

Silvestro Natoli

Mariano Calatozzolo

TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

volume secondo

seconda edizione

edisco

The cover features a central globe of the Earth, rendered in shades of blue and green, set against a light blue background. Surrounding the globe are several molecular models, including ball-and-stick structures and skeletal chemical structures, all in a monochromatic blue color. The overall aesthetic is clean and scientific, emphasizing the industrial and chemical nature of the book's content.

TECNOLOGIE
CHIMICHE
INDUSTRIALI

Volume secondo

Silvestro Natoli

Mariano Calatozzolo

TECNOLOGIE CHIMICHE INDUSTRIALI

Volume secondo

Seconda edizione

edisco

Tecnologie Chimiche Industriali

Volume secondo, seconda edizione

Il progetto e la stesura dei contenuti sono stati condotti in stretta collaborazione dagli autori, tuttavia:

- il Prof. Mariano Calatozzolo ha curato i capitoli 5, 10, 11, 12 e 13;
- il Prof. Silvestro Natoli ha curato i restanti capitoli.

Realizzazione editoriale:

- Progetto grafico: Manuela Piacenti
- Impaginazione: C.G.M. - Napoli
- Computer to Plate: Imago - Marene

Contributi:

- Esercizi online: Prof. Antonio Tagliavia
- Rilettura critica e revisione: Proff. Antonio Tagliavia e Paolo Tenca
- Correzione bozze: Lunella Luzi

In linea con le disposizioni di legge e le indicazioni ministeriali, si attesta che l'opera è realizzata in "forma MISTA", cartacea e digitale. L'Editore mette a disposizione gratuitamente sul proprio sito diverse risorse didattiche online: materiali extra per attività di approfondimento, di esercitazione e di calcolo in parte ad accesso libero e in parte riservati al docente.

L'opera è altresì disponibile in edizione DIGITALE per gli studenti diversamente abili e i loro docenti. L'Editore mette a disposizione degli studenti non vedenti, ipovedenti, disabili motori o con disturbi specifici di apprendimento i file pdf in cui sono memorizzate le pagine di questo libro. Il formato del file permette l'ingrandimento dei caratteri del testo e la lettura mediante software screen reader.

Tutti i diritti riservati

Copyright © 2013 Edisco Editrice, Torino
10128 Torino – Via Pastrengo, 28
Tel. 011.547880 – Fax 011.5175396
e-mail: info@edisco.it • sito web: www.edisco.it

I diritti di elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale su supporti di qualsiasi tipo (inclusi magnetici e ottici), di riproduzione e di adattamento totale o parziale con qualsiasi mezzo (compresi i microfilm e le copie fotostatiche), i diritti di noleggio, di prestito e di traduzione sono riservati per tutti i Paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

L'Editore è a disposizione degli aventi diritto con i quali non gli è stato possibile comunicare, nonché per eventuali involontarie omissioni e inesattezze nella citazione delle fonti dei brani, illustrazioni e fotografie riprodotti nel presente volume.

Stampato per conto della Casa editrice presso
La Grafica, Boves, Cuneo, Italia

Printed in Italy

Ristampe

5 4 3 2 1 0 2018 2017 2016 2015 2014 2013

Nel secondo anno dei corsi ad indirizzo chimico il percorso formativo del perito chimico arriva ad un punto notevole. Il bagaglio di competenze ed abilità conseguite, per quantità e complessità degli elementi, cominciano a focalizzare quelle che sono le caratteristiche del profilo professionale del futuro Perito Chimico.

In questo processo le Tecnologie Chimiche Industriali hanno il delicato ruolo di rimarcare il collegamento tra le conoscenze scientifiche e le applicazioni tecniche. La natura trasversale delle tecnologie comporta per i docenti della disciplina un sistematico lavoro di collegamenti e richiami che, andando oltre l'ambito puramente scientifico, devono affrontare anche attualità e storia, economia e normativa, problematiche ambientali e organizzazione dei processi produttivi.

In questo secondo volume l'alternanza tra scienza e applicazioni tecniche risulta evidente già scorrendo l'indice dei capitoli, in cui spicca l'alternanza tra i tradizionali moduli di "Impianti" e i temi tradizionali della Chimica-Fisica. Il drastico cambiamento dei programmi si è reso necessario, come è noto, per la notevole riduzione delle ore di indirizzo, attuata dalla recente riforma, che ha portato alla soppressione della Chimica-Fisica ridistribuendone i contenuti in maniera coerente alle finalità delle tre discipline professionali.

Sul secondo anno del corso di Tecnologie si hanno le ricadute più rilevanti in termini di quantità ed importanza dei contenuti trattati. I principi della termodinamica, la termodinamica chimica e la cinetica chimica sono strettamente connessi con lo sviluppo delle operazioni unitarie, tramite i bilanci di energia, e con la trattazione dei processi industriali dell'industria chimica. D'altra parte, non è pensabile trascurare questi temi nella formazione del profilo professionale del Perito Chimico.

Ciò rischia di modificare drasticamente la natura del corso che tradizionalmente ha trattato gli aspetti applicativi appoggiandosi agli altri corsi per lo sviluppo dei fondamenti teorici. È facile prevedere che i docenti saranno chiamati a fare scelte, sia relativamente alla programmazione individuale che nel coordinamento con le discipline professionali, nell'obiettivo di ottimizzare i tempi a disposizione.

La collocazione temporale dei principali argomenti di termodinamica, termodinamica chimica e cinetica chimica soffre della mancanza di sincronia con le programmazioni di matematica. La nostra scelta è stata quella di concatenare i presupposti teorici alle applicazioni pratiche privilegiando, per quanto possibile, una definizione descrittiva dei fenomeni piuttosto che un approccio puramente algebrico. Tuttavia è prevedibile che alcuni argomenti, fondamentali per il bagaglio di conoscenze del perito, non potranno essere svolti integralmente come previsto dai programmi

ministeriali che hanno appesantito, a nostro parere in maniera eccessiva, il carico di lavoro al quarto anno.

Come sempre, si è fatto largo uso di esercitazioni numeriche per completare le trattazioni teoriche e consolidare le competenze nei calcoli di dimensionamento delle apparecchiature e nella soluzione delle equazioni di bilancio. Ove possibile sono state utilizzati temi dagli esami di stato degli anni precedenti o di difficoltà analoga. Gli argomenti sono stati approfonditi fino ad un livello sufficiente ad affrontare con serenità questi temi d'esame.

Ringraziamo i colleghi Antonio Tagliavia e Paolo Tenca per i preziosi consigli e l'importante lavoro di revisione delle bozze e confidiamo nell'aiuto di colleghi e studenti per migliorare ulteriormente l'opera.

Gli autori



Il manuale è in **forma mista** perché propone su carta i «saperi minimi» sui quali è necessario confrontarsi, ma è completato da numerose risorse online disponibili sul sito della casa editrice www.edisco.it: materiali extra per attività di approfondimento, di esercitazione e di calcolo.

1. I fondamenti chimico-fisici delle operazioni unitarie: il primo principio della termodinamica	1
1.1 DEFINIZIONI E CONCETTI FONDAMENTALI	3
1.1.1 Il sistema e l'ambiente	4
1.1.2 Le variabili di stato	6
1.1.3 Trasformazioni reversibili e irreversibili	7
1.1.4 Lavoro, energia	10
1.2 TEMPERATURA E CALORE: IL PRINCIPIO ZERO	13
1.3 L'ENERGIA INTERNA E IL PRIMO PRINCIPIO	15
1.3.1 Gli esperimenti di Joule: equivalenza calore-lavoro	15
1.3.2 L'enunciato del primo principio	16
1.4 IL CALORE SPECIFICO	21
1.5 ENTALPIA	30
1.6 APPLICAZIONI DEL PRIMO PRINCIPIO	32
1.6.1 Il lavoro nelle trasformazioni isoterme e adiabatiche	33
1.6.2 Trasformazioni cicliche	38
1.6.3 Applicazioni rilevanti	40
GLOSSARIO	44
ESERCIZI	46
2. Bilanci di materia ed energia	55
2.1 LE EQUAZIONI DI BILANCIO ED I PRINCIPI DI CONSERVAZIONE	57
2.2 I BILANCI DI MATERIA	58
2.2.1 Bilanci di materia in regime stazionario	58
2.2.2 Bilanci di materia in regime transitorio	59
2.2.3 Bilanci parziali di materia in sistemi con più componenti	62
2.2.4 Bilanci di materia in sistemi con reazioni chimiche	65
2.2.5 Conversione, resa, selettività	68
2.3 BILANCI DI ENERGIA NEI SISTEMI APERTI IN CUI NON SI REALIZZANO REAZIONI CHIMICHE	70
2.3.1 Scambi di lavoro in sistemi stazionari aperti	72
2.3.2 L'energia associata ai flussi entranti ed uscenti dal sistema	74
2.3.3 L'equazione di bilancio per sistemi aperti stazionari	76
2.3.4 Bilanci di energia nei sistemi con reazioni chimiche e nei sistemi dinamici	78
GLOSSARIO	80
ESERCIZI	81

3. Il trasferimento di calore	89
3.1 EQUAZIONI DI TRASFERIMENTO	91
3.2 LA CONDUZIONE	93
3.2.1 L'equazione di Fourier per pareti piane	93
3.2.2 L'interpretazione particellare della conduzione	97
3.2.3 La conducibilità dei materiali	98
3.2.4 L'equazione di Fourier per superfici piane composte e superfici cilindriche	101
3.3 LA CONVEZIONE	108
3.3.1 L'equazione di trasferimento per convezione	109
3.3.2 Il coefficiente di pellicola e i numeri adimensionali	113
3.3.3 Coefficienti di pellicola in alcuni casi particolari	116
3.4 TRASMISSIONE DI CALORE PER IRRAGGIAMENTO	120
3.4.1 Le onde elettromagnetiche	120
3.4.2 Emissione ed assorbimento da un corpo nero	122
3.4.3 Emissione ed assorbimento da un corpo grigio	126
3.4.4 Equazioni di trasferimento per l'irraggiamento	128
3.5 APPLICAZIONE DELLE EQUAZIONI DI BILANCIO E DI TRASFERIMENTO	131
3.6 ISOLAMENTO TERMICO	138
GLOSSARIO	140
ESERCIZI	142
4. Le apparecchiature per lo scambio termico	149
4.1 GLI SCAMBIATORI DI CALORE	151
4.2 GLI SCAMBIATORI A DOPPIO TUBO	152
4.2.1 Scambio in equicorrente ed in controcorrente	153
4.2.2 Il coefficiente di trasferimento locale	155
4.2.3 L'equazione di trasferimento globale e la differenza di temperatura media logaritmica	158
4.2.4 I fattori di sporcamento	161
4.2.5 L'equazione di bilancio e i calcoli di dimensionamento	163
4.3 GLI SCAMBIATORI A FASCIO TUBIERO	167
4.4 ALTRI TIPI DI SCAMBIATORI	174
4.5 I CONDENSATORI E RIBOLLITORI	176
4.6 IL VAPORE E IL TRASFERIMENTO DI ENERGIA TERMICA	180
4.7 IL CONTROLLO DELLA TEMPERATURA NEGLI SCAMBIATORI	181
GLOSSARIO	183
ESERCIZI	184

5. I fondamenti chimico-fisici dei processi: il secondo ed il terzo principio	193
5.1 LE MACCHINE TERMICHE	197
5.2 SECONDO PRINCIPIO. GLI ENUNCIATI DI KELVIN-PLANCK E CLAUSIUS	198
5.3 IL CICLO DI CARNOT	200
5.3.1 Teorema di Carnot	202
5.3.2 Temperatura termodinamica	204
5.3.3 Rendimento delle macchine irreversibili	205
5.3.4 Il ciclo di Carnot per un gas ideale	206
5.4 L'ENTROPIA	208
5.4.1 Uguaglianza e disuguaglianza di Clausius	208
5.4.2 Calcolo del ΔS	215
5.4.2.1 Trasformazioni dei gas	215
5.4.2.2 Miscelazione isoterma di gas ideali	221
5.4.2.3 Transizioni di fase	222
5.4.3 L'entropia e la struttura della materia	225
5.4.4 Il terzo principio della termodinamica	230
5.4.5 Diagrammi entropici	233
5.4.5.1 Diagrammi TS	233
5.4.5.2 Diagrammi HS	237
5.5 FRIGORIFERI E POMPE DI CALORE	239
5.5.1 Il coefficiente di prestazione	240
5.5.2 Cicli frigoriferi e per pompe di calore	241
5.5.2.1 Ciclo a compressione di vapore e valvola di laminazione	242
5.5.2.2 Ciclo a compressione di vapore e generatore d'energia	245
5.5.2.3 Ciclo a gas	247
5.6 BILANCIO ENTROPICO	250
5.6.1 Generazione d'entropia	250
5.6.2 L'equazione di bilancio entropico	252
5.6.3 Lavoro perso	256
5.7 L'ENERGIA "LIBERA" - LAVORO ED EQUILIBRIO	260
5.7.1 Energia di Gibbs	260
5.7.2 Energia di Helmholtz	261
5.7.3 Energia libera - alcune applicazioni	262
5.7.3.1 Energia libera di miscelazione	262
5.7.3.2 Energia libera e transizioni di fase	264
GLOSSARIO	266
ESERCIZI	269
6. Il trasporto dei gas	281
6.1 IL LAVORO DI COMPRESSIONE	283
6.2 LE APPARECCHIATURE PER IL TRASPORTO DEI GAS	288
6.2.1 Ventilatori e soffianti	288
6.2.2 Compressori volumetrici	290

