

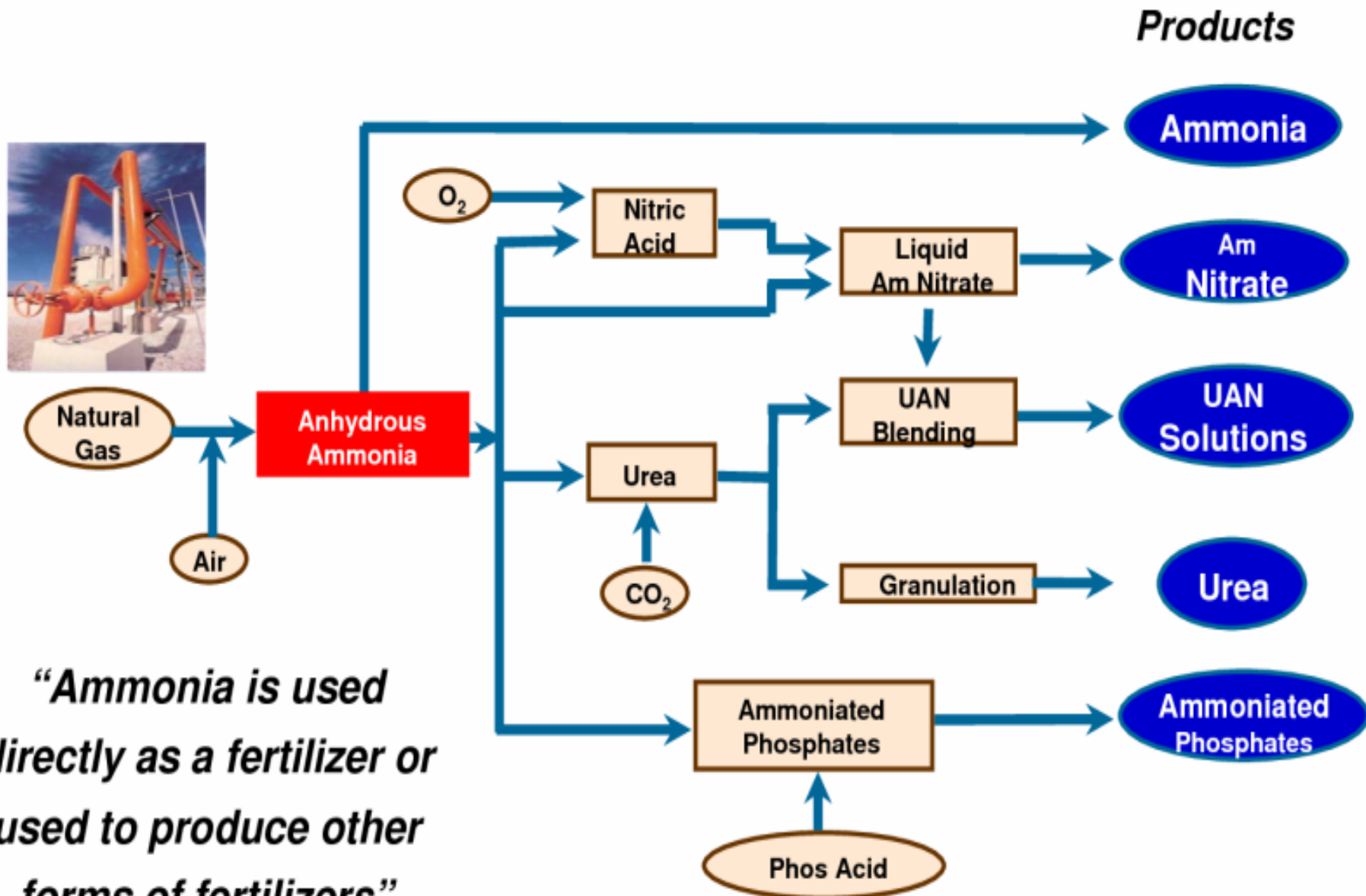
**La produzione di fertilizzanti:
esempi emblematici di
sviluppo sostenibile**

F Trifirò Accademia delle Scienze
Bologna

La chimica e l'alimentazione

- Nell'alimentazione la chimica è coinvolta:
- 1) Nella produzione di fertilizzanti, in particolare quelli a base di azoto e fosforo
- 2) Nella produzione dei materiali per la conservazione degli alimenti.
- 3) Nella produzione degli additivi e coadiuvanti tecnologici per migliorare i prodotti ed evitare la loro alterazione durante la loro lavorazione.
- 4) Nella produzione di pesticidi ed erbicidi
- 5) Nell'utilizzo degli scarti di lavorazione dell'industria alimentare a fini non alimentari .

Nitrogen Fertilizer Production



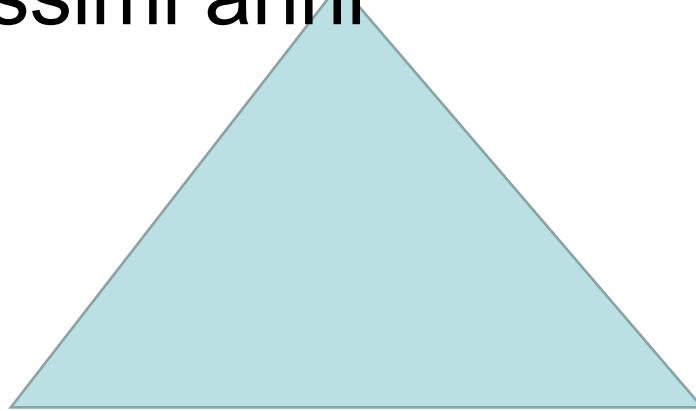


Le reazioni più
importanti dell'umanità
**La produzione di
fertilizzanti**

Perché sono le reazioni più importanti dell'umanità ?

Per il previsto aumento della popolazione mondiale nei prossimi anni

Per l'aumento del consumo di carne



Per l'utilizzo del terreno per produrre carburanti e combustibili

Quali sono le caratteristiche uniche di queste reazioni ?

- Esse presentano una produzione molto elevata che aumenterà sicuramente nei prossimi anni.
- Gli impianti di produzione sono praticamente presenti in tutti i paesi.
- C'è un'esigenza continua di diminuire il prezzo di produzione.
- Gli impianti devono essere molto sicuri e facili da controllare.

Occorre realizzare impianti giganti

- Impianti giganti, sia per le necessità delle diverse popolazioni, sia per abbattere i costi, sfruttando l'economia di scala.
- Le grandi dimensioni determinano:
 - emissioni inquinanti inaccettabili.
 - le fermate per manutenzioni e per ricambio dei catalizzatori cause di forti perdite economiche.
 - le perdite energetiche, danni economici inaccettabili

Che proprietà devono avere i catalizzatori?

