazione della Topsoe

La Topsoe dal 1947 offre sul mercato il catalizzatore KM1, quello che ha avuto maggiore successo nel mondo: infatti è utilizzato nella produzione del 50% di ammoniaca in 248 impianti e in questo lasso di tempo ci sono state 1.200 ricariche di reattori. La Topsoe nel 1966 ha messo in commercio il reattore radiale che non solo ha abbassato la perdita di carico lungo il letto catalitico, ma ha permesso di operare con catalizzatori di dimensioni più piccole, consentendo così di aumentare la produzione di ammoniaca e di diminuire il volume di catalizzatore, proprietà essenziali per la realizzazione di reattori giganti. La vita del catalizzatore KM1 è maggiore di 10 anni (è arrivata anche a vent'anni) e possiede un'elevatissima resistenza all'avvelenamento.

È stato proposto recentemente il nuovo catalizzatore KM111<sup>2</sup>, preparato sempre a partire da magnetite, come il KM1, ma con un nuovo metodo, produce più ammoniaca, consuma meno energia, è più stabile ed è più attivo perché permette di lavorare a più bassa temperatura, dove la conversione all'equilibrio è maggiore, ed a più alta concentrazione di ammoniaca. I nuovi reattori hanno uno primo strato di KM1 ed un secondo e terzo strato di KM111 (Fig. 2).

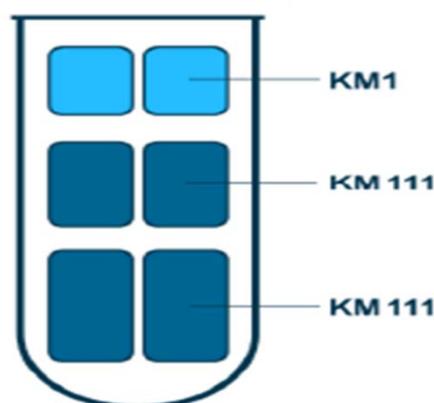


Fig. 2 - Reattore di sintesi di ammoniaca della Topsoe

Un reattore di questo tipo può produrre 15.000 t di ammoniaca in più all'anno, consentire una diminuzione dei costi energetici a seguito di un minor pressione (di 2 bar), permettere una diminuzione dei tempi di riduzione da magnetite ad alfa ferro, la specie attiva, riduzione che parte a più bassa temperatura, senza distruggere la struttura porosa, e favorire un abbassamento di 10 ore della messa in marcia del catalizzatore rispetto a KM1, determinando quindi una partenza più veloce, oltre che un'eccezionale stabilità.

In conclusione l'introduzione di KM111 nella parte inferiore del reattore consente una maggior vita, con minore tempo di fermata del reattore, un decremento del volume del catalizzatore e quindi permette di ridurre la dimensione del reattore, fattore importante nel caso di messa a punto di nuovi reattori.

### Innovazione della Clariant

Clariant<sup>3</sup> ha messo a punto il catalizzatore AMOMAX-10 a base di wüstite, ossido di ferro non stechiometrico ( $Fe_{1-x}O$ ), che presenta il 20% in più di attività rispetto al catalizzatore tradizionale, preparato da magnetite ( $Fe_3O_4$ ), con una resa dell'1-3% in più di  $NH_3$ , e lavora a 10 bar in meno rispetto al catalizzatore tradizionale. Dopo riduzione la sua struttura cristallina cubica offre una più elevata area superficiale ed è possibile aggiungere dal 5 al 7% in peso di promotori fisici e chimici. Questi promotori si distribuiscono in maniera più uniforme che nella magnetite e per attivare il catalizzatore occorre un giorno in meno rispetto a quanto richiesto dal catalizzatore tradizionale. Il catalizzatore prodotto da wüstite è meno avvelenabile, produce la stessa quantità di ammoniaca a più bassa temperatura e pressione e ci sono già 70 impianti che utilizzano questo catalizzatore, più attivo di un catalizzatore tradizionale a base di magnetite (Fig. 3) e permette la costruzione di reattori più piccoli.