6.2.3	Compressori centrifughi	292
6.2.4	Macchine da vuoto	294
GLOSSARIO		296
ESERCIZI		297

7. I fondamenti chimico-fisici delle operazioni unitarie: i diagrammi di fase 303

7.1	I DIAGRAMMI DI FASE DI SOSTANZE PURE: L'ACQUA	305
7.1.1	I concetti fondamentali	305
7.1.2	Applicazione della regola delle fasi	307
7.1.3	Lo stato supercritico	308
7.2	EVAPORAZIONE ED EBOLLIZIONE DI SOSTANZE PURE	309
7.2.1	Evaporazione	310
7.2.2	La tensione di vapore	311
7.2.3	L'equazione di Clausius-Clapeyron	312
7.3	L'EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPORE NELLE SOLUZIONI	316
GLOSSARIO		320
ESERCIZI		321

8. Concentrazione e cristallizzazione 325

8.1	ASPETTI GENERALI DELLA CONCENTRAZIONE	327
8.2	IMPIANTI DI EVAPORAZIONE A SINGOLO EFFETTO	329
8.2.1	I bilanci di materia applicati all'evaporatore	330
8.2.2	Bilanci di energia	331
8.2.3	Equazione di trasferimento	334
8.2.4	Il bilancio di energia al condensatore barometrico	335
8.3	IL COMPORTAMENTO REALE DELLE SOLUZIONI	336
8.3.1	Innalzamento ebullioscopico e diagrammi di Dühring	336
8.3.2	L'entalpia delle soluzioni	338
8.4	INFLUENZA DELLE VARIABILI DI PROCESSO	341
8.5	GLI IMPIANTI A MULTIPLO EFFETTO	343
8.6	BILANCI E DIMENSIONAMENTO DEGLI EVAPORATORI A MULTIPLO EFFETTO	347
8.6.1	Le equazioni di bilancio e trasferimento nei multipli effetti in equicorrente	347
8.6.2	La soluzione approssimata degli impianti in duplice effetto in equicorrente	349
8.6.3	Le equazioni di bilancio e trasferimento negli impianti in controcorrente	354

8.7	EVAPORAZIONE PER RICOMPRESSIONE MECCANICA DEL VAPORE	360
8.8	CARATTERISTICHE DEGLI EVAPORATORI	365
8.8.1	Evaporatori a circolazione libera	366
8.8.2	Evaporatori a circolazione forzata	368
8.8.3	Evaporatori a film	369
8.9	LE APPARECCHIATURE AUSILIARIE	373
8.9.1	Separatori di trascinamenti	373
8.9.2	Condensatore barometrico	374
8.9.3	Scaricatori di condensa	377
8.10	GLI SCHEMI DI CONTROLLO NEGLI IMPIANTI DI EVAPORAZIONE	378
8.10.1	Criteri generali	379
8.10.2	Schemi di controllo nel singolo effetto	380
8.11	LA CRISTALLIZZAZIONE	382
8.11.1	Solubilità e temperatura	383
8.11.2	Supersaturazione e metastabilità	385
8.11.3	Bilanci applicati alla cristallizzazione	388
8.11.4	Caratteristiche costruttive e schemi di controllo dei cristallizzatori	393
	GLOSSARIO	396
	ESERCIZI	397
9.	Essiccamento	415
9.1	GENERALITÀ E AMBITI APPLICATIVI	417
9.2	I PROCESSI IN FASE GASSOSA: LA PSICROMETRIA	419
9.2.1	Umidità assoluta e relativa	420
9.2.2	Volume specifico dell'aria umida	423
9.2.3	Calore specifico ed entalpia	424
9.3	PARAMETRI TERMOMETRICI DELL'ARIA UMIDA	425
9.3.1	La temperatura di rugiada	426
9.3.2	La temperatura di bulbo umido	426
9.3.3	La temperatura di saturazione adiabatica	429
9.4	IL DIAGRAMMA PSICROMETRICO	430
9.5	LE TRASFORMAZIONI DELL'ARIA UMIDA	434
9.6	LE CARATTERISTICHE INTERNE DEI SOLIDI UMIDI	437
9.6.1	Le interazioni tra acqua e solido	437
9.6.2	Cinetiche di essiccamento	438
9.7	BILANCI DI MATERIA ED ENERGIA NELL'ESSICCAMENTO	440
9.8	CLASSIFICAZIONE E CARATTERISTICHE DEGLI ESSICCATORI	444
9.8.1	Essiccatori ad armadio	444
9.8.2	Essiccatori a ripiani a stadi	446
9.8.3	Essiccatori a turbina	449
9.8.4	Essiccatori rotativi	449
9.8.5	Essiccatori a letto fluido	451

9.8.6	Essiccatori a polverizzazione (Spray dryer)	451
9.8.7	Essiccatori a cilindri	453
9.9	LA LIOFILIZZAZIONE	454
9.10	IL CONTROLLO NEGLI IMPIANTI DI ESSICCAMENTO	454
9.11	LE TORRI DI RAFFREDDAMENTO	456
	GLOSSARIO	461
	ESERCIZI	462

10. I fondamenti chimico-fisici dei processi: la termodinamica chimica

469

10.1	IL PRIMO PRINCIPIO E LA TERMOCHIMICA	471
10.1.1	La legge di Hess e l'entalpia di reazione	472
10.1.2	Stato standard. Entalpia di formazione	474
10.1.3	Legge di Hess e cicli entalpici	476
	10.1.3.1. Entalpie di legame	478
10.1.4	Entalpia di combustione e potere calorifico	482
	10.1.4.1 Potere calorifico	484
	10.1.4.2 Calorimetria isocora e isobara	486
10.1.5	Entalpia di reazione a temperatura diversa da quella di riferimento	488
10.1.6	Entalpia di reazioni a temperatura variabile	490
10.1.7	Temperatura delle reazioni adiabatiche	492
	10.1.7.1 Temperatura adiabatica di fiamma	494
10.2	SPONTANEITÀ ED EQUILIBRIO CHIMICO	495
10.2.1	Energia di Gibbs – Stato standard – ΔG° di formazione e di reazione	495
	10.2.1.1 Il ΔG° di reazione	495
	10.2.1.2. Il ΔG° di reazione al variare della temperatura	498
10.2.2	Energia di Gibbs ed equilibrio chimico	500
	10.2.2.1. Costante d'equilibrio e temperatura	503
	10.2.2.2. Costante d'equilibrio e pressione	506
	10.2.2.3. Fattore entalpico e fattore entropico	509
	10.2.2.4. Equilibri eterogenei	510
	10.2.2.5. Il significato del ΔG di reazione	513
	GLOSSARIO	520
	ESERCIZI	523

11. I fondamenti chimico-fisici dei processi: cinetica chimica, catalisi, reattori

527

11.1	LA VELOCITÀ DI REAZIONE	529
11.2	VELOCITÀ DI REAZIONE E CONCENTRAZIONE	531
11.2.1	Moleolarità ed ordine di reazione	531
11.2.2	Stechiometria e velocità di reazione	532
11.2.3	Velocità delle reazioni reversibili	533

11.2.4	L'equazione cinetica integrata	535
11.2.4.1	Cinetica di primo ordine	535
11.2.4.1.1	Decadimento dei nuclidi radioattivi	537
11.2.4.2	Cinetica di secondo ordine	539
11.2.5	Ordine di reazione dalle velocità iniziali	540
11.3	VELOCITÀ DI REAZIONE E TEMPERATURA	541
11.4	LA VELOCITÀ DI REAZIONE AL VARIARE DI CONCENTRAZIONE E TEMPERATURA	545
11.5	CATALISI E CATALIZZATORI	547
11.5.1	Selettività ed attività	547
11.5.2	Catalisi omogenea ed eterogenea	549
11.5.2.1	Catalisi eterogenea	549
11.5.2.1.1	Gli stadi della catalisi eterogenea	549
11.5.2.1.2	Caratteristiche dei catalizzatori solidi	552
11.5.2.1.3	Fattori che influenzano l'attività del catalizzatore	554
11.5.2.2	Catalisi omogenea	555
11.6	I REATTORI CHIMICI	557
11.6.1	Reattori continui e discontinui	557
11.6.2	Reattori tubolari e a mescolamento	558
11.6.3	Il controllo della temperatura nei CSTR e PFR	559
11.6.4	I reattori a letto fluido	561
11.6.5	Il tempo di reazione nei reattori continui	563
	GLOSSARIO	564
	ESERCIZI	565
12.	Processi industriali	567
12.1	IDROGENO E GAS DI SINTESI	569
12.1.1	Proprietà dell'idrogeno	571
12.1.2	Chimica dei processi	571
12.1.3	Lo steam reforming	574
12.1.4	Problematiche ambientali, igiene e sicurezza	578
12.2	LA SINTESI DELL'AMMONIACA	579
12.2.1	Il problema della fissazione dell'azoto	579
12.2.2	Proprietà, produzione ed usi dell'ammoniaca	582
12.2.3	Aspetti termodinamici	583
12.2.4	Aspetti cinetici	587
12.2.4.1	I catalizzatori della sintesi dell'ammoniaca	588
12.2.4.1.1	I nuovi catalizzatori	590
12.2.5	I reattori di sintesi	591
12.2.6	Compressori	594
12.2.7	Il ciclo di sintesi	594
12.2.8	Variabili operative e fattori che influenzano il processo	596
12.2.9	Gli impianti	597
12.2.10	Stoccaggio dell'ammoniaca	599
12.2.11	Problematiche ambientali, igiene e sicurezza	599

12.3	LA PRODUZIONE DI ACIDO NITRICO	600
12.3.1	Proprietà dell'acido nitrico e degli ossidi d'azoto	600
12.3.2	Produzione e usi dell'acido nitrico	603
12.3.3	La produzione industriale	604
12.3.4	Ossidazione catalitica dell'ammoniaca	604
12.3.4.1	Aspetti termodinamici	604
12.3.4.2	Aspetti cinetici	606
12.3.4.3	Le variabili operative per l'ossidazione dell'ammoniaca	607
12.3.4.4	I bruciatori per l'ossidazione dell'ammoniaca	609
12.3.5	Ossidazione e assorbimento degli ossidi d'azoto	610
12.3.5.1	Ossidazione di NO e sua dimerizzazione	610
12.3.5.2	Assorbimento e disproporzionamento del diossido d'azoto	611
12.3.6	Abbattimento degli NO _x	614
12.3.7	Gli impianti	615
12.3.7.1	Impianti monopressione	616
12.3.7.2	Impianti a doppia pressione	618
12.3.8	Concentrazione dell'acido per distillazione estrattiva	620
12.3.9	Produzione diretta di acido nitrico concentrato	622
12.3.10	Stoccaggio e trasporto dell'acido nitrico	623
12.3.11	Problematiche ambientali, igiene e sicurezza	623
	GLOSSARIO	625

13. I polimeri e i materiali 629

13.1	INTRODUZIONE	631
13.2	I POLIMERI: DEFINIZIONI, NOTE STORICHE ED ECONOMICHE	632
13.2.1	Polimeri. Terminologia e nomenclatura	634
13.2.2	Materie plastiche, fibre, elastomeri	637
13.2.3	Dati produttivi ed applicazioni	640
13.3	LA STRUTTURA DEI POLIMERI	642
13.3.1	Omopolimeri e copolimeri	642
13.3.2	Polimeri lineari, ramificati e reticolati	643
13.3.3	Configurazione e conformazione	644
13.3.4	La cristallinità nei polimeri	648
13.3.5	La transizione vetrosa	649
13.3.6	La massa molare e il grado di polimerizzazione medi	651
13.4	CARATTERISTICHE APPLICATIVE DEI MATERIALI POLIMERICI	655
13.5	LE REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE	656
13.5.1	Policondensazione (polimerizzazione a stadi)	657
13.5.1.1	Meccanismo della policondensazione e fattori che l'influenzano ..	661
13.5.2	Poliaddizione (polimerizzazione a catena)	662
13.5.2.1	Poliaddizione radicalica	663
13.5.2.2	Poliaddizione cationica	664
13.5.2.3	Poliaddizione anionica convenzionale	664
13.5.2.4	Poliaddizione anionica coordinata	666
13.5.2.5	Termodinamica delle poliaddizioni	666