Aumentare la vita dei catalizzatori

Diminuire le perdite di pressione lungo il reattore (è importante la forma)

Minimizzare la formazione di sottoprodotti inquinanti

Diminuire il tempo di attivazione dei catalizzatori

Diminuire il prezzo dei catalizzatori

E ovviamente aumentare l'attività e la selettività

Il mercato dei fertilizzanti

- 66 % della produzione di gas di sintesi va in ammoniaca
- 80% della produzione di ammoniaca va in fertilizzanti
- 80% della produzione di acido ritrico va in fertilizzanti
- 50% della produzione di acido solforico va in fertilizzanti
- Molte innovazioni sono avvenute negli ultimi 10 anni

Produzione di acido solforico

- La produzione di acido solforico è stata modificata in questi ultimi anni per arrivare ad emissioni quasi zero di SO_2 , responsabile della formazione di piogge acide distruttrici:
 - di vegetazioni,
 - di costruzioni storiche
 - e influenzanti la salute della popolazione umana e animale.

Rese lungo gli anni nei diversi processi

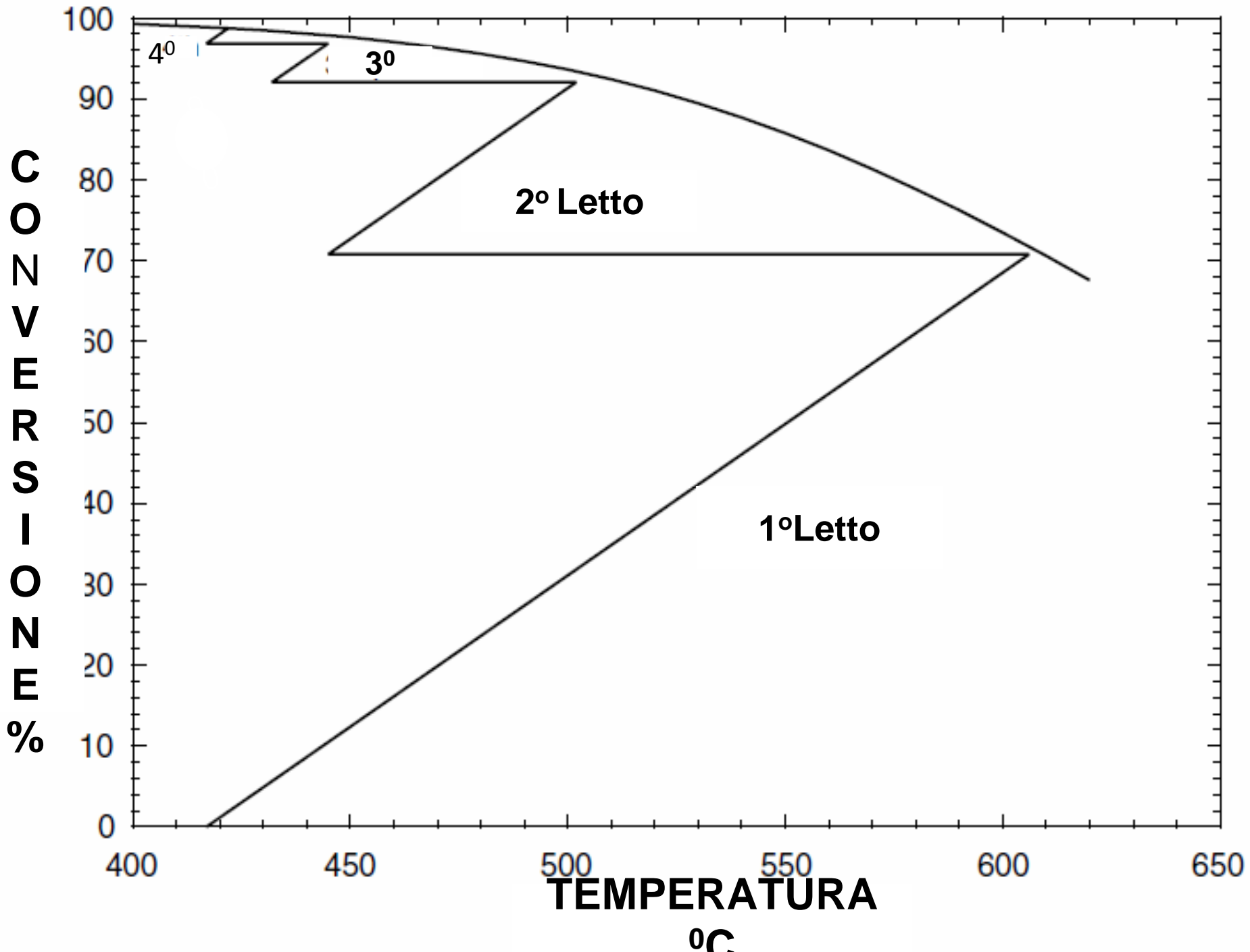
- **Vecchio** processo: 4 letti catalitici senza adsorbimento intermedio di SO_3 resa 98,5%.

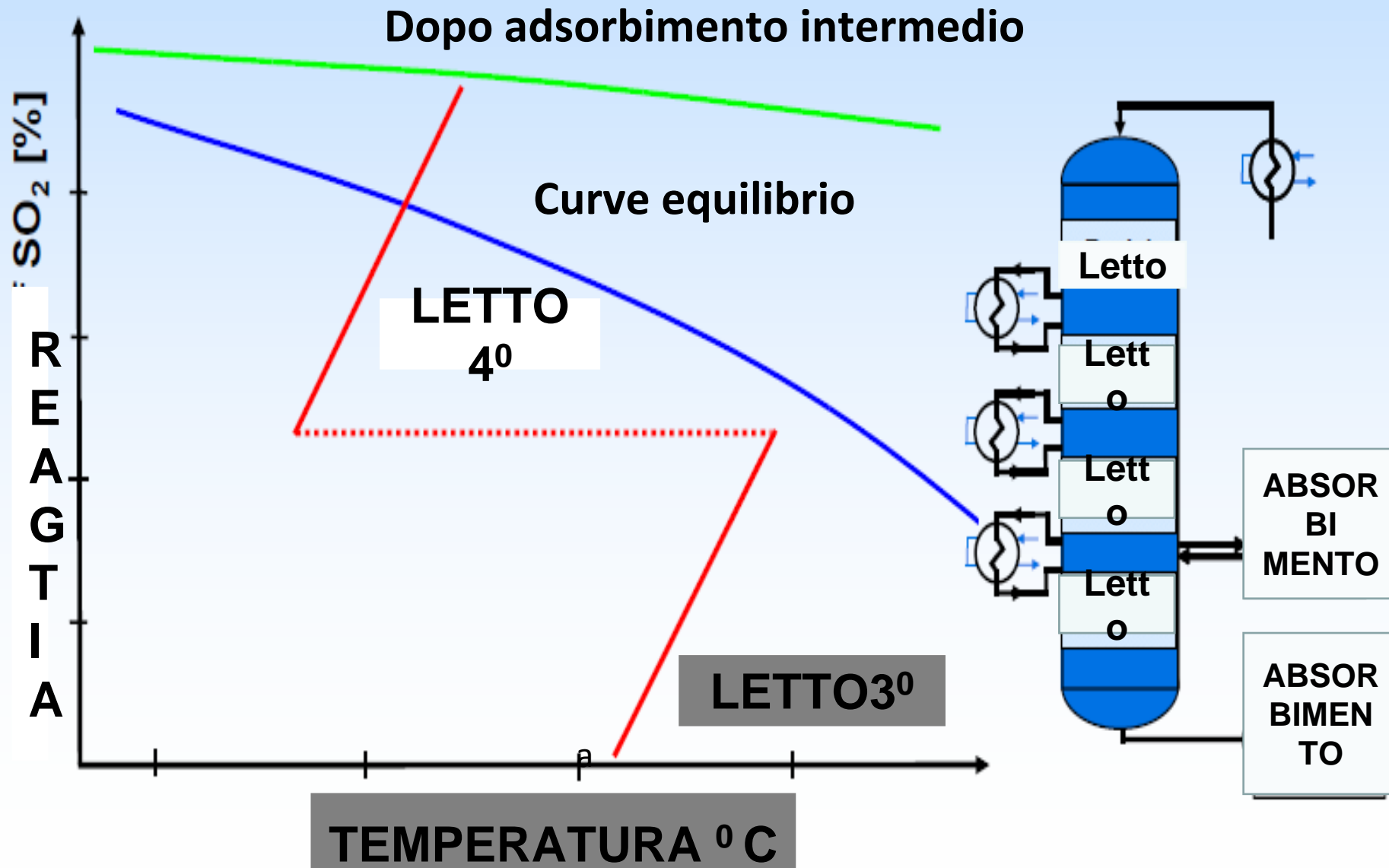
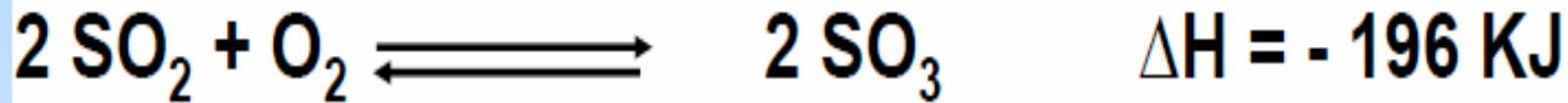
Attuale 4 letti catalitici con adsorbimento intermedio di SO_3 resa 99,2%.