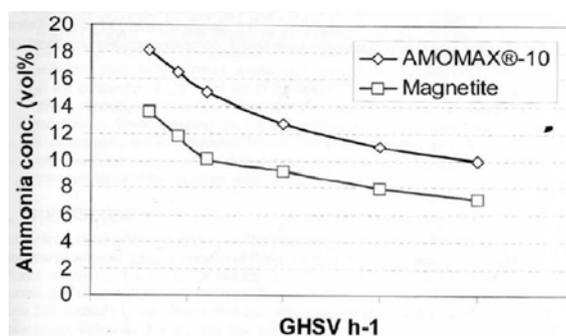


Fig. 3 - Confronto fra wüstite e magnetite

### Innovazioni della Kinetic Process Improvements Inc.

Attualmente negli impianti di produzione di ammoniaca l'80% dell'idrogeno proviene dal reforming del metano, ma in futuro si prevede che sarà disponibile una grande quantità di idrogeno proveniente dalla deidrogenazione e dallo steam cracking dell'etano o del propano presenti nel gas naturale. Kinetic Process Imp.<sup>4</sup> ha iniziato a studiare l'utilizzo di questo idrogeno per realizzare processi più semplici per ottenere ammoniaca rispetto all'utilizzo del gas naturale. È possibile, infatti, a seconda della purezza dell'idrogeno, mescolarlo semplicemente con azoto o lavarlo con azoto liquido per togliere alcune impurezze e quindi anche inserire azoto o introdurre solo un reforming secondario con aria per immettere azoto e trasformare le impurezze di paraffine presenti nell'idrogeno.

### Innovazioni della Casale

L'Ammonia Casale ha depositato diversi brevetti sul revamping di impianti di produzione di ammoniaca<sup>5</sup>. Per revamping s'intende l'ottimizzazione di un impianto esistente aumentandone

l'efficienza energetica, la quantità di ammoniaca prodotta e diminuendone l'impatto ambientale, modificando le apparecchiature esistenti. Nelle Tab. 1 e 2 sono riportati due casi di revamping realizzati da Casale.

Tab. 1 - Revamping di un impianto di NH<sub>3</sub>

|                | Produzione NH <sub>3</sub><br>(t/d) | Conc. NH <sub>3</sub><br>(%ml) | Pressione<br>(kg/cm <sup>2</sup> g) |
|----------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| prerevamping   | 1.308                               | 14,40                          | 282                                 |
| dopo revamping | 1.381                               | 18,30                          | 241                                 |

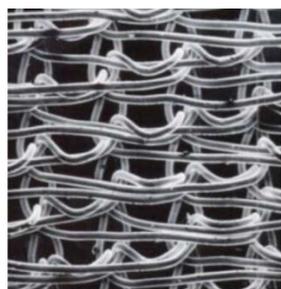
Tab. 2 - Revamping di un impianto di NH<sub>3</sub>

|                | Prod. NH <sub>3</sub><br>(t/d) | Energia<br>(Gcal/t) |
|----------------|--------------------------------|---------------------|
| prerevamping   | 1.650                          | 9,12                |
| dopo revamping | 1.980                          | 8,08                |

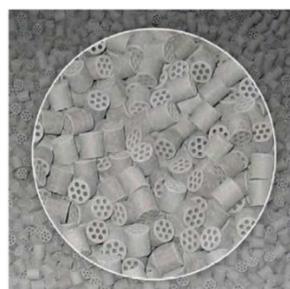
Alcuni esempi di interventi di revamping sono: la realizzazione di un reforming secondario con ossigeno invece che con aria ed aggiunta successiva di azoto liquido per effettuare un lavaggio del gas, per togliere le impurezze ed introdurre l'azoto necessario alla sintesi; l'attuazione di uno steam reforming con meno acqua; la trasformazione di un impianto di water gas shift ad alta temperatura in uno a media temperatura; la modifica dei tubi presenti nel reforming con altri con spessore più piccolo con leghe di più alto livello; lo spostamento di alcune attività del reforming primario al secondario.

### Innovazione nella produzione di acido nitrico

Le innovazioni più recenti nella sintesi di acido nitrico consistono nell'abbassamento della quantità di Pt utilizzato, nella diminuzione della quantità di Pt sublimata che esce dal reattore e nella riduzione dell'impatto ambientale dovuto alle emissioni di NO e N<sub>2</sub>O. Il catalizzatore più recente sviluppato dalla Johnson Matthey è Eco-Cat Core<sup>6</sup>. Questo catalizzatore è un tessuto di fili di Pt e Pd, contiene una quantità maggiore di palladio che blocca il Pt sublimato nel reattore rendendolo disponibile per continuare la reazione di ossidazione di ammoniaca, ha un ridotto tempo di messa in marcia ed una più alta conversione all'inizio rispetto ai catalizzatori precedenti. Questo catalizzatore va bene per impianti a pressione media ed alta, rispetto ai precedenti, presenta il 35% di riduzione della perdite di metalli, una vita maggiore del 25 e una conversione immutata; la quantità di Pt introdotta può essere ridotta del 25%. A valle del catalizzatore di ossidazione dell'ammoniaca, sempre ad alta temperatura prima del refrigerante, è introdotto un catalizzatore di decomposizione di N<sub>2</sub>O in forma di pellet forati. In Fig. 4 è riportato il catalizzatore di ossidazione dell'ammoniaca in forma di tessuto dei metalli nobili e di quello secondario di decomposizione di N<sub>2</sub>O.