13.6	LE TECNICHE DI POLIMERIZZAZIONE	668
13.6.1	Polimerizzazione in massa	668
13.6.2	Polimerizzazione in soluzione	668
13.6.3	Polimerizzazione in sospensione	669
13.6.4	Polimerizzazione in emulsione	669
13.6.5	Polimerizzazione interfacciale	670
13.6.6	Polimerizzazione con precipitazione del polimero	671
13.6.7	Polimerizzazione da monomeri gassosi	671
13.7	GLI ADDITIVI DELLE MATERIE PLASTICHE	672
13.8	TECNOLOGIE DI LAVORAZIONE DEI MATERIALI POLIMERICI	673
13.8.1	Materie plastiche	674
13.8.2	Fibre	677
13.8.3	Elastomeri	678
13.9	I MATERIALI COMPOSITI	679
13.9.1	Fibre di carbonio	683
13.9.2	Nanotubi di carbonio	686
13.9.3	Tecnologie di fabbricazione dei compositi fibrosi	692
13.10	LE POLIAMMIDI	695
13.10.1	Processi produttivi	698
13.10.1.1	Il nylon 6.6	698
13.10.1.2	Il nylon 6	701
13.10.2	Poliarammidi (PARA)	704
13.11	PROBLEMATICHE TOSSICOLOGICHE ED AMBIENTALI	705
13.11.1	Impatto ambientale dei materiali polimerici	706
13.11.2	La normativa sui rifiuti	708
13.11.3	Smaltimento dei materiali polimerici	709
13.11.4	Polimeri biodegradabili	709
13.11.4.1	Materiali polimerici biodegradabili	710
13.11.4.2	Polimeri ossodegradabili	712
13.11.5	Il riciclo dei materiali polimerici	712
13.11.5.1	Riciclo meccanico omogeneo	714
13.11.5.2	Riciclo meccanico eterogeneo	717
13.11.5.3	Riciclo chimico	718
13.11.5.3.1	Riciclo del PET	718
13.11.5.3.2	Riciclo di poliuretani	719
13.11.6	Recupero energetico	720
13.11.6.1	Combustione	720
13.11.6.2	Pirolisi ed ossidazione parziale	722
13.11.6.3	Riciclo in siderurgia	723
	GLOSSARIO	724
	APPENDICI	729
	DIZIONARIO TECNICO	797
	INDICE ANALITICO	799
	BIBLIOGRAFIA	805
	RIFERIMENTI	807

12 Processi industriali

ABILITÀ COGNITIVE

- Descrivere le caratteristiche chimico fisiche delle materie prime e dei prodotti dei processi
- Descrivere i parametri termodinamici e cinetici delle reazioni
- Descrivere le caratteristiche chimico fisiche dei catalizzatori
- Descrivere le caratteristiche funzionali dei reattori
- Interpretare gli schemi dei processi
- Giustificare l'uso dei catalizzatori nei processi
- Giustificare le caratteristiche dei reattori in base agli obiettivi dei processi e alle proprietà chimico fisiche del sistema reagente.
- Giustificare le condizioni operative dei processi in relazione ai parametri termodinamici e cinetici del sistema reagente e alle problematiche economiche e ambientali
- Discutere le problematiche tossicologiche e ambientali relative alle sostanze implicate e ai possibili reflui ed emissioni dei processi
- Discutere l'influenza della sintesi dell'ammoniaca sulle risorse alimentari

ABILITÀ PRATICHE

- Verificare la fattibilità termodinamica delle reazioni chimiche implicate nei processi
- Individuare le condizioni ottimali per le reazioni chimiche implicate nei processi
- Rappresentare con schemi i processi
- Calcolare la resa all'equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca

Premessa

In questo capitolo verranno esaminati alcuni processi riguardanti principalmente l'industria dell'azoto.

Non ci si prefigge certo lo scopo di fornire un quadro delle possibilità produttive dell'industria chimica, bensì quello, più importante, di fornire allo studente l'esemplificazione del metodo con cui accostarsi allo studio di un qualsiasi processo chimico: dalle premesse economiche e tecnologiche che ne hanno motivato la nascita, allo studio della termodinamica e cinetica delle reazioni implicate, alle particolarità tecnologiche dei processi produttivi, alla sicurezza e alle problematiche ambientali.

12.1 IDROGENO E GAS DI SINTESI

L'*idrogeno* è uno dei prodotti chimici di maggiore importanza e di largo uso. In raffineria è largamente utilizzato per migliorare le caratteristiche di frazioni petrolifere scadenti trasformandole in combustibili e carburanti idrocarburici più leggeri e a basso tenore di zolfo.

Tra gli usi prettamente chimici sicuramente il più rilevante è nella sintesi dell'ammoniaca, prodotto di partenza per la produzione di tutti i fertilizzanti azotati. Altro uso importante è nella sintesi del metanolo, materia prima per la produzione della formaldeide, e quindi delle resine fenolo-formaldeide, e per la produzione degli eteri utilizzati come componenti delle benzine senza piombo. In questi casi l'idrogeno si usa in opportune miscele, con l'azoto per l'ammoniaca, con l'ossido di carbonio per il metanolo, chiamate *gas di sintesi*.

Le tecnologie consolidate per la produzione di idrogeno sono varie, diversificate anche in base alle materie prime. Le principali sono:

- *steam reforming* di gas naturale;
- ossidazione parziale di oli pesanti;
- gassificazione del carbone con vapore via ossidi di ferro (processo *ferro-vapore*);

Alternative
produttive
per l'idrogeno

- gassificazione del carbone con vapore (processo *Koppers-Totzek*);
- elettrolisi dell'acqua.

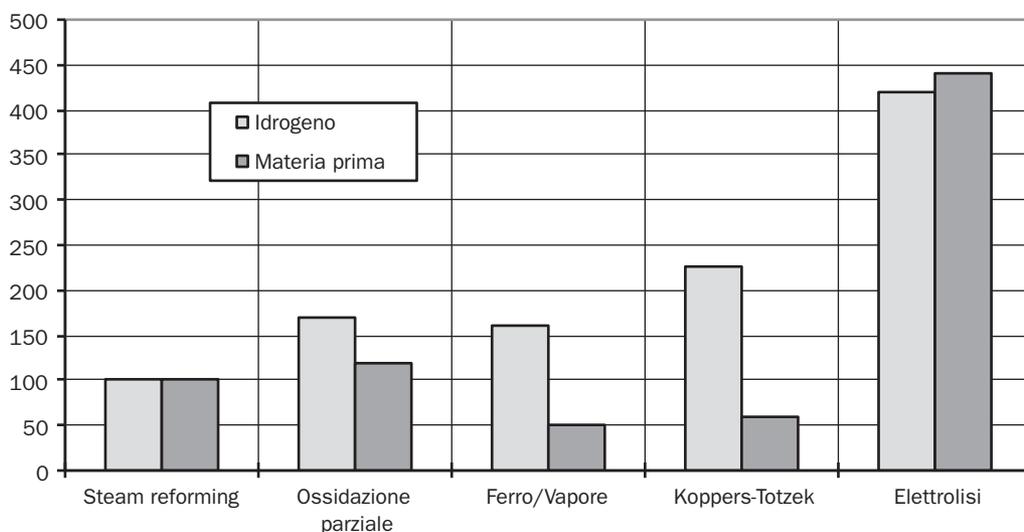


Fig. 12.1 ▶ Costo dell'idrogeno prodotto con vari processi riferito allo steam reforming (100%) e delle rispettive materie prime in base al potere calorifico e riferite al gas naturale (100%).

Dalla Fig. 12.1 si vede come attualmente lo *steam reforming* da gas naturale sia il processo economicamente più conveniente, ma ciò dipende anche dal costo delle materie prime, specie per l'ossidazione parziale e l'elettrolisi, per cui in aree particolari, differenti dalle condizioni medie del mondo occidentale a cui si riferiscono i dati di Fig. 12.1, si potrebbero ricavare analisi diverse. Inoltre, mentre con l'elettrolisi e con il processo ferro/vapore si ottiene idrogeno da solo, con gli altri si ottengono miscele con CO e anche con azoto.

Oltre a questi processi ce ne sono altri in cui l'idrogeno è un sottoprodotto e da cui è possibile recuperarlo. Così in raffineria si utilizza l'idrogeno recuperato dai gas di *reforming* e di *cracking*, mentre altre possibilità di recupero sono offerte dall'elettrolisi in soluzione del cloruro di sodio, dai gas di coda dei processi di deidrogenazione e dai *gas di cokeria* dell'industria metallurgica.

Nel 2005 è entrato in vigore il *protocollo di Kyoto* (convenzione quadro dell'ONU sul cambiamento del clima) per la riduzione dei *gas serra* di origine antropica, principalmente della CO₂, tipico prodotto delle produzioni di energia basate sulla combustione. L'idrogeno, che per combustione produce solo vapor d'acqua, si può considerare un combustibile pulito, tenendo conto però dei metodi di produzione. Tutti quelli visti precedentemente utilizzano combustibili *fossili*, comprendendo anche l'elettrolisi, dato che l'energia elettrica è prodotta prevalentemente in centrali termoelettriche.

Recentemente particolare attenzione è stata posta nello sviluppo di fonti energetiche *rinnovabili* per la produzione di idrogeno. Le possibili tecnologie si possono raggruppare in due tipologie: la produzione di energia elettrica (da impiegare per l'elettrolisi) e l'utilizzo di *biomasse*. L'energia elettrica si può produrre in modo

rinnovabile in centrali idroelettriche, eoliche, solari, fotovoltaiche. Le biomasse si possono gassificare in presenza di vapor d'acqua e con ossigeno in difetto, similmente alle altre materie prime carboniose, oppure si possono trasformare, con processi biotecnologici, in *biogas* o in *bioetanolo*, da cui ottenere idrogeno per steam reforming.

Un altro processo, attualmente in sviluppo, è il *dry reforming* in cui si tratta il gas naturale con CO₂ invece che con vapor d'acqua, con un minore impatto ambientale rispetto allo steam reforming.

12.1.1 Proprietà dell'idrogeno

L'idrogeno è il più leggero elemento esistente; è un gas molto meno denso dell'aria, incolore, inodore e insapore; è infiammabile ed esplosivo in presenza di aria, ossigeno, cloro o altre sostanze comburenti. È il più abbondante degli elementi dell'universo conosciuto, ma sulla Terra è presente essenzialmente in forma combinata, principalmente come acqua; per la sua leggerezza, l'idrogeno molecolare sfugge all'attrazione gravitazionale e si perde nello spazio, nell'atmosfera è presente nella misura di circa 0,5 ppm in volume.

In Tab. 12.1 sono riportati alcuni parametri chimico-fisici dell'idrogeno.

PROPRIETÀ	VALORE
Massa molecolare, u	2,0158
Punto d'ebollizione a 1 bar, °C	- 252,77
Densità del gas a c.n., g/dm ³	0,08987
Densità del gas relativa all'aria	0,069
Densità del liquido al punto d'ebollizione, kg/dm ³	0,0700
Intervallo d'infiammabilità in aria a 1 bar, % in volume	4,0 ÷ 75,0
Intervallo di esplosività in aria a 1 bar, % in volume	18,5 ÷ 59,0
Temperatura di autoaccensione in aria a 1 bar, °C	585
Potere calorifico inferiore, kJ/kg	1,20 · 10 ⁵
Potere calorifico inferiore, kJ/Nm ³	1,08 · 10 ⁴

Tab. 12.1 ► Principali parametri chimico-fisici dell'idrogeno.

12.1.2 Chimica dei processi

L'acqua rappresenta senza dubbio la più abbondante fonte naturale di idrogeno, inoltre la biodegradazione e la combustione ritrasformano in acqua l'idrogeno contenuto nei vari prodotti ottenuti, per cui l'acqua si può ritenere una *fonte rinnovabile*

d'idrogeno. Purtroppo la decomposizione dell'acqua negli elementi resta termodinamicamente sfavorita fino a circa 4000 °C:



$$\Delta H_{T_a}^\circ = 242 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = 229 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 4000 \text{ }^\circ\text{C}$$

Con apporto di lavoro elettrico la reazione si può realizzare anche a temperatura ambiente, come avviene nell'elettrolisi. Ma il costo dell'energia elettrica, spesso prodotta per via termica, ne limita l'applicazione pratica a piccole produzioni, visto i ridotti costi fissi (v. Fig. 12.1), o a località in cui l'energia elettrica è disponibile in sovrappiù.

Per ottenere ugualmente la reazione la si può abbinare a reazioni termodinamicamente favorite come quelle di combustione del carbonio:



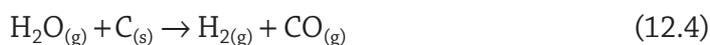
$$\Delta H_{T_a}^\circ = -111 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = -137 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ sempre}$$



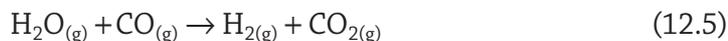
$$\Delta H_{T_a}^\circ = -394 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = -395 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ sempre}$$

Reazioni
del "gas
d'acqua"

Combinando la (12.1) con la (12.2) e la (12.3), si ha:



$$\Delta H_{T_a}^\circ = 132 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = 91,4 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$$



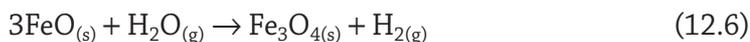
$$\Delta H_{T_a}^\circ = -41,2 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = -28,6 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T < \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$$

La (12.4) e la (12.5) sono reazioni utilizzate per gassificare il carbone, con formazione del cosiddetto *gas d'acqua*. Nei processi industriali alle reazioni del gas d'acqua, complessivamente endotermiche, si abbina solitamente la reazione di combustione per rendere il processo *autotermico*.

Nel processo *Koppers-Totzek* si utilizza per la combustione ossigeno, a sua volta ottenuto dalla distillazione dell'aria liquida, in modo da avere un gas privo di azoto, costituito essenzialmente da H₂ e CO. Il carbone in polvere fine viene gassificato in reattori a letto fluido che operano a 1500 ÷ 2000 °C e a bassa pressione.