- **Futuro** 5 letti catalitici con adsorbimento intermedio di SO_3 resa 99,8%
- Futuro si pensa già a 7 letti

Come hanno raggiunto alte rese ?

- Emissioni quasi nulle di SO_2 , raggiunte con reattori con molti strati di catalizzatore diversi per i tipo di :
 - promotore,
 - forme,
 - dimensione
 - composizione
- e con un adsorbimento intermedio della SO_3 .





Catalizzatore $\text{Me}_3\text{VO}_2(\text{SO}_4)_2$ supportato su silice



Catalizzatori diversi nel reattore

- **Primo letto** uno strato di 100mm di catalizzatore di dimensione di 20mm con 5.7% di V e Cs come promotore ed uno secondo strato di 100mm di catalizzatore di 12mm con la stessa composizione
- **Secondo letto** uno strato di catalizzatore di 12mm con K come promotore e 5-7% di V
- **Terzo letto** un catalizzatore di 12mm con V al 7-9% e K come promotore
- **Quarto letto** un catalizzatore di 12mm con 7-9% di V e Cs come promotore

I problemi nella ossidazione di NH_3 a NO

- La conversione di NH_3 deve essere 100%
- 1) NO_x causa la formazione nella troposfera di piogge acide (sintesi di acido nitrico) e la produzione di ozono (della cui formazione è catalizzatore)
- 2) N_2O ha un effetto serra 310 volte maggiore della CO_2
- 3) disattivazione del catalizzatore e perdite di metalli nobili (Pt –Pd- Rh) costi penalizzanti

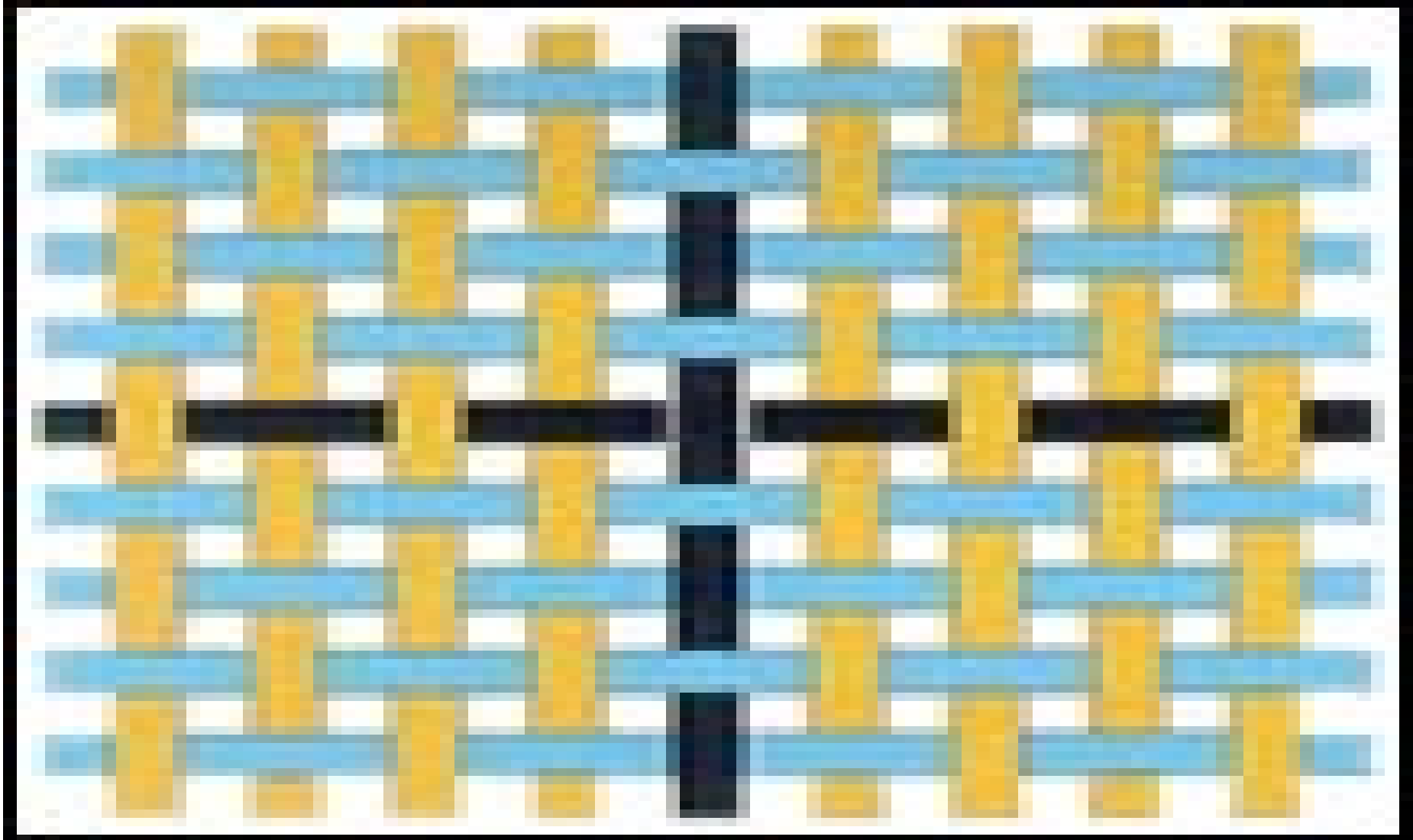
Le più recenti innovazioni

- 1) L'utilizzo di tessuti di metalli nobili non più reti
- 2) Catalizzatori diversi lungo il reattore
- 3) La riduzione della quantità di metalli nobili utilizzati
- 4) Abbattimento di NO e N₂O