Ossidazione NH<sub>3</sub>



Decomposizione N<sub>2</sub>O

Fig. 4 - Catalizzatori per acido nitrico

### Innovazione nella sintesi di metanolo da CO<sub>2</sub>

La sintesi di metanolo da CO<sub>2</sub> è legata alla possibilità di utilizzare altre fonti per la produzione di idrogeno, come l'elettrolisi dell'acqua e l'impiego di energie rinnovabili (fotovoltaico, vento); inoltre consente di evitare le emissioni di CO<sub>2</sub> nell'atmosfera da impianti di combustione. In una miscela di gas di sintesi (CO+H<sub>2</sub>), in presenza di catalizzatori a base di CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la CO<sub>2</sub> può essere presente solo con concentrazione <5% senza creare problemi; più elevate concentrazioni, portano alla formazione di metano come sottoprodotto e di acqua come coprodotto, che provoca la sinterizzazione del catalizzatore. Quindi per ottenere metanolo da CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> occorrono nuovi catalizzatori, in genere a base di CuO-ZnO supportato o drogato con zirconio, o a base di nichel-gallio, oppure occorre trasformare prima CO<sub>2</sub> a CO e dopo utilizzare il catalizzatore tradizionale. L'Alstom dopo avere studiato la separazione della CO<sub>2</sub> ha studiato anche la sua trasformazione diretta a metanolo<sup>7</sup>. In Fig. 5 sono riportati i dati termodinamici delle diverse reazioni coinvolte.

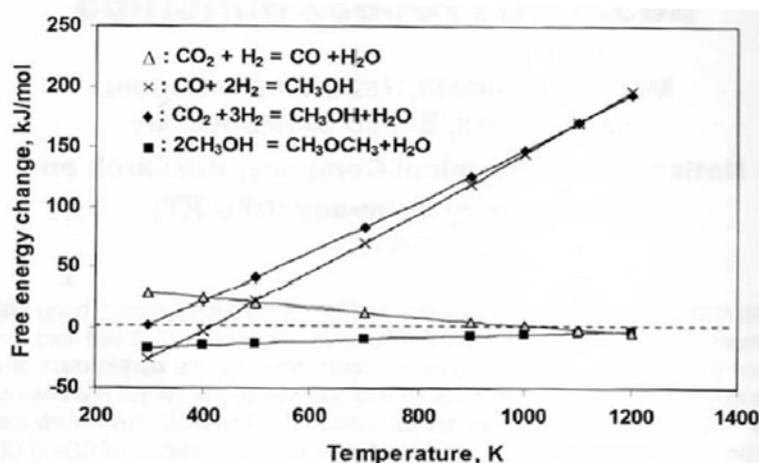
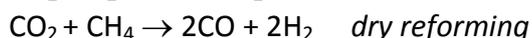


Fig. 5 - Termodinamica della sintesi di metanolo

Dato che i catalizzatori di idrogenazione di CO<sub>2</sub> sono costosi sono state studiate le seguenti due nuove reazioni di trasformazione della CO<sub>2</sub> da parte di NPC-RT e che hanno un nuovo nome poco noto<sup>8</sup>:



La prima reazione è condotta con catalizzatori a base di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu, la seconda reazione con catalizzatori a base di Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni/ SiO<sub>2</sub>.

Il processo studiato dalla NPC-RT avviene in due stadi: nel primo stadio si realizza la prima reazione, il reverse water gas shift a 550 °C e 80 bar, poi si elimina l'acqua formata e la miscela di CO+H<sub>2</sub> così purificata viene inviata ad un reattore tradizionale di sintesi di metanolo. La seconda reazione, dry reforming condotta a 850 °C e 10 bar, al momento è penalizzata da una rapida disattivazione, dovuta alla formazione di coke e necessita di ulteriore ricerca per renderla applicabile industrialmente.