Processo
ferro-vapore

Nel processo *ferro-vapore*, si produce idrogeno secondo la reazione:



$$\Delta H_{T_a}^\circ = -77,8 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = -51,5 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T < \sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'ossido misto di ferro (*magnetite*) viene ridotto dal gas d'acqua secondo le reazioni:



$$\Delta H_{T_a}^\circ = 77,8 \text{ kJ} \quad \Delta G_{T_a}^\circ = 51,5 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$$

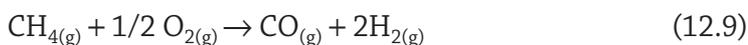


$$\Delta H_{\text{Ta}}^\circ = 33,6 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^\circ = 22,9 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$$

e viene riciclato alla reazione con vapore. Poiché i due stadi sono separati, questo processo permette di ottenere un gas costituito essenzialmente da idrogeno senza la presenza di ossido di carbonio o di azoto.

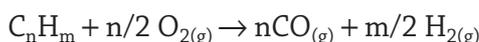
Ossidazione
parziale
di idrocarburi

Un'altra fonte d'idrogeno è rappresentata dagli idrocarburi, da cui si può ricavare per *ossidazione parziale*:



$$\Delta H_{\text{Ta}}^\circ = -35,7 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^\circ = -86,5 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ sempre}$$

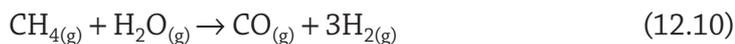
Se invece del metano si utilizza un altro idrocarburo la stechiometria diventa:



da cui si vede come il rapporto CO/H₂ nel gas prodotto dipenda ovviamente dalla composizione dell'alimentazione.

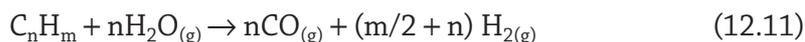
Steam reforming

Gli idrocarburi si possono anche fare reagire con il vapore secondo la reazione di *steam reforming*:



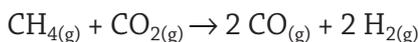
$$\Delta H_{\text{Ta}}^\circ = 206 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^\circ = 142 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 620 \text{ }^\circ\text{C}$$

Anche in questo caso si possono utilizzare idrocarburi superiori, però non oltre un punto d'ebollizione di circa 200 °C, visto che, essendo un processo essenzialmente catalitico, si avrebbe un eccessivo sporcamento del catalizzatore. Per un generico idrocarburo la reazione è:



Spesso le reazioni (12.9) e (12.10) sono abbinate. A seconda che si utilizzi ossigeno o aria si ottiene una miscela di solo CO e H₂ oppure una miscela con N₂ adatta alla sintesi di ammoniaca. Così lo *steam reforming* può diventare *autotermico* in quanto è possibile dosare l'ossigeno in misura tale che i calori di reazione delle due reazioni si compensino.

Il dry reforming si basa sulla reazione:



$$\Delta H_{\text{Ta}}^\circ = 247 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^\circ = 171 \text{ kJ} \quad \Delta G^\circ < 0 \text{ per } T > \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ha il vantaggio di produrre un gas di sintesi con un rapporto unitario H₂:CO che lo rende particolarmente adatto per il processo *Fischer-Tropsch*, con cui si producono idrocarburi liquidi (grezzo sintetico, benzina sintetica); poi non consuma acqua per la reazione.

Considerando che molti giacimenti di gas naturale sono in zone remote, la conversione in prodotti liquidi ne facilita il trasporto e rende più conveniente lo sfrut-

tamento di quei giacimenti. Attualmente il processo è in sviluppo per la difficoltà della messa punto del sistema catalitico, facilmente disattivato dai depositi carboniosi che si formano per la reazione: $2 \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{(g)}$.

L'ossidazione parziale viene anch'essa condotta generalmente in presenza di vapore, anche per evitare la formazione di miscele esplosive, e può essere termica o catalitica, quest'ultima adottata solo con idrocarburi leggeri. Il processo termico è particolarmente adatto a frazioni pesanti e scadenti di petroli grezzi e trova applicazione quando sono disponibili tali materie prime. Il processo *Texaco*, tra i più diffusi, opera generalmente a temperature elevate ($1100 \div 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) e fino ad 80 bar per aver il gas prodotto già sotto pressione.

12.1.3 Lo steam reforming

Lo *steam reforming* di gas naturale e di idrocarburi leggeri è il processo più diffuso per produrre idrogeno e gas di sintesi poiché attualmente risulta il più conveniente. Solo se ricorrono particolari condizioni, che rendono diverse materie prime disponibili a basso costo, gli altri processi diventano più competitivi.

Per questo motivo ci soffermeremo solo su questo processo, con particolare riferimento alla produzione di gas di sintesi per la produzione di ammoniaca.

In Fig. 12.2 è riportato uno schema a blocchi del processo che si articola in diversi stadi. Anche se la pressione sfavorisce termodinamicamente le (12.9) e (12.10), visto che decorrono con aumento del numero di moli, nei moderni impianti si preferisce operare sotto moderata pressione di circa $28 \div 40$ bar per contenere le dimensioni delle apparecchiature, date le capacità sempre più elevate degli impianti, per favorire l'assorbimento della CO_2 e per ridurre il rapporto di compressione richiesto ai compressori del ciclo di sintesi dell'ammoniaca, visto che sono centrifughi.

Desolforazione
della carica

Dopo la compressione segue la *desolforazione*, in quanto i composti solforati, anche a livello di qualche decina di ppm, costituiscono un veleno per i catalizzatori usati nel processo. La depurazione può essere condotta in vari modi in relazione al tipo e alla concentrazione dei composti solforati presenti.

Se si tratta di composti solforati neutri come disolfuri, tiofeni, solfuro di carbonile (COS) è necessario ricorrere all'idrodesolforazione su catalizzatori a base di ossidi di cobalto e molibdeno, con trasformazione di tutto lo zolfo presente in H_2S . A sua volta, l'idrogeno solforato, se presente in alte concentrazioni ($> 10\%$), viene separato per assorbimento con soluzioni alcaline, generalmente a base di etanolamine. Per concentrazioni inferiori o anche per un'ulteriore purificazione si ricorre all'adsorbimento su carbone attivo od ossido di zinco, con quest'ultimo si ha la reazione:



Se la depurazione con ZnO viene condotta a caldo ($350 \div 400 \text{ }^\circ\text{C}$) si elimina anche lo zolfo degli eventuali mercaptani presenti, in quanto si decompongono in idrocarburi e H_2S .

La (12.12) è irreversibile e il solfuro risultante deve essere smaltito.

Ovviamente se sono presenti solo composti solforati acidi (H_2S , mercaptani) si ricorre a uno dei processi su accennati, a seconda della concentrazione.

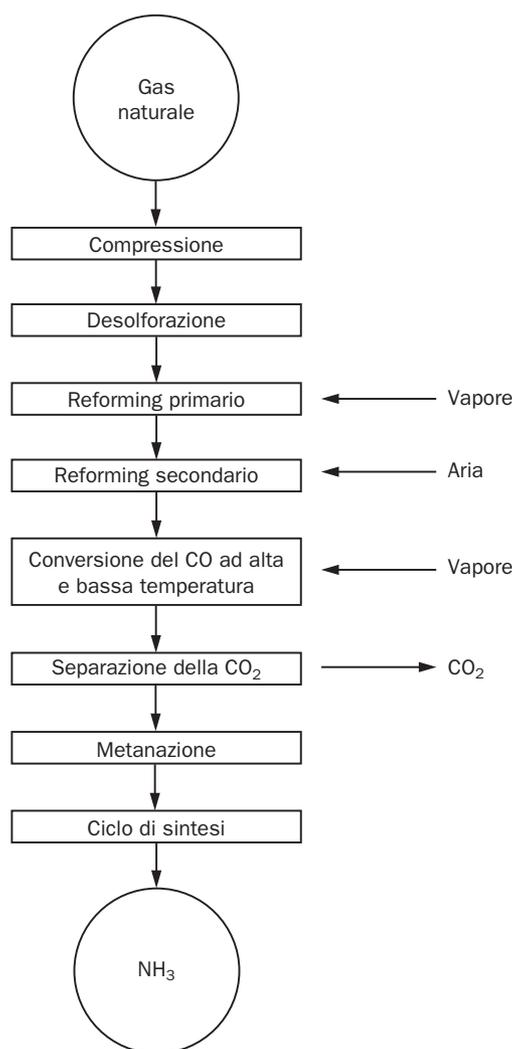
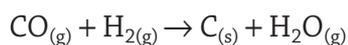
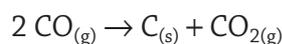


Fig. 12.2 ► Schema a blocchi del processo di *steam reforming* e sintesi dell'ammoniaca.

Reforming primario

La carica desolforata passa al *reforming primario*, dove, previa aggiunta di vapore, avviene la reazione (12.10) su catalizzatori a base di nichel, generalmente supportato su allumina. Si opera a $700 \div 900$ °C e sotto moderata pressione in reattori costituiti da tubi riempiti di catalizzatore posti all'interno di forni che con i loro bruciatori forniscono il calore richiesto dalla reazione. La conversione è limitata a circa il 70%.

Il vapore ha anche la funzione di inibire la formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore per le seguenti reazioni:



Reforming secondario

Segue il *reforming secondario* in cui si completa la conversione con l'aggiunta di aria, per cui si ha un'ossidazione parziale del gas ancora non convertito. Si

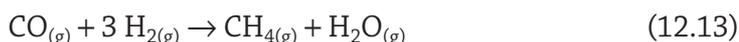
opera a circa 1000 °C in un reattore adiabatico a letto fisso con un catalizzatore simile a quello del reforming primario. Con l'aria si aggiunge l'azoto necessario alla sintesi dell'ammoniaca nell'opportuno rapporto stechiometrico. Negli impianti per la sintesi del metanolo, invece, si spinge la reazione di *steam reforming* fino a conversione completa e mancano, ovviamente, gli stadi successivi di conversione del CO.

Conversione
dell'ossido
di carbonio

Tutto il carbonio presente nella carica ora è sotto forma di CO che, nel caso della sintesi dell'ammoniaca, deve essere allontanato. Per farlo lo si converte in CO₂ sfruttando anche il vapore ancora presente nel gas e ottenendo così altro idrogeno, secondo la reazione (12.5). Essendo la reazione esotermica e quindi favorita alle basse temperature, si opera inizialmente a temperature moderatamente elevate (350 ÷ 450 °C) per sfruttare la maggior velocità di reazione su catalizzatori a base di ossidi di ferro e cromo, poi a temperature più basse (200 ÷ 250 °C), in un secondo stadio su catalizzatori a base di Cr₂O₃, ZnO e Al₂O₃, per sfruttare l'equilibrio più favorevole. In questo stadio si aggiunge ulteriore vapore d'acqua, in eccesso sullo stechiometrico, per portare a completezza la reazione. Segue la condensazione dell'eccesso rimasto. Segue la rimozione della CO₂, generalmente per assorbimento con soluzioni alcaline, senza bisogno di ulteriore compressione poiché il gas è già sotto pressione.

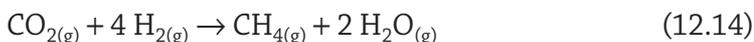
Metanazione

Il gas di sintesi è costituito ora solo da idrogeno e azoto, oltre a impurezze costituite da CO e CO₂ residui e da gas inerti, principalmente argo. La purificazione viene effettuata per *metanazione*, cioè trasformando CO e CO₂ residui in metano che si comporta da inerte nella sintesi dell'ammoniaca. Per il CO la reazione è esattamente l'inversa della (12.10):



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -206 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -142 \text{ kJ} \quad \Delta G^{\circ} < 0 \text{ per } T < \sim 620 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

per la CO₂ si ha:



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -165 \text{ kJ} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -113 \text{ kJ} \quad \Delta G^{\circ} < 0 \text{ per } T < \sim 590 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Si opera su catalizzatori a base di ferro o di nichel supportato in reattori adiabatici a letto fisso a 300 ÷ 400 °C.

Segue un raffreddamento per condensare l'acqua formatasi, a sua volta eventualmente seguito da disidratazione su *setacci molecolari* con cui l'umidità residua scende al di sotto di 1 ppm.

Nella seguente tabella si riporta una tipica composizione del gas di sintesi così ottenuto.

H ₂	N ₂	CH ₄	Ar	CO + CO ₂	H ₂ O
73,65%	24,55%	1 ppm ÷ 0,8%	100 ppm ÷ 0,34%	2 ÷ 10 ppm	< 1ppm

Tab. 12.2 ► Tipica composizione in volume del gas per la sintesi dell'ammoniaca.

Processo Kellogg

In Fig. 12.3 è illustrato lo schema del processo *Kellogg* di preparazione del gas di sintesi per *steam reforming* di gas naturale. Il reforming primario avviene in un forno tipo box (1) con bruciatori posti in alto. Lungo il camino (2) sono posti una serie di scambiatori per recuperare il calore dei fumi di combustione, utilizzati per preriscaldare l'aria per il reforming secondario, il gas naturale e il vapore. Il gas naturale, compresso a 30 ÷ 40 bar (3), viene preriscaldato (4), desolfurato (5), quindi addizionato di vapore e ulteriormente preriscaldato (6) e infine fatto passare nei tubi pieni di catalizzatore nel forno (1), dove viene riformato a 750 ÷ 850 °C.