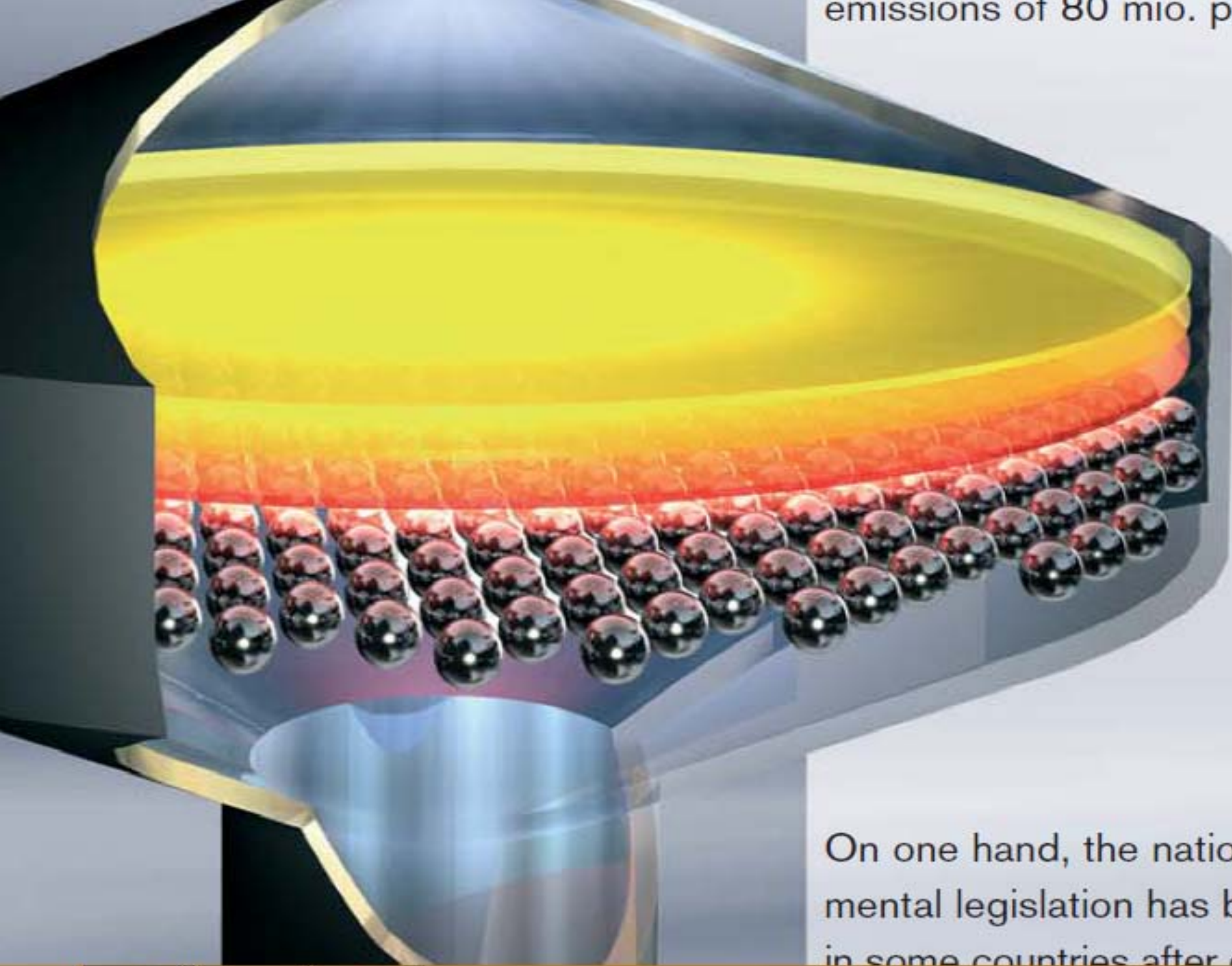
Tessuti di filo di Platino



Reti di Platino



emissions of 80 mio. pas

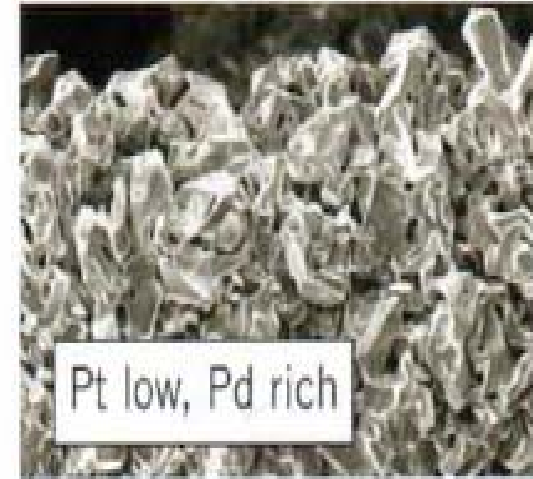
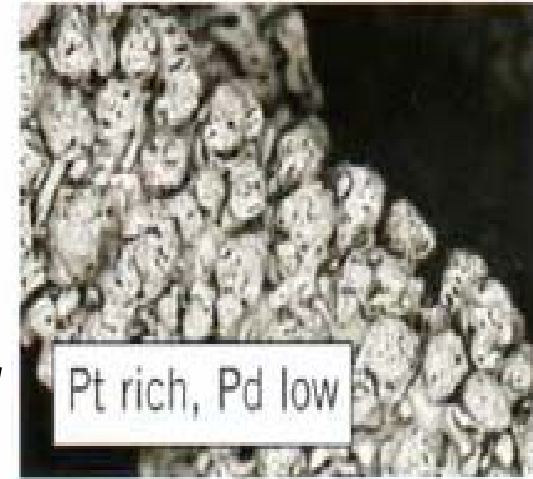
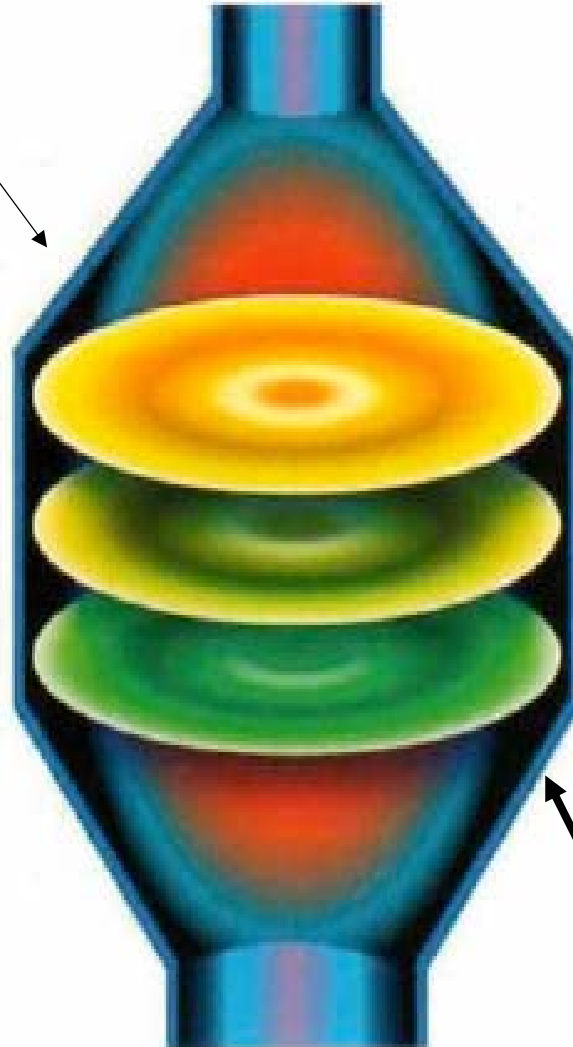
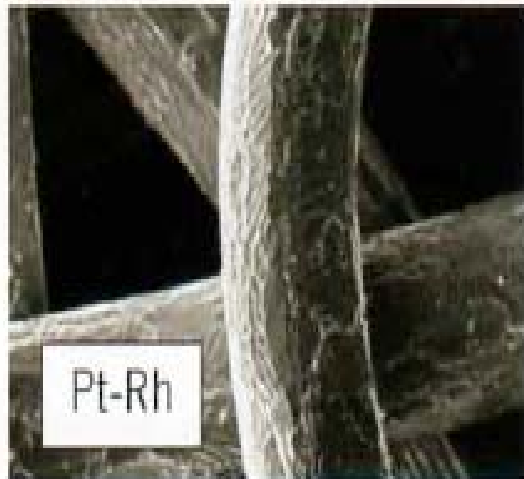
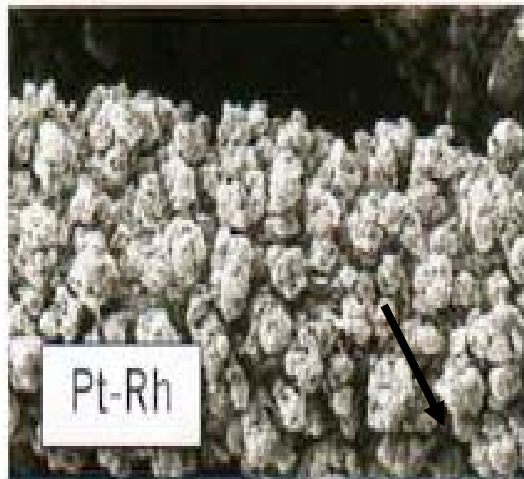


On one hand, the national
mental legislation has bec
in some countries after co

Vantaggi del tessuto di Pt rispetto alle reti

- 1) una più elevata resistenza
- 2) minore perdite di carico
- 3) maggiore area superficiale
- 4) minore ossidabilità del Rh e quindi minore sublimazione
- 5) più elevata conversione e selettività
- 6) più lunga vita

Sistema FTC dell' Heraeus



Questo sistema utilizza 40% in meno di Pt

Con il sistema F I C

(functional total control

Nella prima zona costituita da Pt /Rh viene convertita la maggiore parte della ammoniaca ,

Nella seconda zona che contiene Pt e piccole quantità di Pd viene ancora spinta la conversione dell'ammoniaca e vengono bloccati il Pt ed il Rh che evaporano dalla prima zona,

- **Nella terza zona** a base di Pd e piccole quantità di Pt vengono eliminate le ultime tracce dell'ammoniaca e vengono bloccato il Pt e Rh(può essere anche a base di Pd- Ni).

Abbattimento NOx

- L'abbattimento totale di NOx è stato realizzato:
- 1) con più alte colonne di assorbimento
- 2) operando ad alta pressione
- 3) introducendo dopo l'assorbimento un reattore di eliminazione di NOx per riduzione catalitica con NH_3 (SCR)