### Sintesi di metanolo da CO+H<sub>2</sub>

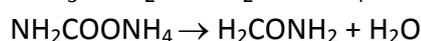
La produzione mondiale attuale di metanolo è di 40 milioni di t/anno ed è utilizzato essenzialmente per produrre intermedi, ma sta svegliando l'interesse nel suo uso per produrre olefine in alternativa allo steam cracking, come combustibile e per trasportare il gas naturale in forma liquida da posti remoti. La Topose<sup>9</sup> ha realizzato impianti di sintesi di metanolo da CO e H<sub>2</sub>

con una capacità fino 5.000 t/d con catalizzatori a base di  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  che hanno selettività del 99,9% con DME e alcoli superiori ed ossigenati come sottoprodotti. I sottoprodotti si formano essenzialmente a causa della presenza di punti caldi nel reattore; per questo il controllo della temperatura è fondamentale per ottenere elevate selettività.

La Topsoe ha messo a punto un reattore tubulare raffreddato con acqua bollente che opera fra 250-260 °C. Il catalizzatore, la cui composizione è  $\text{CuO} > 55\%$ ,  $\text{ZnO}$  21-25%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8-10% con pellet di 6x4 mm, ha una lunga vita, è molto attivo e consente di lavorare a più bassa temperatura, fattore che favorisce la riduzione della formazione di sottoprodotti.

### Sintesi di urea

Saipem e Snamprogetti<sup>10</sup> stanno portando a termine la realizzazione un impianto di urea da 3.850 t/d, il più grande che abbiano mai costruito. La sintesi di urea da  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$  avviene attraverso le due seguenti reazioni:



La sintesi di urea, pur non necessitando di un catalizzatore, è complessa per i seguenti motivi:

- occorre facilitare il trasferimento di massa in fase liquida di  $\text{NH}_3$  e  $\text{CO}_2$ ; le due reazioni sono all'equilibrio e la seconda è lo stadio più lento, quindi, occorre consentire un sufficiente tempo di contatto per favorire la decomposizione del carbammato ed aumentarne la conversione;
- il carbammato è corrosivo occorre utilizzare particolari materiali per il reattore ed ossigeno come anticorrosivo, fattore che crea problemi di sicurezza.

Il processo Snamprogetti lavora con un rapporto  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  di 3,2-3,5 ad una temperatura fra 186-189 °C e pressione di circa 156 bar, consentendo una conversione del 63-65%.

Il nuovo reattore realizzato da Saipem è alto 40 metri ed ha un diametro di due metri e mezzo per avere un sufficiente tempo di contatto per favorire la decomposizione del carbammato. Il reattore (vedi Fig. 6) è costruito in acciaio al carbonio ricoperto internamente da acciaio al Cr/Ni/Mo 25/22/2; inoltre utilizza piccole quantità di ossigeno introdotte con la  $\text{CO}_2$  per rimediare ad eventuali corrosioni. Infine per facilitare i trasferimenti di massa sono stati messi all'interno del reattore speciali piatti forati "Supercups" che hanno aumentato il contatto fra i reagenti e così anche la conversione di urea e quindi l'efficienza e l'affidabilità dell'intero processo.



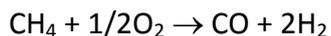
Fig. 6 - Erezione di un reattore di sintesi di urea

### La produzione del gas di sintesi

Nella produzione di gas di sintesi sono coinvolti diversi stadi catalitici e di purificazione del gas ottenuto; saranno di seguito riportate alcune innovazioni recenti.

#### **Autothermal reforming (ATR)**

Haldor Topsoe ha sviluppato, per la produzione di gas di sintesi da metano per impianti con produzione >2.500 t/d, l'Autothermal reforming<sup>9</sup>, che è la tecnologia da preferire rispetto al tradizionale processo a due stadi reforming con vapore e reforming secondario con aria. L'ATR è costituito da un bruciatore del metano (vedi Fig. 7), che opera sui 3.000 °C, dove avviene la reazione:



seguito da uno strato di catalizzatore in un reattore adiabatico con catalizzatore a base di Ni supportato su Mg-Al spinello, che deve avere un'elevata stabilità termica dove avvengono le reazioni endotermiche:

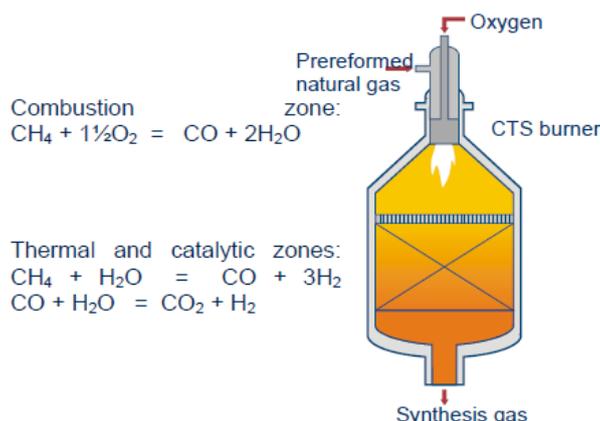
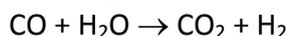
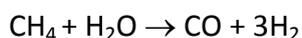


Fig. 8 - Autothermal reforming (ATR)

I vantaggi dell'ATR rispetto al processo in due stadi sono i minori costi di impianto ed energetici, in quanto non si utilizza un reattore tubulare, si utilizza una minore quantità di vapore, quindi si realizzano reattori più piccoli, si ottiene un più alto rapporto CO/CO<sub>2</sub>, 5,4 contro i 3 del processo a due stadi. L'ATR è l'ideale a monte di impianti giganti di ammoniaca, metanolo e di GTL (gas-to-liquid).

#### **Reforming secondario**

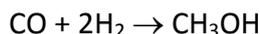
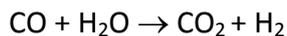
Un'altra innovazione della Clariant<sup>3</sup> è nel catalizzatore di reforming secondario che, operando a più alta temperatura e pressione, è penalizzato dalla sua facile disattivazione e dall'aumento della caduta di pressione lungo il letto dovuto al movimento del catalizzatore che genera polveri, alla rottura delle pareti di refrattario che porta a polveri di idrossido di alluminio e alla sinterizzazione del catalizzatore. La Clariant ha risolto il problema proponendo il catalizzatore Reformax 400GG, che presenta maggiori dimensioni del catalizzatore nel primo strato di reattore (31x18 mm e 50x50 mm), mentre nell'ultimo strato sono rimaste le vecchie dimensioni di 19x16 mm.

### **Innovazione nella reazione di LTWGS**

Nel reattore di water gas shift a bassa temperatura (LTWGS) con catalizzatori a base di CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si forma come sottoprodotto metanolo, che, nel passato, veniva emesso all'aria e non era stato oggetto di molta attenzione. Ora, con la grande dimensione degli impianti e le nuove normative sui VOC, ci sono problemi di emissioni di sostanze organiche tossiche, di eccessivo consumo di idrogeno e di formazione di ammine che creano sgradevoli odori.

La Petrokemia<sup>11</sup> ha portato due esempi di abbattimento delle emissioni modificando il catalizzatore e realizzando abbattimenti a valle.

Le reazioni che avvengono nel reattore di LTWGS sono le seguenti:



Per eliminare la formazione di metanolo è sufficiente drogare il catalizzatore con metalli alcalini ed il Cs è il migliore promotore (Cs>Rb>K>Na=Li). Una seconda via per abbattere il metanolo è eliminarlo prima della fuoriuscita del camino per ossidazione a CO<sub>2</sub> introducendo un catalizzatore a struttura monolitica a base di Pt o Pd.

Un'altra innovazione nel LTWGS è stata introdotta dalla Clariant<sup>12</sup> per aumentare la vita del catalizzatore. Il catalizzatore attivo è Cu su ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, occorre quindi ridurre CuO per fare partire la reazione. La riduzione è delicata perché possono avvenire reazioni di runaway ed è necessario effettuarla con bassa concentrazione di idrogeno ed a temperatura <190 °C. La reazione di water gas shift avviene a 195-225 °C e 40 bar e si riesce a raggiungere una concentrazione in uscita di CO dello 0,3%. Clariant ha messo a punto un catalizzatore di dimensione 5x3 mm.

Un altro dei problemi di questo catalizzatore è il suo avvelenamento da parte di Cl e S, che reagiscono con il Cu disattivandolo. La soluzione ai problemi di disattivazione è stata nel mettere più catalizzatore di quello che serve e con il tempo il primo strato si disattiva e lavora solo la parte a valle (vedi Fig. 8).