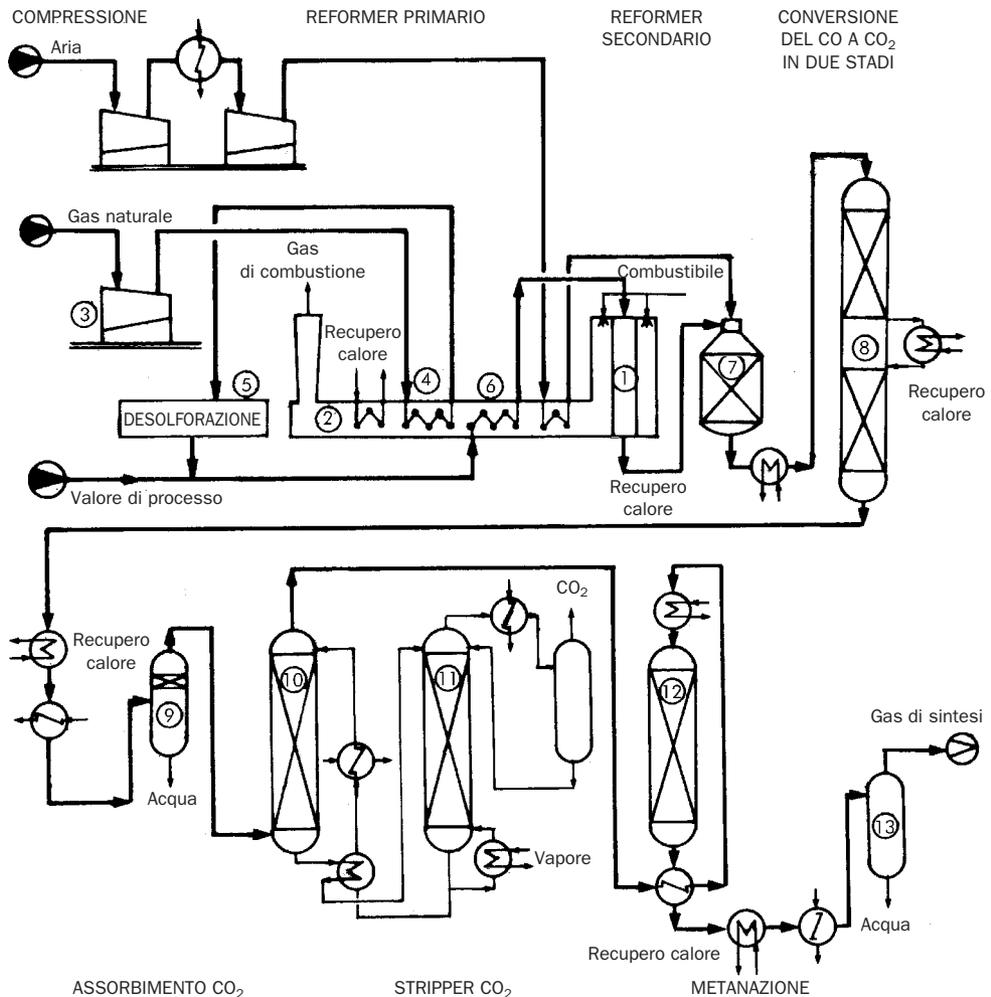


Fig. 12.3 ► Processo Kellogg di produzione di gas di sintesi da gas naturale.

Dal reforming primario la carica passa al secondario (7) dove arriva anche l'aria preriscaldata. Il gas di sintesi passa alla conversione del CO a CO₂ (8), prima ad alta poi a bassa temperatura. Dopo opportuni recuperi termici il gas viene raffreddato in modo da condensare e separare (9) il vapor d'acqua ancora presente. Il gas passa, quindi, all'assorbimento della CO₂ (10), che viene allontanata per desorbimento a caldo a bassa pressione (11), rigenerando così la soluzione alcalina che viene riciclata all'assorbimento. Segue la metanazione (12), poi il gas viene raffreddato, così

da poter separare il vapor d'acqua ancora presente che condensa (13), e inviato al ciclo di sintesi.

12.1.4 Problematiche ambientali, igiene e sicurezza

Le *problematiche ambientali* sono diverse a secondo della materia prima, come pure gli investimenti necessari per ridurre le emissioni ai valori richiesti dalle norme.

Gli impianti che utilizzano carbone richiedono particolari trattamenti perché nella gassificazione si producono ceneri e polveri, in alcuni casi si ha anche la formazione di sottoprodotti liquidi come catrame e fenoli. Il contenuto di zolfo di alcuni carboni può essere alquanto elevato e di conseguenza ciò incide sugli impianti di depurazione del gas di sintesi in cui si ritrova tutto lo zolfo trasformato in H_2S e COS . Le condense possono contenere cianuri di metalli pesanti e ammoniaca che ne complicano lo smaltimento.

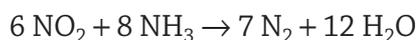
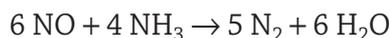
L'ossidazione parziale di oli pesanti ha problemi simili all'impiego del carbone ma la quantità degli inquinanti è notevolmente minore. Il particolato e la fuliggine, separati dal gas di sintesi, vengono riciclati alla gassificazione.

Lo *steam reforming* di gas naturale o di idrocarburi leggeri è decisamente il più pulito sistema di produzione di idrogeno e gas di sintesi, se si esclude l'elettrolisi. Spesso il contenuto di zolfo del gas naturale è così basso che basta l'adsorbimento su ZnO per la depurazione, senza la produzione di effluenti gassosi.

Le condense di processo possono contenere piccole quantità di composti organici. Per rimuoverli, le condense vengono strippate a pressione sufficientemente alta da rendere possibile il riciclo del vapore ottenuto, contenente gli inquinanti, al reforming. In questo modo si evita il rilascio nell'ambiente di queste sostanze e si rende possibile il riciclo delle condense depurate in caldaia, riducendo così il consumo d'acqua del processo.

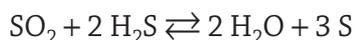
Oltre le emissioni direttamente imputabili alle materie prime, bisogna considerare quelle di tutti i processi di combustione associati, come forni, caldaie, ecc. Anche in questo caso, a seconda del combustibile impiegato, si potranno avere, ceneri, particolato, SO_2 , NO_x .

Per quanto riguarda il trattamento delle emissioni, ed in particolare per la depolverizzazione dei fumi, si rimanda al § 7.11 del Vol. I. Mentre per la depurazione dai composti solforati e dagli ossidi d'azoto si possono utilizzare diversi trattamenti, sia termici che catalitici. In particolare gli ossidi d'azoto vengono ridotti a N_2 con processi termici o catalitici, come riducente si usa metano ma più spesso ammoniaca, in quest'ultimo caso le reazioni sono:



Processo Claus

Per i composti solforati sono possibili diversi trattamenti. I più usati si basano sul processo *Claus*, in cui SO_2 e H_2S si disproporzionano a zolfo elemento, secondo la reazione:



che viene condotta in due fasi: una prima termica ad alta temperatura e una seconda catalitica a bassa temperatura.

Per quanto riguarda la **sicurezza**, il maggior rischio specifico del processo è indubbiamente collegato agli ampi intervalli di esplosività e infiammabilità delle miscele idrogeno-aria (v. Tab. 12.1). Fortunatamente la temperatura di autoaccensione non è bassa, basta però il minimo innesco per il verificarsi di un incidente. Anche il CO presente nel gas di sintesi è altamente infiammabile.

Per quanto riguarda la **tossicità**, l'idrogeno non è tossico, ma elevate concentrazioni abbassano quella dell'ossigeno per cui c'è il pericolo di asfissia. Invece, il monossido di carbonio è estremamente pericoloso poiché è un gas inodore, incolore, insapore ed altamente tossico. I sintomi dell'avvelenamento sono mal di testa, vertigini, nausea, vomito. Poiché il CO trasforma l'emoglobina del sangue in carbossiemoglobina, incapace di trasportare l'ossigeno del sangue, l'unico antidoto consiste nel far respirare aria arricchita con ossigeno. Durante le fermate per manutenzione s'impone la bonifica delle apparecchiature, sia per la tossicità del CO, sia per la facile infiammabilità del gas di sintesi.

12.2 LA SINTESI DELL'AMMONIACA

L'**ammoniaca** è tra i più importanti prodotti chimici, sia perché serve per la preparazione di svariati prodotti, ma soprattutto perché è la materia prima d'elezione per la preparazione dei fertilizzanti azotati.

12.2.1 Il problema della fissazione dell'azoto

La quasi totalità dell'azoto (oltre il 99,9%) è presente sulla Terra come molecola biatomica di notevole stabilità, mentre per essere assimilato dai vegetali deve essere disponibile come nitrato. L'azoto è un elemento essenziale anche per la crescita delle piante quale componente degli amminoacidi e degli acidi nucleici.

Come si può vedere dalla Fig. 12.4, l'azoto molecolare viene fissato (scisso) naturalmente da diverse specie batteriche che lo riducono ad ammoniaca. Alcuni di questi batteri (*ryzhobia*) vivono in simbiosi con le leguminose da cui attingono il glucosio per i loro bisogni energetici e in cambio cedono loro azoto assimilabile. L'azoto viene fissato anche dalle scariche elettriche che avvengono nell'atmosfera con formazione di ossidi d'azoto e trasportato sul terreno dalle piogge, ma questo resta un apporto minimale. I nitrati però non si accumulano nel terreno perché in parte vengono dilavati facilmente per la loro elevata solubilità e trasportati in mare, e in parte si ritrasformano in azoto via ossidi. Si stima che solo un terzo dell'azoto fissato sia assimilato dalle piante, un altro terzo sia dilavato e il restante venga denitrificato ad azoto molecolare. Nei terreni non coltivati, alla fine del loro ciclo vitale, le piante restituiscono per la degradazione microbica l'azoto, come gli altri elementi, al terreno. Nei terreni coltivati, invece, l'aspor-

tazione del prodotto agricolo impoverisce man mano il terreno degli elementi nutritivi.

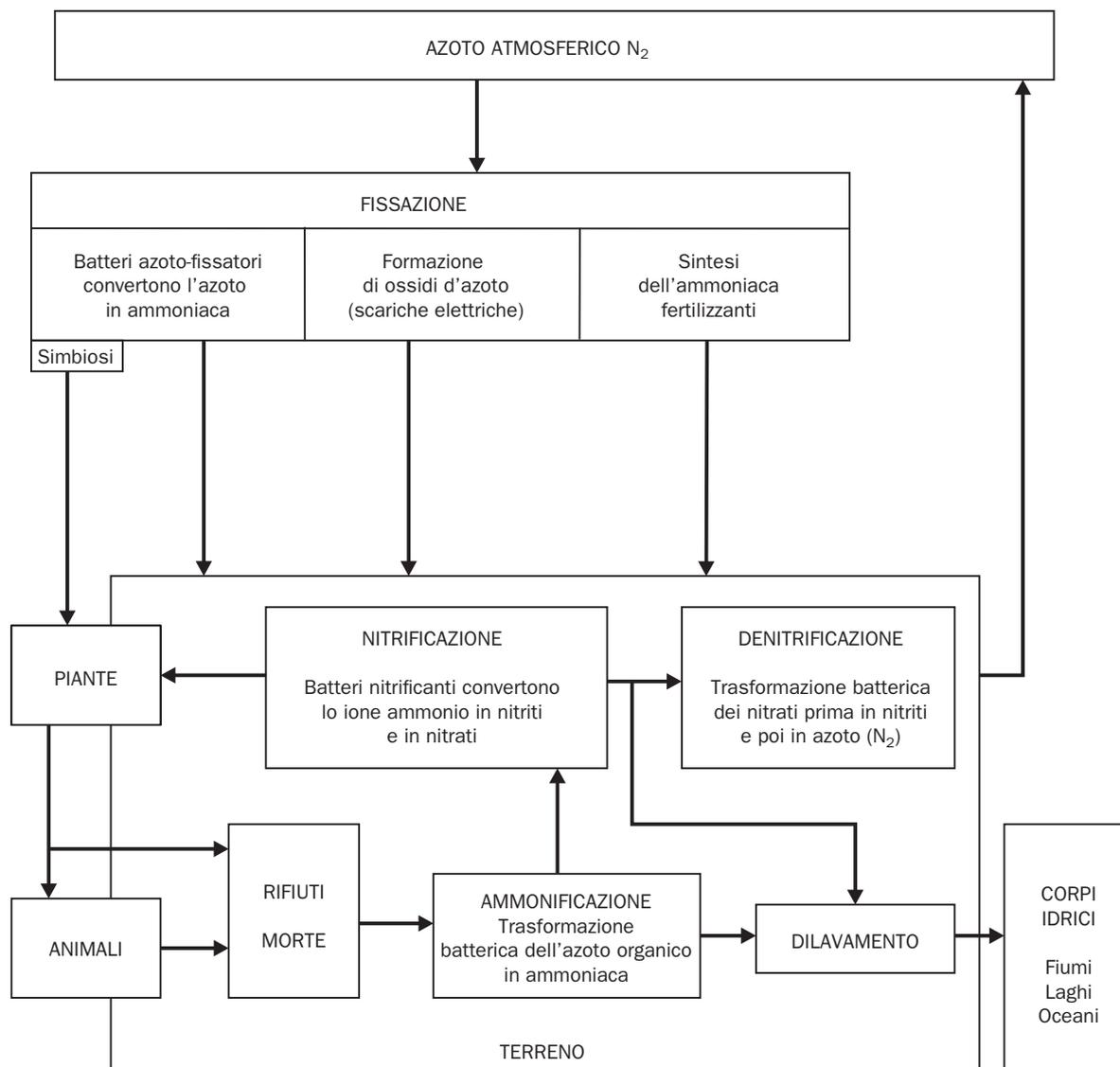


Fig. 12.4 ► Ciclo biochimico dell'azoto.