Ravenna 1962

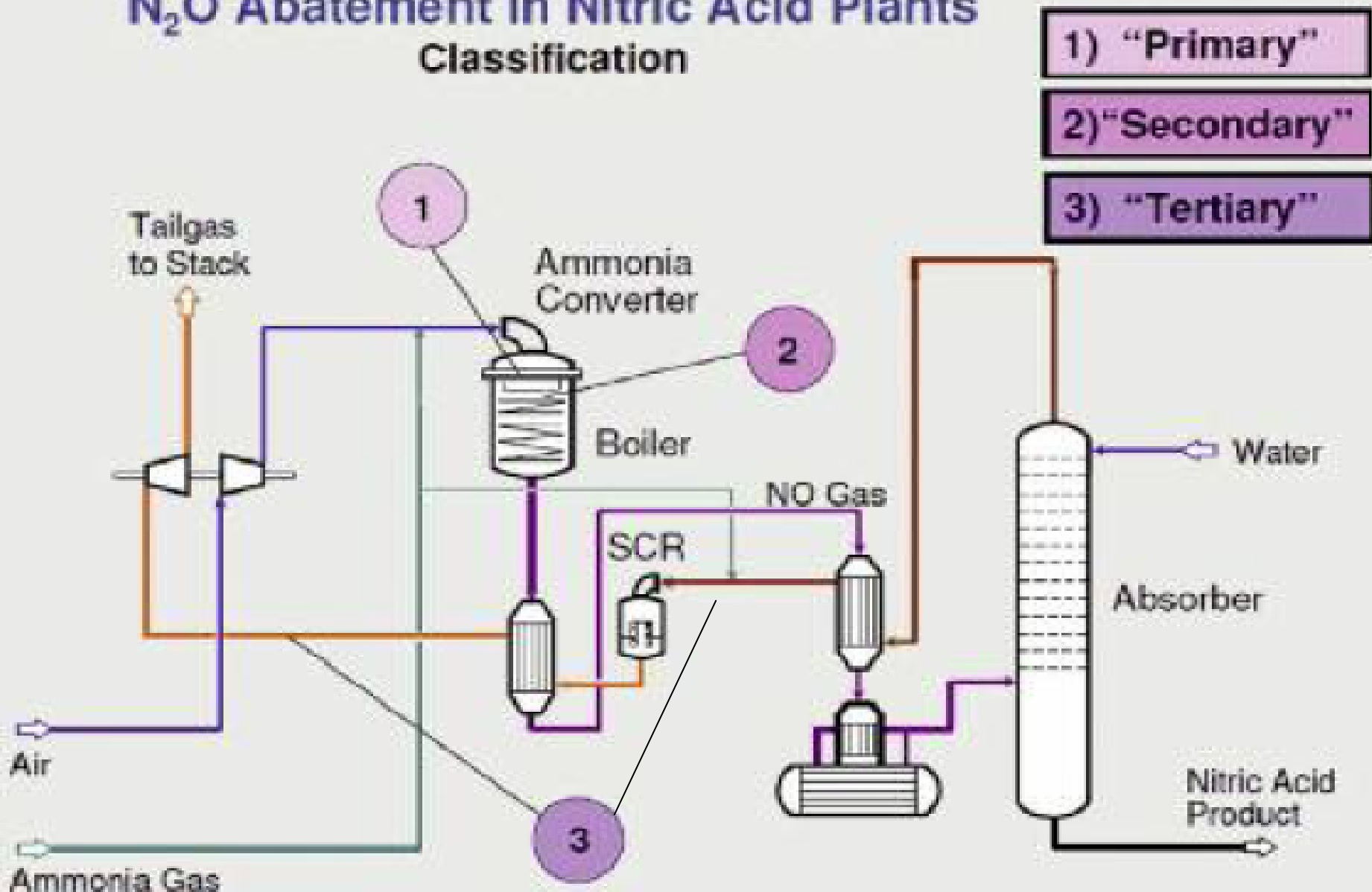


Abbattimento di N_2O

- **Primario** ossia modificando il catalizzatore di ossidazione dell'ammoniaca diminuendone la formazione
- **Secondario** introducendo un catalizzatore di decomposizione selettivo di N_2O subito dopo il primo catalizzatore ad alta temperatura
- **Terziario** introducendo un catalizzatore di riduzione di N_2O sul gas di scarico a valle della produzione di acido nitrico

Abbattimento di N₂O

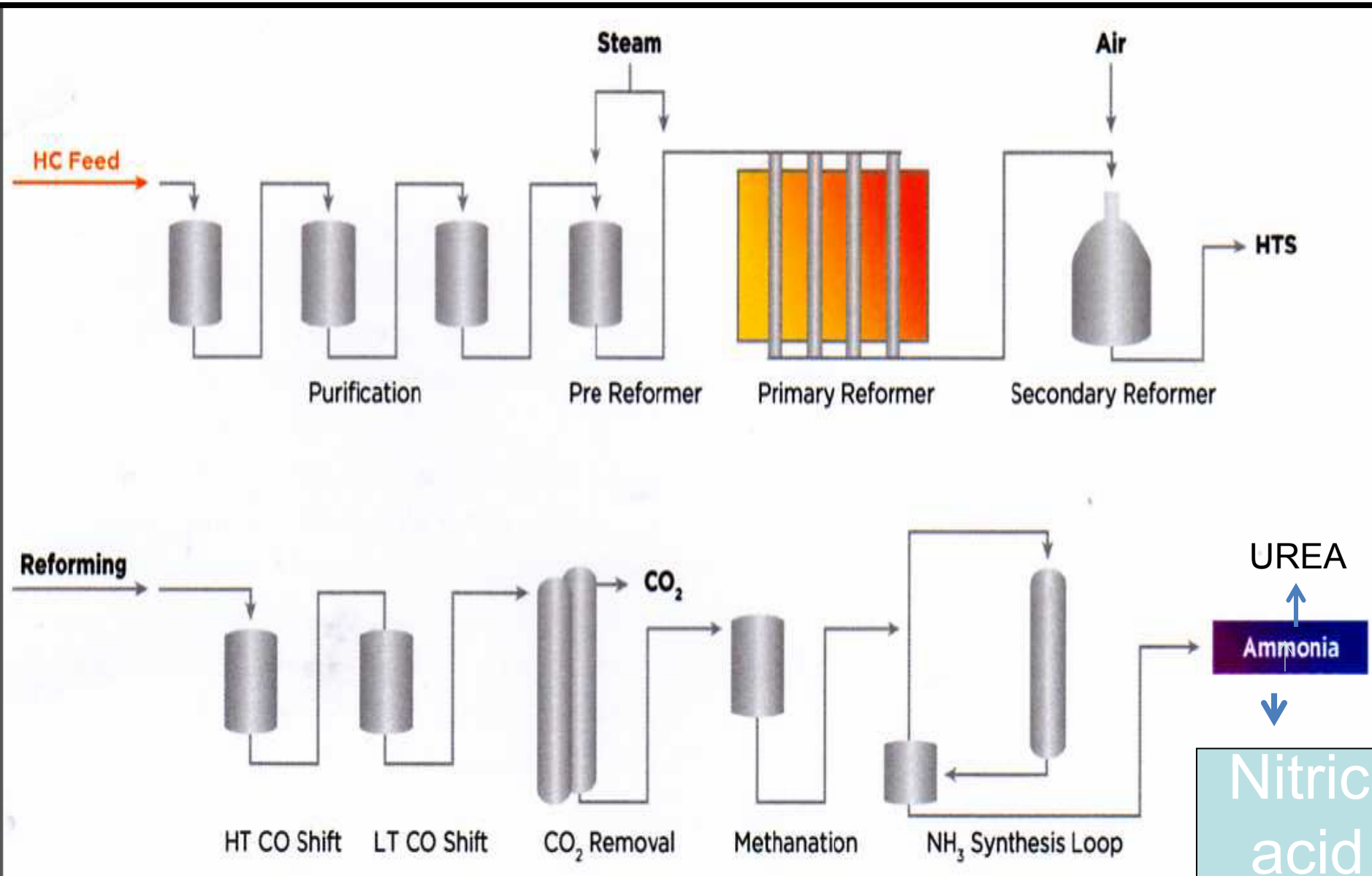
N₂O Abatement in Nitric Acid Plants Classification



La sintesi di ammoniaca

- La sintesi dell'ammoniaca, la cui produzione va per l'80% in fertilizzanti (urea, ammoniaca, nitrato di ammonio e altri sali di ammonio), con impianti superiori ai 3.000 t/d, è caratterizzata dalla presenza di un treno di reazioni in serie a partire dalle materie prime per ottenere gas di sintesi e poi idrogeno pulito ed azoto da aria con processi diversi .

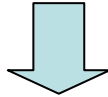
Il treno di reazioni più importanti dell'umanità



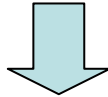
Cosa è cambiato dal 1909 ?

- **Dimensioni impianti**

da 30 tonn/d di NH_3 del primo alle 600 tonn/d nel 1960



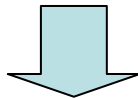
- all'attuale costruito nel 2006 di 3.300 ton/d



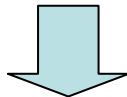
- con l'obiettivo di raggiungere le 5.000 ton/d

- **Efficienza termica e delle materie prime**

- Da 27 Gcal/tonn di NH_3 iniziali alle 10 Gcal/tonn NH_3 prodotta del 1960



- alle attuali 7 Gcal/tonn di NH_3 prodotta



- con l'obiettivo di raggiungere a breve 6,5 Gcal/tonn NH_3 ed il teorico di 4,5 Gcal/tonn NH_3

Catalizzatori

- Fe_2O_3 (magnetite) drogata con K Al Ca operano a 120 - 350 bar
- Fe_2O_3 (magnetite) drogata con K Al Ca e con Co operano a 80-150
- $\text{Fe}(1-x)\text{O}$ (Wustite) operano 70-120 bar con Al, Ca, K e terre rare
- Ru/C su grafite 90 bar