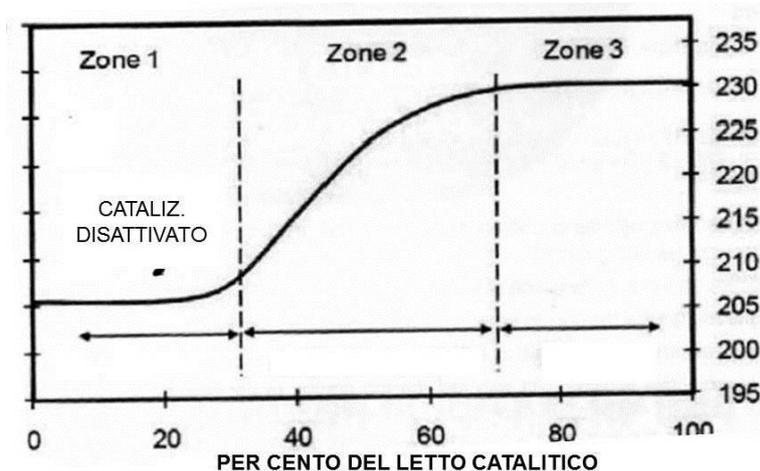


Fig. 8 - Letto catalitico di LTWGS

### **Innovazione nell'assorbimento e sequestrazione di CO<sub>2</sub>**

A valle dei processi di produzione di H<sub>2</sub> e gas di sintesi a partire da metano c'è sempre un impianto di assorbimento di CO<sub>2</sub> che, nella produzione di ammoniaca, può essere recuperata per produrre *in situ* urea, metanolo o carbonati. Attualmente c'è anche l'interesse non solo di separare la CO<sub>2</sub>, ma anche di sequestrarla, per evitarne le emissioni nell'atmosfera, in cave profonde o in

giacimenti di petrolio e gas naturale per facilitarne l'estrazione. Sono utilizzati come solventi per separare la CO<sub>2</sub> dall'idrogeno carbonato di potassio, ammine e recentemente è stata proposta ammoniaca raffreddata.

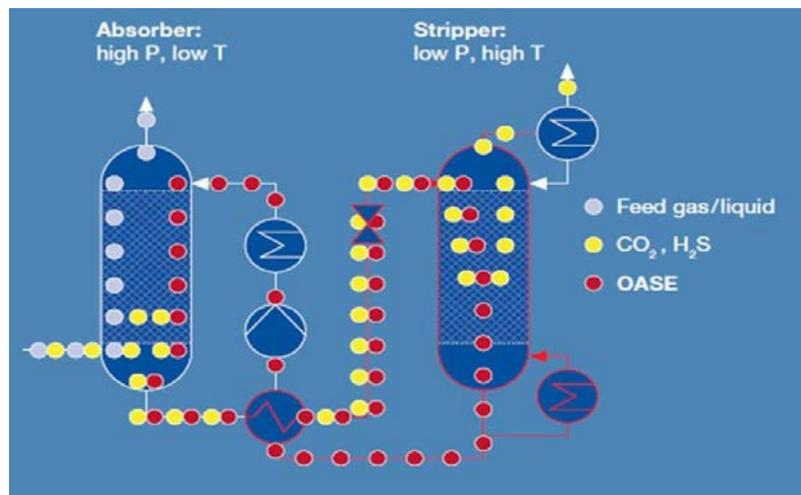
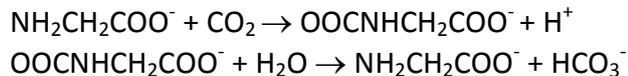


Fig. 9 - Assorbimento e desorbimento di CO<sub>2</sub>

### **Absorbimento di CO<sub>2</sub> con il processo Giammarco Vetrocke**

Allo scopo di separare la CO<sub>2</sub> dall'idrogeno la Giammarco Vetrocke ha già da molti anni proposto l'utilizzo di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> con As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> meno tossico) come agente anticorrosivo, con glicina (acido amminoacetico) e dietanolammina come attivatori.

Il meccanismo di assorbimento è il seguente:



La presenza di glicina favorisce il trasferimento di massa della CO<sub>2</sub> dalla fase gas alla fase liquida formando il carbammato, mentre la dietanolammina facilita l'idrolisi del carbammato con formazione del bicarbonato, che è lo stadio lento del processo.

La Nagarjna Fertilizers and Chemical Ltd<sup>13</sup> utilizza da vent'anni questa tecnologia e nel corso degli anni ha effettuato varie modifiche, sino alla composizione attuale, insieme alla Giammarco Vetrocke. L'As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stato sostituito da V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sono state aggiunte sostanze antischiuma, si è introdotto carbone attivo per adsorbire le sostanze organiche schiumogene e si arrivati ad una concentrazione finale di CO<sub>2</sub> di 300 ppm.