**Nascita
dell'industria
dei fertilizzanti**

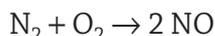
Fino all'inizio del XIX secolo l'azoto assimilabile disponibile in natura era sufficiente a soddisfare i bisogni alimentari della popolazione del tempo. Quando Liebig chiarì con i suoi studi che le piante assimilavano gli elementi nutritivi solo in forma inorganica, evidenziando anche che azoto, fosforo e potassio erano gli elementi necessari in maggior quantità ai vegetali, si cominciò a sviluppare l'industria dei fertilizzanti per rendere disponibili queste sostanze sul mercato.

Contemporaneamente, anche per le migliori condizioni di vita, la popolazione mondiale, sostanzialmente stazionaria fino a quell'epoca, cominciò a crescere a ritmi molto sostenuti incrementando così la domanda di derrate alimentari che pote-

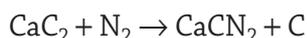
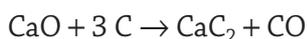
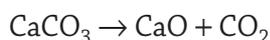
va essere soddisfatta solo incrementando la produttività del suolo con l'apporto da parte dell'uomo di sostanze fertilizzanti.

Processo
Birkeland-Eyde

Per quanto riguarda l'azoto, si ricorse inizialmente al *guano* del Perù, deiezioni essiccate di uccelli ricche di nitrati, e al *salnitro del Cile* (nitrato di sodio). All'inizio del '900, la disponibilità di energia idroelettrica, inizialmente di difficile distribuzione per la scarsa estensione delle reti, permise lo sviluppo del processo di *Birkeland-Eyde* di ossidazione dell'azoto atmosferico nell'arco elettrico a oltre 3000 °C, secondo la reazione:



Per raffreddamento e per ulteriore ossidazione si forma NO_2 , che per assorbimento in acqua disproporziona ad acido nitrico e nitroso. Per le basse rese e per gli elevati consumi di energia elettrica, questo processo fu rapidamente soppiantato dalla produzione di cianammide di calcio con il processo *Frank-Caro*, in cui il CaO , ottenuto dalla decomposizione termica del calcare, viene trasformato in carburo per reazione con carbone. Il carburo, a sua volta, con azoto dà la calcio cianammide che, sparsa nel terreno, si idrolizza lentamente rilasciando ammoniaca che, per ossidazione, dà i nitrati. Le reazioni sono le seguenti:



Processo
Haber-Bosch

Anche se il processo *Frank-Caro* consumava meno di 1/4 dell'energia richiesta da quello di *Birkeland-Eyde*, restava pur sempre oneroso per l'endotermicità delle reazioni implicate. Nel 1900 **Friedrich Wilhelm Ostwald** (chimico tedesco lettone, 1853-1932; premio Nobel per la Chimica nel 1909), sulla scorta delle sue ricerche in laboratorio, propose alla BASF lo studio della sintesi dell'ammoniaca dagli elementi con un catalizzatore a base di ferro a pressione ambiente. Per le difficoltà dell'epoca nelle tecniche analitiche e nella comprensione degli equilibri chimici, i suoi dati non risultarono riproducibili e non fu possibile brevettare il procedimento. Gli studi furono ripresi da **Fritz Haber** (chimico tedesco, 1868-1934; premio Nobel per la Chimica nel 1918, proprio per la sintesi dell'ammoniaca) che, insieme a Nernst, studiò a fondo l'equilibrio della sintesi e comprese l'importanza di operare sotto pressione, riuscendo nello scopo. Haber propose i suoi studi alla BASF dove, nel 1909, avviò il primo impianto pilota insieme ad **Alwin Mittasch** (chimico tedesco, 1869-1953) che poi scoprì la formula del catalizzatore. Nel 1913, con il contributo di **Carl Bosch** (chimico ed ingegnere tedesco, 1874-1940; premio Nobel per la Chimica nel 1931) che sviluppò l'impianto e le necessarie apparecchiature per le alte pressioni, prese l'avvio la produzione industriale dell'ammoniaca sintetica che ben presto soppiantò tutti gli altri metodi di fissazione dell'azoto con il metodo da allora denominato *processo Haber-Bosch*. Gli ulteriori sviluppi nella produzione in larga scala di ammoniaca a basso prezzo hanno avuto un notevole impatto sull'incremento della produzione alimentare del mondo intero. Attualmente si stima che la produzione mondiale di ammoniaca utilizzi più dell'1% dell'energia prodotta e che fornisca circa 1/3 della produzione alimentare mondiale.

12.2.2 Proprietà, produzione ed usi dell'ammoniaca

L'ammoniaca in condizioni normali è un gas incolore meno denso dell'aria, ma sotto pressione liquefa a temperatura ambiente.

È molto solubile in acqua e possiede un elevato calore latente, per cui viene utilizzata anche come fluido frigorifero.

In Tab. 12.3 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche.

PROPRIETÀ	VALORE	PROPRIETÀ	VALORE
Massa molecolare, u	17,0306	Solubilità in acqua, % in massa a 0 °C	42,8
Punto d'ebollizione a 1 bar, °C	- 33,35		
Punto d'ebollizione a 10 bar, °C	25,17	a 60 °C	14,1
Punto di fusione, °C	- 77,7	Densità del gas a c.n., g/dm ³	0,7714
Temperatura critica, °C	133,0	Densità del gas relativa all'aria	0,5967
Pressione critica, bar	114,5	Densità del liquido, kg/dm ³ a - 33,35 °C e 1 atm	0,6818
Calore specifico, J/(kg · °C), a 0 °C	2097,2		
$\Delta H_{\text{fca}}^{\circ}$, kJ/mol	- 46,222	a 15 °C e 7,188 atm	0,6175
Intervallo di esplosività in aria a 1 bar, %	15,5 ÷ 27,5	Temperatura di autoaccensione in aria a 1 bar, °C	651

Tab. 12.3 ► Proprietà chimico-fisiche dell'ammoniaca.

L'ammoniaca è un composto abbastanza stabile a temperatura ambiente, ma si decompone negli elementi ad alta temperatura, specie in presenza di metalli che possono agire da catalizzatori. Anche la reazione di combustione con l'ossigeno è fortemente esotermica, ma l'elevata temperatura di autoaccensione e i ristretti limiti d'esplosività con l'aria permettono di maneggiarla con relativa sicurezza.

Fino al 1960 l'ammoniaca veniva prodotta in piccoli impianti a partire da diverse materie prime a seconda della necessità dei mercati locali.

Con l'avvento della tecnologia dello *steam reforming* e per i bassi costi del gas naturale si è avuta una rapida crescita nella produzione praticamente fino alla fine degli anni '80, per rallentare fino a quasi il 2000, per poi riprendere a crescere fino ad avvicinarsi (2013) ai 140 Mt/anno, sotto la spinta della crescita dei "BRICS" (i Paesi emergenti: Brasile, Russia, India, Cina, Sud Africa) (v. Fig. 12.5).

Attualmente (2013) sono in marcia impianti ad elevata capacità, di oltre 3000 t/d, ed i costruttori offrono impianti da 5000 t/d. Il mercato è ormai globalizzato e molti siti produttivi si sono spostati verso paesi con forte disponibilità di gas naturale o con forti tassi di crescita della popolazione. Nel 2012 i maggiori produttori sono stati Cina (44 Mt), India (12 Mt), Russia (10 Mt), USA (9,5 Mt).

Oltre l'80% dell'ammoniaca viene utilizzata come fertilizzante o per produrre fertilizzanti (urea, nitrato, fosfato, solfato d'ammonio, ecc.), circa il 4% per produrre esplosivi e propellenti (NH₄NO₃, nitroglicerina, trinitrotoluene, nitrocellulosa), circa il 6% polimeri (fibre poliammidiche, acriliche, poliuretani, resine fenoliche,

ureiche, melamminiche). Altri usi industriali comprendono la refrigerazione e la nitrurazione degli acciai. Importante anche l'uso come detergente non schiumoso.

L'ammoniaca viene commercializzata come gas liquefatto o come soluzione acquosa a circa il 30% in massa. I principali parametri analitici per l'ammoniaca anidra sono, oltre al titolo, l'umidità, l'olio e il residuo secco.

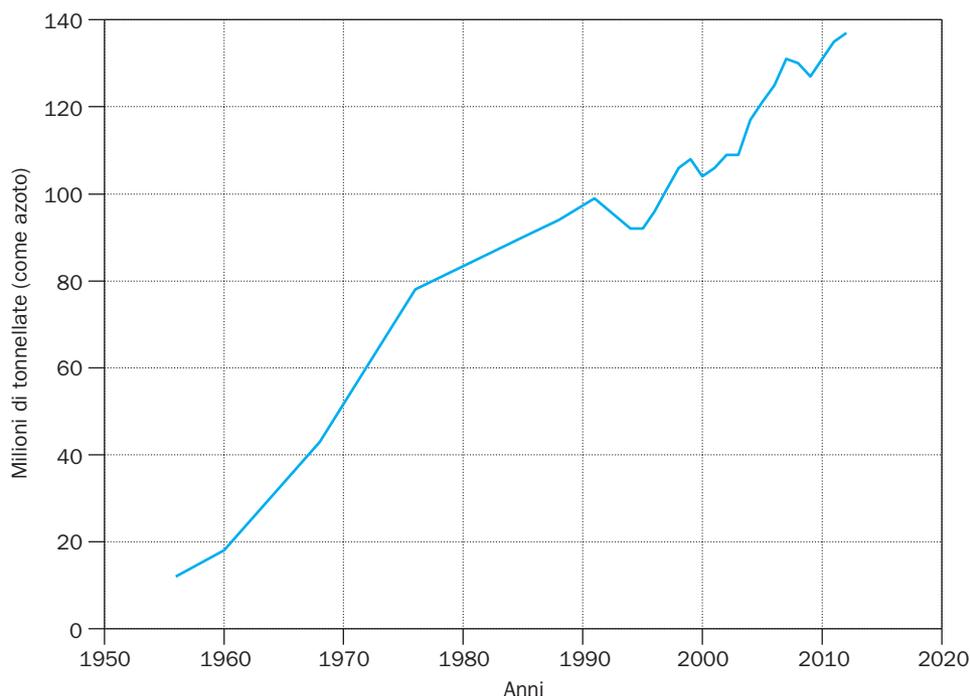


Fig. 12.5 ▶ Produzione mondiale dell'ammoniaca.

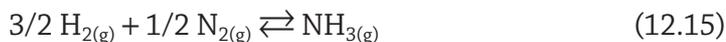
In tab. 12.4 sono riportate le specifiche commerciali per gli usi principali.

IMPIEGHI			
	FERTILIZZANTI E USI VARI	REFRIGERAZIONE	METALLURGIA
Ammoniaca, % min.	99,5	99,98	99,99
Acqua, ppm max	5000	150	33
Olio, ppm max	5	3	2
Gas incondensabili, cm ³ /g max	–	0,2	10

Tab. 12.4 ▶ Specifiche commerciali per l'ammoniaca anidra

12.2.3 Aspetti termodinamici

L'ammoniaca viene sintetizzata dagli elementi secondo la reazione reversibile:



$$\Delta H_{rTa}^{\circ} = -46,19 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_{rTa}^{\circ} = -99,12 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \quad \Delta G_{rTa}^{\circ} = -16,64 \text{ kJ/mol}$$

La reazione è esotermica e decorre con diminuzione del numero di moli, infatti il ΔS° è negativo.

Ne deriva che il ΔG° cresce all'aumentare della temperatura e, come si vede dalla Fig. 12.6, diventa positivo al di sopra di circa 455 K (182 °C).

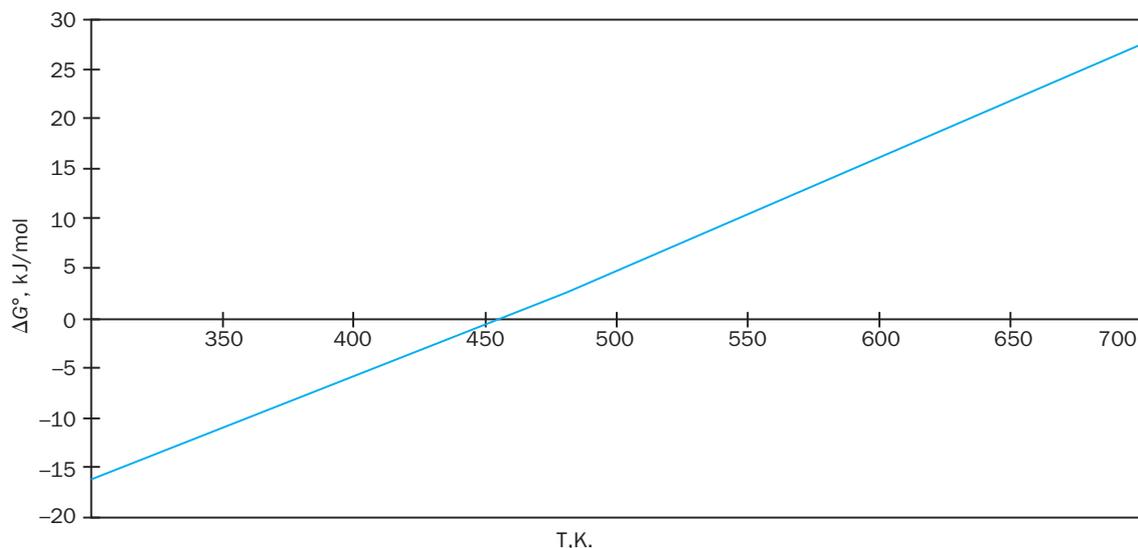


Fig. 12.6 ▶ ΔG° in funzione della temperatura per la sintesi dell'ammoniaca secondo la (12.15).