Cosa è stato fatto per aumentare efficienza termica e quella del consumo dei reagenti

- 1) Recupero di tutto il calore prodotto
- 2) Zero inerti nei reagenti per evitare la perdita di materiali nello spurgo del riciclo
- 3) Ottimizzazione del treno di sintesi di produzione di N_2 e H_2 (80% del prezzo di produzione di NH_3 e nella produzione di N_2 e H_2).
- 4) Lo sviluppo di catalizzatori che operano a più bassa temperatura e pressione
- 5) Aumento dell'efficienza termica delle pompe e dei compressori

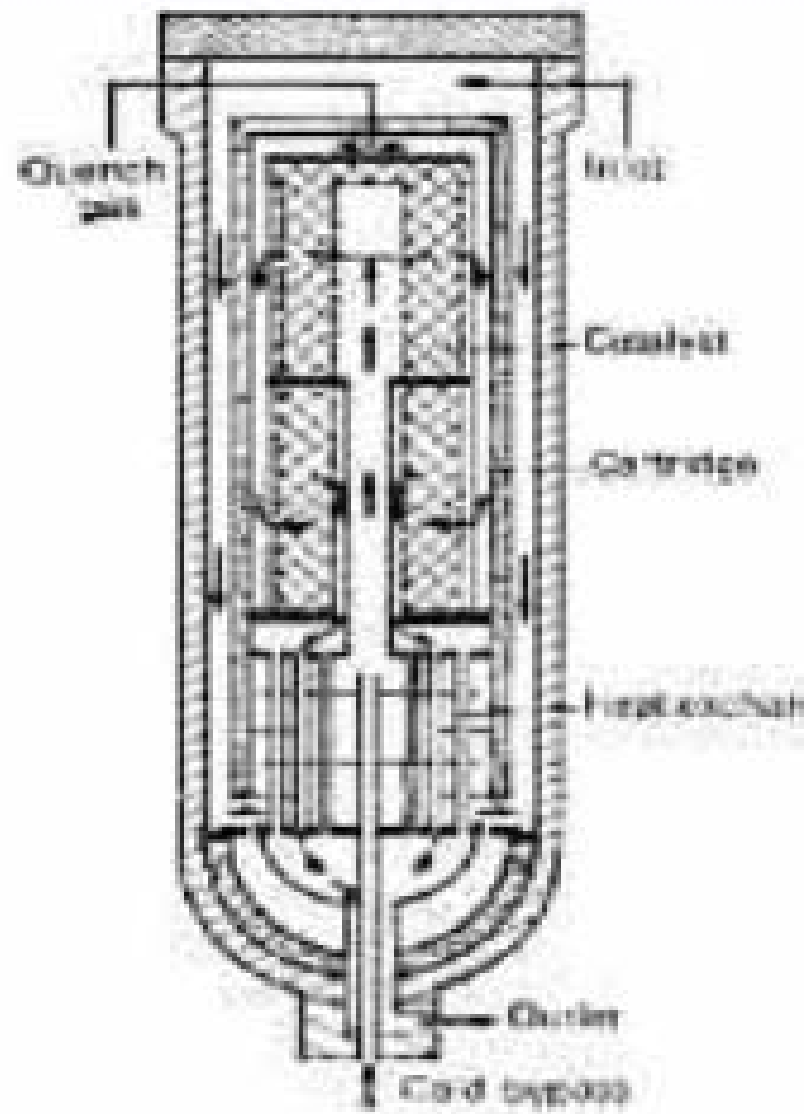
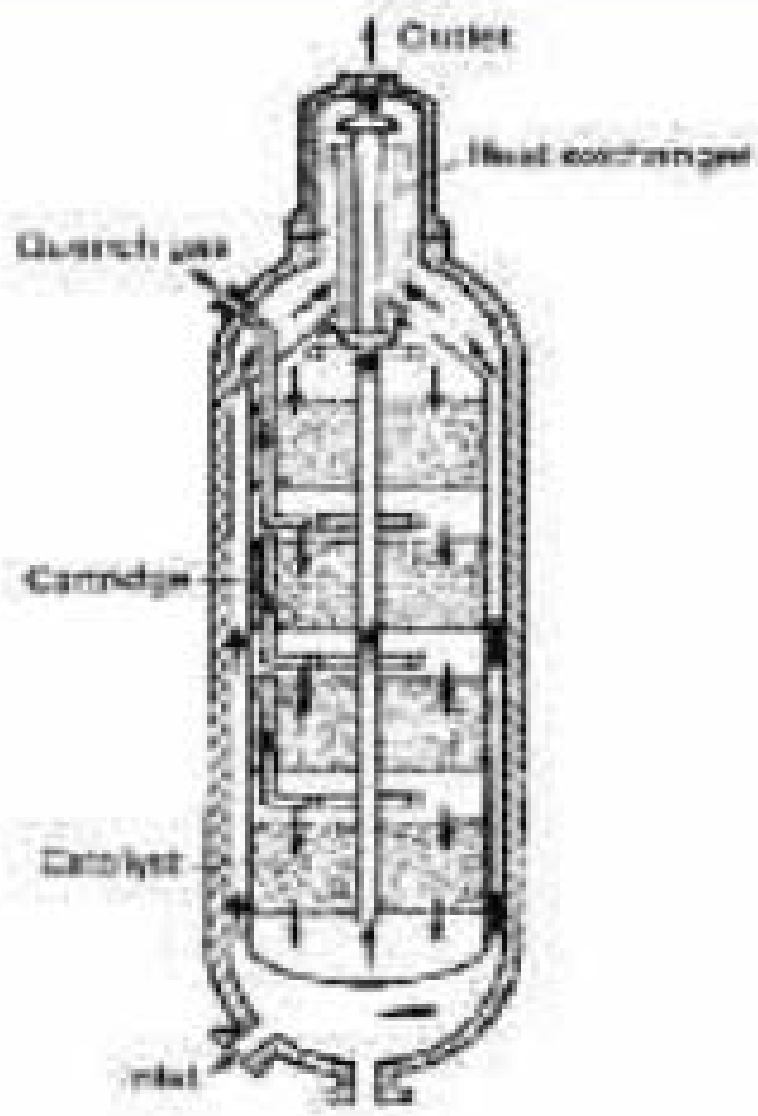


Fig. 1 - Reattori verticali e radiali

Wustite against magnetite

Ammonia (%) (Exit)

8

7

6

5

4

3

2

1

0

Feed: 75%/25%
SV: 15,000/h
P: 50 atm
Cat Vol: 2,0 ml

Activity measurement every 10°C

AmoMax-10RS
(Wustite)

Catalyst T
(Magnetite)