### **Absorbimento con il processo Basf**

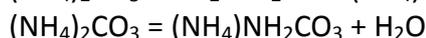
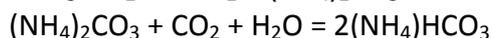
È stata riportata l'esperienza di Engro Fertilizers<sup>14</sup> nella rimozione di CO<sub>2</sub> nel gas di sintesi a monte di un impianto di ammoniaca in un processo di produzione di urea, in uno degli impianti più grandi al grande al mondo di urea (3.850 t/d), utilizzando il processo Basf che opera con aMDEA (N-metil dietanolammina) come solvente. L'utilizzo come solvente di aMDEA rispetto al potassio carbonato ha i seguenti numerosi vantaggi: è biodegradabile e non tossico; è molto meno corrosivo quindi non richiede l'aggiunta di sostanze anticorrosive; non avviene nessuna precipitazione di solidi; non ci sono problemi ambientali; non si formano sostanze schiumogene, ha una lunga vita, crea basse quantità di impurezze nel gas in uscita e permette una concentrazione finale di CO<sub>2</sub> di 100 ppm. La Engro Fertilizer ha utilizzato questo

sistema in un impianto di sintesi di ammoniaca connesso ad uno di urea, con una concentrazione di aMDEA del 50% e con solo l'aggiunta di agenti antischiuma.

### **Abbattimento di CO<sub>2</sub> con NH<sub>3</sub> raffreddata**

Alstom<sup>7</sup> ha messo a punto un sistema di abbattimento di CO<sub>2</sub>, non con potassio carbonato, che crea problemi di corrosione e formazioni di solidi, né con ammine, che sono costose e possono dare emissioni gassose, ma con ammoniaca raffreddata con formazione di bicarbonato di ammonio e carbammato di ammonio, che poi, con leggero aumento della temperatura, liberano CO<sub>2</sub> molto pura.

Le reazioni di assorbimento sono le seguenti:



Tutte e tre le reazioni coinvolte sono reversibili, aumentando la temperatura avviene la decomposizione con liberazione di CO<sub>2</sub> e la formazione di bicarbonato di ammonio che viene riciclato all'assorbitore.

I vantaggi di questo processo sono il basso calore di reazione e di rigenerazione, il ridotto costo del reagente, nessuno degrado del solvente durante la rigenerazione, la più elevata tolleranza nei riguardi dell'ossigeno e di altre impurezze presenti nei fumi, un'alta capacità specifica di cattura (kg di solvente/kg/CO<sub>2</sub>), un'alta pressione di rigenerazione e l'ottenimento di CO<sub>2</sub> molto pura. Questo costituisce il processo ideale in un'industria di fertilizzanti dove è presente ammoniaca. I fumi che contengono CO<sub>2</sub> vengono raffreddati da 0-10 °C con l'eliminazione di impurità residue e basse emissioni di ammoniaca; la rigenerazione avviene a 120 °C e p>20 bar, con bassa umidità e bassa concentrazione di ammoniaca. La conversione della CO<sub>2</sub> è del 90% e la purezza è del 99,8%.

### **Acciai speciali per aumentare la vita delle apparecchiature**

In alcuni reattori le elevate temperature della produzione del gas di sintesi e la presenza di sostanze corrosive nella produzione dell'urea hanno condotto a proporre acciai speciali che migliorano la resistenza dei materiali agli stress termici e alle sostanze corrosive per aumentare la vita degli impianti e la loro sicurezza.

### **Acciai resistenti agli choc termici in reattori di reforming**

Nella produzione di gas di sintesi per la sintesi di metanolo, ammoniaca e idrogeno una delle parti degli impianti più strategici è il forno di steam reforming. I tubi del forno del reattore sono progettati per avere una vita di 100 mila ore per operare a 950 °C e 30 bar di pressione e quindi i materiali devono avere un'elevata resistenza alle rotture alle alte temperature e a cicli termici. Per aumentare la resistenza alla rottura sono stati introdotti nuovi elementi all'acciaio (macro o microaddizioni) che hanno il ruolo di stabilizzare la struttura austenitica dell'acciaio e formare carburi che limitano la formazione di rotture.