La (12.15) è sfavorita termodinamicamente al di sopra di 182 °C, ma poiché decorre con diminuzione del numero di moli, è possibile, operando sotto pressione, renderla spontanea anche a temperature più elevate.

Come si vede dalla Fig. 12.7 la percentuale di ammoniaca all'equilibrio aumenta all'aumentare della pressione e al diminuire della temperatura.

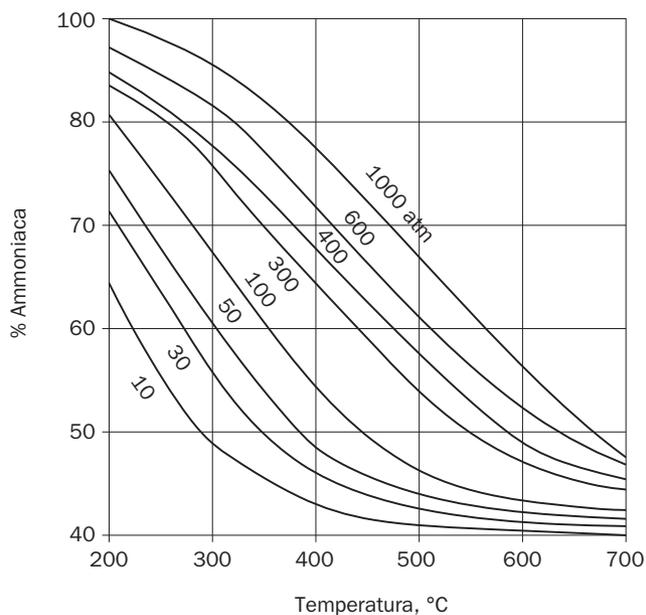


Fig. 12.7 ▶ Percentuale di ammoniaca all'equilibrio a partire da una miscela di reazione in rapporto stechiometrico.

esempio 12.1

Calcolare la resa all'equilibrio per la reazione di sintesi dell'ammoniaca a 10 bar e 500 K partendo da una miscela di reagenti in rapporto stechiometrico e ipotizzando un comportamento assimilabile a quello dei gas ideali. Per la reazione:



il ΔG° in funzione della temperatura è dato dalla seguente espressione:

$$\Delta G^\circ(\text{J}) = -76450 + 62,47 \cdot T \cdot \ln T - 0,0309 \cdot T^2 + 1,968 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 200,8 \cdot T \quad (12.17)$$

Per svolgere l'esercizio si può cominciare a calcolare la costante d'equilibrio dal ΔG° alla temperatura voluta, poi, utilizzando la legge di Dalton, dalla K_p si calcola la K_x alla pressione voluta. Infine dalla K_x si risale alle moli di ammoniaca presenti all'equilibrio e da queste alla resa.

Applicando la (12.17) per 500 K si ricava:

$$\Delta G_{500\text{K}}^\circ = 4892,1 \text{ J}$$

Riprendendo le relazioni tra energia libera e costante d'equilibrio, per la 10.23 abbiamo:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_{T}^\circ}{R \cdot T}} \quad (8.26)$$

Ricordando che $R = 8,3145 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ e che $T = 500 \text{ K}$, sostituendo si ha:

$$\frac{\Delta G_{T}^\circ}{R \cdot T} = \frac{4892,1}{8,31434 \cdot 500} = 1,177$$

da cui si ricava:

$$K_p = e^{-1,177} = 0,3083$$

Tenendo presente la stechiometria della (12.16), esplicitiamo la K_p in funzione delle pressioni parziali ed esprimiamo queste ultime come prodotto delle frazioni molari per la pressione totale, per cui si ha:

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 \cdot P^2}{x_{\text{N}_2} \cdot P \cdot x_{\text{H}_2}^3 \cdot P^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3 \cdot P^2} = \frac{K_x}{P^2} \quad (12.18)$$

da cui si ricava:

$$K_x = K_p \cdot P^2 = 0,3083 \cdot 10^2 = 30,83$$

Indicando con n le moli di ammoniaca presenti all'equilibrio a partire da 1 mol di azoto e da 3 mol di idrogeno, abbiamo:

	INIZIO	EQUILIBRIO	FRAZIONE MOLARE
N_2	1	$1 - n/2$	$(1 - n/2)/(4 - n)$
H_2	3	$3 - (3/2)n$	$3(1 - n/2)/(4 - n)$
NH_3	0	n	$n/(4 - n)$
Σn_i	–	$4 - n$	–

Tab. 12.5 ▶

Sostituiamo le frazioni molari nell'espressione della K_x :

$$K_x = \frac{\frac{n^2}{(4-n)^2}}{\frac{1-n/2}{4-n} \cdot \frac{3^3 \cdot (1-n/2)^3}{(4-n)^3}} = \frac{n^2 \cdot (4-n)^2}{27 \cdot (1-n/2)^4}$$

Estraiamo la radice quadrata dai due membri della precedente espressione per ridurre il grado dell'equazione:

$$\sqrt{K_x} = \frac{n \cdot (4-n)}{\sqrt{27} \cdot (1-n/2)^2}$$

da cui riordinando si ha:

$$(\sqrt{27}/4 \cdot \sqrt{K_x} + 1) \cdot n^2 - (4 + \sqrt{27} \cdot \sqrt{K_x}) \cdot n + \sqrt{27} \cdot \sqrt{K_x} = 0$$

Ricaviamo i valori delle radici:

$$\sqrt{27} = 5,196 \quad \sqrt{K_x} = \sqrt{30,83} = 5,552$$

che sostituiti nell'equazione di 2° grado danno:

$$8,212 \cdot n^2 - 32,85 \cdot n + 28,85 = 0$$

Risolviendo l'equazione di 2° grado si ottiene:

$$n_1 = 1,302 \quad n_2 = 2,698$$

Poiché da 1 mol di azoto si possono formare fino a 2 mol di ammoniaca, solo la prima radice ha significato fisico. Quindi per la (5.16) la resa vale:

$$\eta^{\text{NH}_3} \% = \frac{r_1 \cdot n_p}{n_R^0} \cdot 100 = (1,302/2) \cdot 100 = 65,1\%$$

Influenza degli inerti

Nella pratica bisogna tener conto che il gas di sintesi non è solo costituito da azoto e idrogeno, ma sono presenti anche inerti, principalmente metano e argo, nella misura media del 10%. L'influenza degli inerti sulla resa termodinamica è immediatamente comprensibile considerando la (12.18) da cui si evince come, a parità di pressione totale, gli inerti con la loro presenza deprimano la pressione parziale e la frazione molare di reagenti e prodotti. In pratica è come se si operasse a una pressione inferiore, ed essendo la reazione favorita dalle alte pressioni, la presenza di inerti fa diminuire la resa all'equilibrio.

In Tab. 12.6 sono mostrati alcuni dati che illustrano l'entità del fenomeno.

NH ₃ , % ALL'EQUILIBRIO A 200 atm			
TEMPERATURA, °C	SENZA INERTI	INERTI 10%	DIFFERENZA, %
360	49,62	40,53	9,09
400	38,82	31,71	7,11
440	29,46	24,06	5,40
480	21,91	17,88	4,03
520	16,13	13,16	2,97

Tab. 12.6 ► Ammoniaca all'equilibrio in una miscela 3:1 di H₂ e N₂ anche in presenza di inerti.

12.2.4 Aspetti cinetici

È praticamente impossibile che la sintesi dell'ammoniaca decorra con velocità apprezzabile in assenza di un catalizzatore. Un urto tetramolecolare tra una molecola di azoto e tre di idrogeno è statisticamente impossibile. Un urto bimolecolare secondo la seguente reazione:



con formazione di un intermedio reattivo che potrebbe idrogenarsi facilmente ad ammoniaca, richiede un'energia d'attivazione di oltre 400 kJ.

In pratica per avere per la (12.19) una velocità di reazione appena percettibile bisogna arrivare a temperature di circa 1000 °C, alle quali la reazione è del tutto sfavorita.

Catalizzatori
della sintesi

Un catalizzatore d'idrogenazione molto attivo come il platino non catalizza la sintesi da azoto anche se è in grado di idrogenare gli ossidi d'azoto ad ammoniaca. Tutto questo porta a dedurre che un catalizzatore, per essere attivo in questa sintesi, dovrebbe essere in grado di dissociare il triplo legame della molecola d'azoto, la cui entalpia di legame (v. Cap. 10) risulta particolarmente elevata ($\Delta\hat{H}_{\text{T}_a}^\circ = 945 \text{ kJ/mol}$).

Molti metalli reagiscono con l'azoto formando *nitruri* e perciò sono in grado di dissociarlo. Alcuni formano anzi dei nitruri molto stabili: questi non catalizzano la sintesi. Altri, che formano dei nitruri instabili o che li formano solo sotto elevate pressioni, presentano un'attività catalitica.

Da ciò si deduce che il catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca deve essere in grado di adsorbire dissociativamente l'azoto, ma l'adsorbimento non deve essere talmente forte da rendere non reattivo l'azoto adsorbito, in modo che l'ammoniaca, una volta formata, si possa desorbire facilmente e lasciare liberi, così, i centri attivi per altri atti reattivi.

La cinetica della reazione catalizzata non è di semplice interpretazione, tra le equazioni più usate riportiamo quella di *Temkin e Pyzhev* (12.20) basata sull'ipotesi

che lo stadio cineticamente limitante sia l'adsorbimento dell'azoto, per la reazione diretta, mentre per l'inversa sia il suo desorbimento:

$$r = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = k_d \cdot p_{\text{N}_2} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_i \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{(1-\alpha)} \quad (12.20)$$

dove:

$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt}$ è la velocità di formazione dell'ammoniaca,

$k_d \cdot p_{\text{N}_2} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha$ è la velocità della reazione diretta,

$k_i \cdot \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{(1-\alpha)}$ è la velocità della reazione inversa,

α rappresenta l'ordine di reazione e dipende dalla pressione di sintesi.

12.2.4.1 I catalizzatori della sintesi dell'ammoniaca

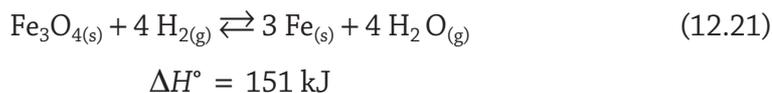
Haber ottenne i primi risultati utilizzando come catalizzatori osmio e uranio, materiali poco convenienti, l'osmio anche molto raro. Mittasch, dopo aver provato migliaia di combinazioni, con minerali dalle più svariate fonti, testò una magnetite proveniente dalla Svezia, ottenendo un catalizzatore di buona attività. Capì che la differenza stava nelle impurezze e, dopo ulteriori numerose prove, realizzò che gli ossidi di alluminio, calcio e potassio erano gli additivi migliori. La "ricetta" non ha subito sostanziali modifiche fin quasi gli anni '90 del secolo scorso (v. Fig. 12.8).



Fig. 12.8 ► Catalizzatore a base di magnetite.

La *magnetite* è l'ossido misto di Fe^{II} e Fe^{III} , di formula Fe_3O_4 , appartenente al gruppo mineralogico degli *spinelli*, ossidi misti di metalli bivalenti e trivalenti. Per arrivare al catalizzatore l'ossido è ridotto in modo da formare un materiale altamente poroso costituito da aggregati microcristallini (*crystalliti*) di ferro metallico, che è l'effettivo catalizzatore della sintesi.

La riduzione si effettua con idrogeno, secondo la reazione:



La riduzione può essere effettuata direttamente nel reattore di sintesi, con il gas di sintesi, oppure separatamente, da parte del produttore del catalizzatore, che in questo caso è detto *preridotto*. Il catalizzatore preridotto è poi riossidato superficialmente per impedire, dato lo stato finemente suddiviso del metallo, pericoli di incendio in presenza di ossigeno.

Oltre all'ossido di ferro sono presenti nel catalizzatore altri ossidi, in particolare Al_2O_3 , MgO , CaO , K_2O , privi di attività catalitica di per sé, ma che svolgono la funzione di *promotori*. In Tab. 12.7 è riportata la composizione media dei catalizzatori industriali non ridotti e preridotti.

	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	ALTRI
Non ridotto	–	33 ÷ 36	57 ÷ 70	0,6 ÷ 3,3	0,5 ÷ 1,1	0,3 ÷ 4,5	0,6 ÷ 3	0,3 ÷ 0,8
Preridotto	85 ÷ 91	–	–	0,1 ÷ 3,7	0,7 ÷ 0,9	0,4 ÷ 6	0,1 ÷ 4,7	0,5 ÷ 1,2

Tab. 12.7 ► Composizione media (% in massa) dei catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca.