WUSTITE

MAGNETITE

260

280

300

320

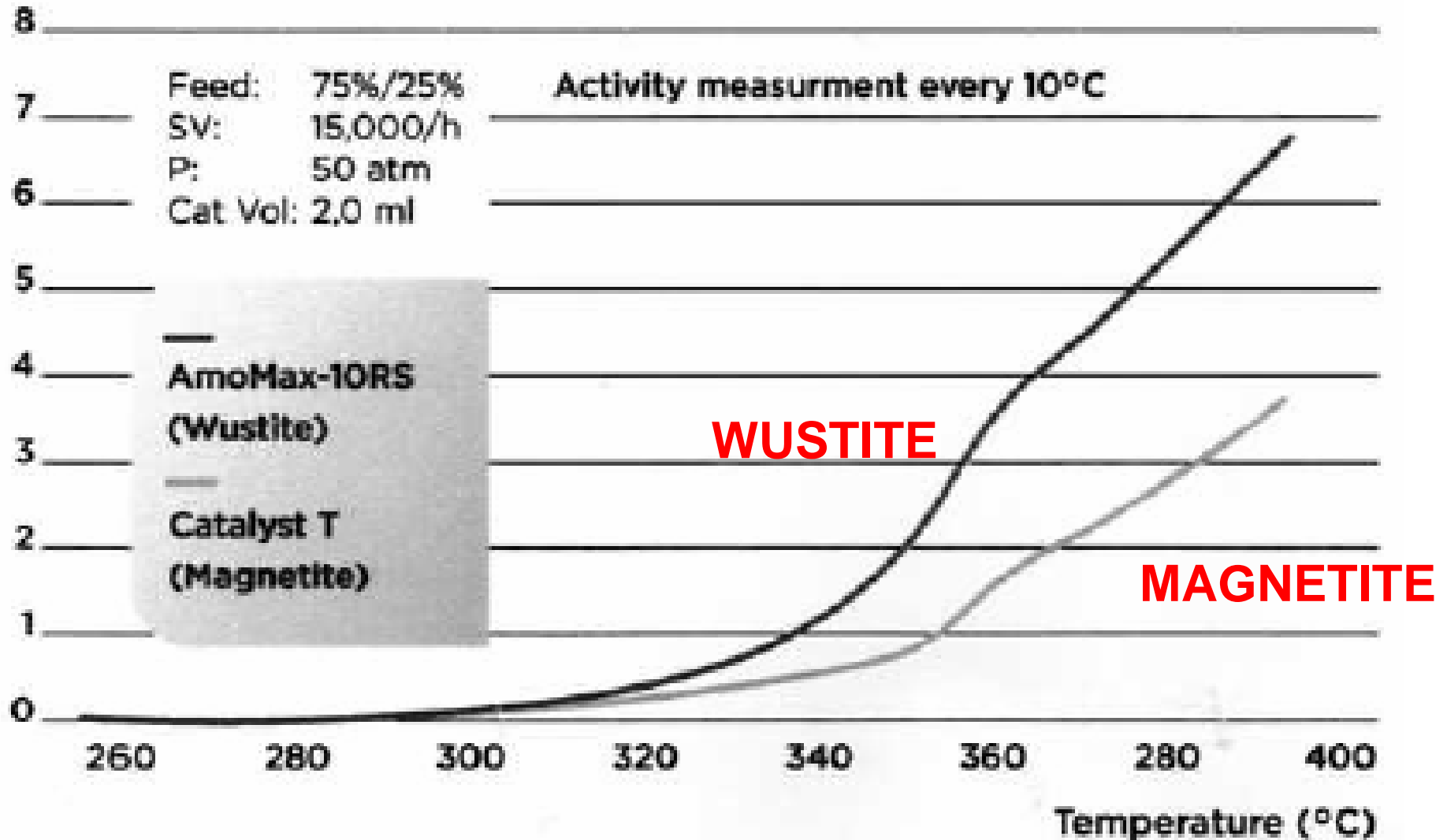
340

360

280

400

Temperature (°C)



Vantaggi della wustite

- È più facilmente riducibile
- Ha una più alta resistenza termica e meccanica quindi permette una stabilità di caduta di pressione durante la sua vita
- Ha una migliore struttura porosa e più alta area superficiale
- È attiva a più bassa temperatura e pressione
- La vita è di 15 anni

Esempi di innovazione nel treno di reazioni

- Innovazione nel reforming primario
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ La ricerca negli ultimi anni è stata dedicata alla vita dei catalizzatori ed anche alla resistenza alla corrosione dei tubi del reattore

Innovazione nella Water Gas Shift a Bassa Temperatura

- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Reazione parassita $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- Abbattimento della formazione di metanolo

Reforming primario

- E' la reazione $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ endotermica che viene realizzata a 450-900 °C, e fra 20-40 bar. Il catalizzatore è nichel supportato su diversi supporti
- E' l'impianto più grande del treno di sintesi di ammoniaca ed è quello che incide maggiormente sul suo costo di produzione

I problemi del reforming primario

- 1) la disattivazione del catalizzatore a causa della formazione di coke
- 2) la disattivazione a causa della presenza di zolfo
- 3) la disattivazione a causa della sinterizzazione causata dall' alta temperatura
- 4) la necessità di avere una maggiore resistenza meccanica
- 5) la necessità di diminuire la caduta di pressione nel reattore lavorando sulla forma e del catalizzatore

Come è stato migliorato il catalizzatore ?

- **SUPPORTO**: da alfa allumina $\text{Ca Al}_{12}\text{O}_{19}$
 $\text{Ca K}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{34}$ e MgAl_2O_4
- **PROMOTERI** : potassio fino a 6% che favorisce la gassificazione del coke
- **FORMA** : da anelli a dieci buchi ad anelli con più buchi
- **CONCENTRAZIONE NiO** da 14% a 18% e 23%
- **LO ZOLFO** deve essere eliminato a monte fino a 0.01ppm

Innovazione nella *water gas shift* a bassa temperatura

- Un altro esempio di innovazione si è avuto nella *water gas shift*, per il quale, a bassa temperatura, sono state realizzate modifiche del sistema catalitico allo scopo di ridurre le elevate emissioni di VOC, in particolare di metanolo, sottoprodotto principale della reazione.

Risoluzione dei problemi del LTWGS

- Johnson Matthey ha sviluppato un catalizzatore a base di CuO ZnO supportato su allumina drogata da K e Cs che hanno diminuito la formazione di metanolo del 80% Inoltre è diminuito anche l'avvelenamento da zolfo ed è aumentata la vita da 3 a 7 anni

Conseguenze dimensioni impianti

- 1) Cambiamento apparecchiature:
da compressori alternativi a centrifughi
da fasci tubieri a reattori a flusso radiale
- 2) Aumento vita dei catalizzatori fino a 15 anni
- 3) Messa in marcia immediata del processo,
utilizzo di catalizzatori preridotti (già attivati).
- 4) Necessità di diminuire il numero di fermate
per interventi di manutenzione
- 5) Innovazione negli interventi di revamping
degli impianti dalle 1.000 alle 2.000 ton/d dalle
2.000 alle 3.000 ton/d
- 6) Ritardare il più possibile l'introduzione di
azoto per ridurre i volumi delle apparecchiature

Conclusioni

- La necessità di creare impianti giganti per la produzione di fertilizzanti per soddisfare le esigenze della popolazione ed abbassare i costi è stato il motore dell'innovazione.
- Abbattimento di emissioni inquinanti
- Catalizzatori diversi lungo il letto catalitico
Catalizzatore di forme diverse per diminuire le cadute di pressione