È interessante ricordare l'evoluzione della composizione degli acciai nel corso degli anni. Il punto di partenza è stata la produzione di acciaio austenitico contenente, oltre al Fe, 25% di Cr, 25% di Ni e 0,4% di C. Il ruolo del cromo, oltre che garantire l'inossidabilità, era quello di aumentare la resistenza alla rottura durante le variazioni di temperatura, formando carburi, mentre quello del Ni di stabilizzare la struttura austenitica. Successivamente, nel 1960, si è aumentata la concentrazione del Ni al 35% e successivamente è stato introdotto il Nb, che ha permesso di operare a più alta temperatura. Recentemente sono stati aggiunti i microleganti (Ti, V, Y, W, Ce).

Uno degli acciai più utilizzati nel reforming è la Manaurite XMR, sviluppata nel 2009 dall'azienda Manoir<sup>15</sup>, che contiene 23-27% di Cr, 32-35% di Ni, 0,4-0,45% di C, 0,5-1,0% di Nb e uno dei microleganti in quantità, in genere, dello 0,02% di Ti. Il ruolo di questi micro leganti, così come quella del Nb, è di formare carburi di piccole dimensioni che si disperdono in maniera uniforme e che permettono di arrivare ad una temperatura di 1.050 °C. Il ruolo dei microleganti è anche quello di evitare la formazione di fasi non desiderate, come i siliciuri. Con queste ultime leghe si arriva ad una vita dei tubi del reforming da 200 mila a 300 mila ore e riduzione del 15% dello spessore dei tubi, diminuendo così i costi dell'impianto.



Fig. 10 - Tubi di reforming (Manoir Industries)

### **Acciai anticorrosivi per gli impianti di urea**

Il problema nella produzione di urea è la corrosività dell'intermedio di reazione, il carbammato di ammonio, che spinge ad utilizzare ossigeno per facilitare la passivazione delle superfici, con gravi problemi di sicurezza e di purificazione dei gas all'uscita del reattore. Le proprietà che deve avere un materiale per un impianto di urea sono stabilità, basso prezzo, resistenza alla corrosione, necessità di una bassa quantità di ossigeno (necessario per evitare la corrosione) ed un'alta resistenza meccanica. La Toyo<sup>16</sup> ha sviluppato l'acciaio SUPER DUPLEX (DP28W) che ha una struttura ferritica ed austenitica con composizione 28% Cr, 8% Ni, 1% Mo, 2% W. Questo acciaio è utilizzato nel reattore, nello stripper e nel contenitore del carbammato, ha un'eccellente resistenza alla corrosione con bassi costi di manutenzione, aumenta la vita dell'impianto, utilizza poco ossigeno per passivare la superficie e possiede elevata resistenza meccanica, che permette di ridurre lo spessore dei tubi utilizzando meno materiale.

### **Bibliografia**

<sup>1</sup>F. Trifirò, [http://www.crugroup.com/content/events/45454/69557/98298/Chimica\\_Industria.pdf](http://www.crugroup.com/content/events/45454/69557/98298/Chimica_Industria.pdf)

<sup>2</sup>D.J. Bray, S.M. King, J. Jonsson, [http://www.topsoe.com/Press/News/2014/~/\\_media/PDF%20files/](http://www.topsoe.com/Press/News/2014/~/_media/PDF%20files/)

<sup>3</sup>P. Kumar, N. Ringer, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 3.

<sup>4</sup>V.K. Arora, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 405.

<sup>5</sup>S. Panza, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 109.

<sup>6</sup>T.B. Bunnagel, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 339.

<sup>7</sup>P. Arnold, G. Di Federico, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 263.

<sup>8</sup>M. Bahmani, R. Miremadoddin, F. Ganji, S. Sahebdehfar, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 255.

<sup>9</sup>P.J. Dahl, T.S. Cristensen, S. Winter-Madsen, S.M. King, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 243.

<sup>10</sup>A. Serraferrero, A. Gianazza, L. Carlessi, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 2014, 155.

<sup>11</sup>N. Zecevic, G. Zovko, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 2014, 143.

<sup>12</sup>W. Kaltner, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 2014, 223.

<sup>13</sup>H. Nayarana, R. Pothamsetti, R. Rajagopalan, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 323.

<sup>14</sup>M.N.K. Butt, B. Mustafa, M.Y. Rathore, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 413.

<sup>15</sup>A. Steckmeyer, B. Fournier, H. Chasseln, C. Mougél, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 25.

<sup>16</sup>M. Takahashi, Y. Ishikawa, E. Nagashima, Proc. Nitrogen+Syngas 2014, 383.