Promotori della catalisi

L'azione dei promotori è duplice. Al_2O_3 , MgO , CaO sono detti *promotori protettori* in quanto hanno la funzione di proteggere il catalizzatore dall'invecchiamento. Infatti nel catalizzatore, in assenza dei protettori, l'attività decade rapidamente in quanto nelle condizioni di reazione (150 ÷ 200 bar e oltre 350 °C) si ha una rapida aggregazione dei cristalliti con accrescimento delle loro dimensioni e conseguente diminuzione dell'area specifica e dei centri attivi. I protettori non vengono ridotti e restano allo stato di ossido interponendosi così tra i cristalliti di ferro e impedendo quei fenomeni di crescita dei cristalli che causerebbero il decadimento dell'attività. Gli ossidi alcalini (K_2O) e in una certa misura anche CaO , agiscono invece da *promotori attivatori*, in quanto impartendo una certa alcalinità al catalizzatore facilitano il desorbimento dell'ammoniaca dalla superficie del catalizzatore man mano che si forma.

Veleni

Nei moderni impianti, in cui si riesce ad ottenere un gas di sintesi particolarmente puro e il controllo della temperatura di reazione è particolarmente accurato, la vita del catalizzatore può arrivare anche a 20 anni. Molte sostanze possono agire da veleno. Con un'accurata preparazione del catalizzatore, i possibili veleni possono solo entrare nel reattore con il gas di sintesi. Limiteremo pertanto l'analisi a queste sostanze.

Gli *idrocarburi* possono provenire sia dai lubrificanti delle macchine utilizzate nell'impianto, come i compressori, sia dal gas di sintesi. Le paraffine leggere, come il metano, si comportano da inerti e non disturbano, quelle pesanti, come pure gli altri idrocarburi, possono pirolizzare sul catalizzatore lasciando depositi carboniosi che agiscono da veleni per ricoprimento. Gli idrocarburi insaturi si adsorbono fortemente sul catalizzatore e sono rapidamente idrogenati nelle con-

dizioni di sintesi. Essendo l'idrogenazione una reazione esotermica si possono avere surriscaldamenti localizzati con sinterizzazione in quel punto del catalizzatore.

L'ossigeno e i composti ossigenati, quali CO, CO₂, H₂O ossidano il catalizzatore che viene poi ridotto di nuovo dal gas di sintesi, per cui l'avvelenamento è di tipo temporaneo, ma la sequenza ossidazione - riduzione, per l'elevata mobilità degli ioni Fe²⁺, favorisce fenomeni di ricristallizzazione e di crescita dei cristalli di ferro con decadimento permanente dell'attività. Inoltre CO e CO₂ verrebbero idrogenati a CH₄ secondo le (12.13) e (12.14), reazioni esotermiche che possono provocare surriscaldamenti localizzati.

I composti solforati possono essere presenti principalmente per una cattiva depurazione del gas di sintesi, ma possono anche derivare dalle tracce di lubrificante. Nelle condizioni di sintesi si ha una rapida trasformazione del ferro in solfuro in modo irreversibile, per cui i composti solforati rappresentano i veleni più temibili per il catalizzatore.

12.2.4.1.1 I nuovi catalizzatori

Fin dalle ricerche di Haber era noto che l'osmio e il rutenio erano degli ottimi catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca. L'osmio, molto raro, forma degli ossidi molto volatili ed estremamente tossici, mentre il rutenio non ha i problemi di tossicità ed è meno raro dell'osmio. Sul rutenio si è a lungo concentrata la ricerca, soprattutto per individuare un supporto idoneo ad elevata superficie specifica per disperdere finemente il rutenio, in modo che la quantità impiegata fosse sufficientemente piccola da rendere competitivo il suo impiego rispetto ai catalizzatori al ferro. Attualmente si utilizza come supporto grafite con un'elevata superficie specifica (300-400 m²/g) su cui il rutenio è disperso su scala nanometrica. Con i catalizzatori al rutenio, ad elevata attività, è possibile operare a pressioni inferiori ai 100 bar con un notevole risparmio nei costi energetici, oppure aumentare notevolmente la resa a parità di pressione.

La ricerca ha continuato a innovare anche i catalizzatori al ferro da magnetite. L'introduzione dell'ossido di cobalto (CoO) come promotore attivatore è stata una delle migliorie più significative che ha innalzato notevolmente l'attività catalitica, rendendo possibile operare a pressioni più basse. Alla metà del 1990, ricercatori cinesi hanno trovato che la *wustite*, un ossido non stechiometrico del ferro (Fe_{1-x}O, con x = 0,03-0,15), utilizzata al posto della magnetite, permette di ottenere catalizzatori molto più attivi con prestazioni quasi simili a quelli al rutenio.

Quindi, i catalizzatori in uso attualmente sono quelli al ferro da magnetite con i promotori tradizionali, quelli promossi anche con CoO, quelli al ferro da wustite e quelli al rutenio. Bisogna tenere presente che la durata dei catalizzatori tradizionali supera i 20 anni e che la tipologia del catalizzatore è strettamente connessa con quella del reattore e del sistema di scambio termico, per cui, tranne che per gli impianti nuovi, il cambio di catalizzatore è un investimento che richiede modifiche più o meno importanti i cui costi debbono essere giustificati dal miglioramento delle prestazioni.

12.2.5 I reattori di sintesi

Il reattore è sicuramente la parte più importante dell'impianto. Essendo la sintesi dell'ammoniaca una reazione esotermica interessata da equilibrio e condotta ad alta pressione, il progetto del reattore riveste particolare importanza ai fini dell'ottenimento delle migliori rese. Ricordiamo che per questo tipo di reazioni, per una data conversione, la velocità di reazione non varia monotonicamente con la temperatura ma presenta un massimo per un preciso valore (v. § 11.4 e Fig. 11.6); inoltre la temperatura di massima velocità diminuisce all'aumentare della conversione. Per cui praticamente tutti i reattori hanno dei sistemi di scambio termico per seguire il più possibile il profilo ottimale di temperatura. I sistemi di scambio possono essere suddivisi in:

- scambio entrata/uscita;
- scambio attraverso parete tra i letti catalitici caldi e i reagenti;
- scambio per miscelazione con reagenti freddi (*quench*).

Reattore
Kellogg

In Fig. 12.9 è illustrato uno dei reattori più diffusi (*Kellogg*). I reagenti entrano dall'entrata principale, percorrono lo spazio anulare tra il tubo di forza e i cestelli porta catalizzatore con i quali scambiano calore riscaldandosi. Passano quindi nello scambiatore entrata/uscita, dove si riscaldano ulteriormente raffreddando il gas in uscita, dopo di che arrivano al 1° letto catalitico che attraversano. All'uscita dal 1° letto, ulteriormente riscaldatisi per il calore di reazione, vengono raffreddati per miscelazione con reagenti freddi. Arrivano poi al 2° letto, all'uscita del quale vengono di nuovo raffreddati per *quench* con reagenti freddi. Infine passano sul 3° letto e quindi, previo raffreddamento per scambio con i reagenti in ingresso, escono dal reattore. Per un migliore controllo della temperatura è presente un'entrata di by-pass che permette di parzializzare il flusso di reagenti allo scambiatore entrata/uscita.

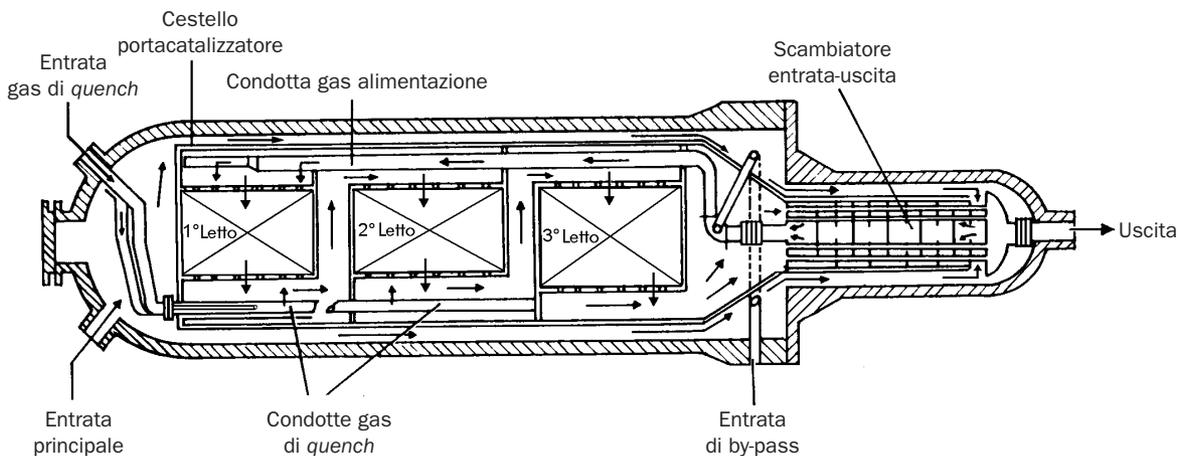


Fig. 12.9 ▶ Reattore Kellogg “a collo di bottiglia”, di tipo orizzontale a tre letti catalitici a flusso trasversale.

Possiamo pure notare come i letti catalitici non siano tutti uguali ma aumentino di volume dal 1° al 3°, sia perché la velocità di reazione, e quindi il calore sviluppato, diminuisce all'aumentare della conversione, sia perché la portata dei gas aumenta da un letto all'altro per l'aggiunta del gas di *quench*. Inoltre, in questo reattore, i letti catalitici sono a *flusso trasversale*. Altre possibilità sono il flusso assiale e quello radiale (v. Fig. 12.10).

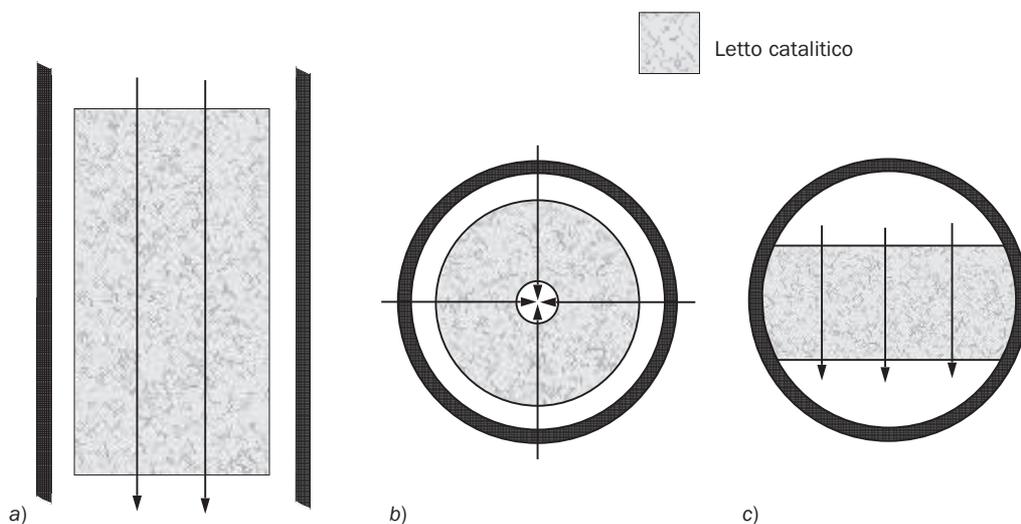


Fig. 12.10 ► Flusso dei gas attraverso i letti catalitici: a) assiale; b) radiale; c) trasversale.

Poiché lo spessore dei serbatoi cilindrici per resistere ad una certa pressione è proporzionale al diametro, i reattori di sintesi dell'ammoniaca sono sviluppati soprattutto in lunghezza (v. Fig. 12.11).



Fig. 12.11 ► Reattore per la sintesi dell'ammoniaca in costruzione.

Anche se i grandi impianti da oltre 3000 t/d operano con più reattori, la potenzialità del singolo reattore resta comunque elevata, per cui si è generalmente

abbandonata la tradizionale disposizione a flusso assiale poiché avrebbe causato alte perdite di carico per l'elevata lunghezza del letto catalitico. Si è così passati agli altri due sistemi: il sistema a flusso trasversale permette un flusso più uniforme, quello a flusso radiale permette di sfruttare meglio lo spazio per il catalizzatore.

Entrambi rendono possibile l'adozione di catalizzatori di più piccole dimensioni poiché causano minori perdite di carico, essendo minore lo spessore dello strato attraversato. Ciò permette di utilizzare un catalizzatore più attivo poiché ha una maggiore superficie specifica.

Un particolare schema innovativo è quello sviluppato recentemente dalla *Ammonia Casale*, società svizzera di origini italiane.

Lo schema a flusso assiale-radiale (v. Fig. 12.12a) a letti adiabatici inframmezzati con *quench* di reagenti freddi, è stato modificato inserendo un sistema di scambio a piastre immerse nei letti catalitici in cui passano i reagenti freddi (v. Fig. 12.12b) che rimuovono il calore man mano che la reazione lo sviluppa, minimizzando l'escursione termica, per cui il reattore è detto quasi isoterma (v. Fig. 12.12c).

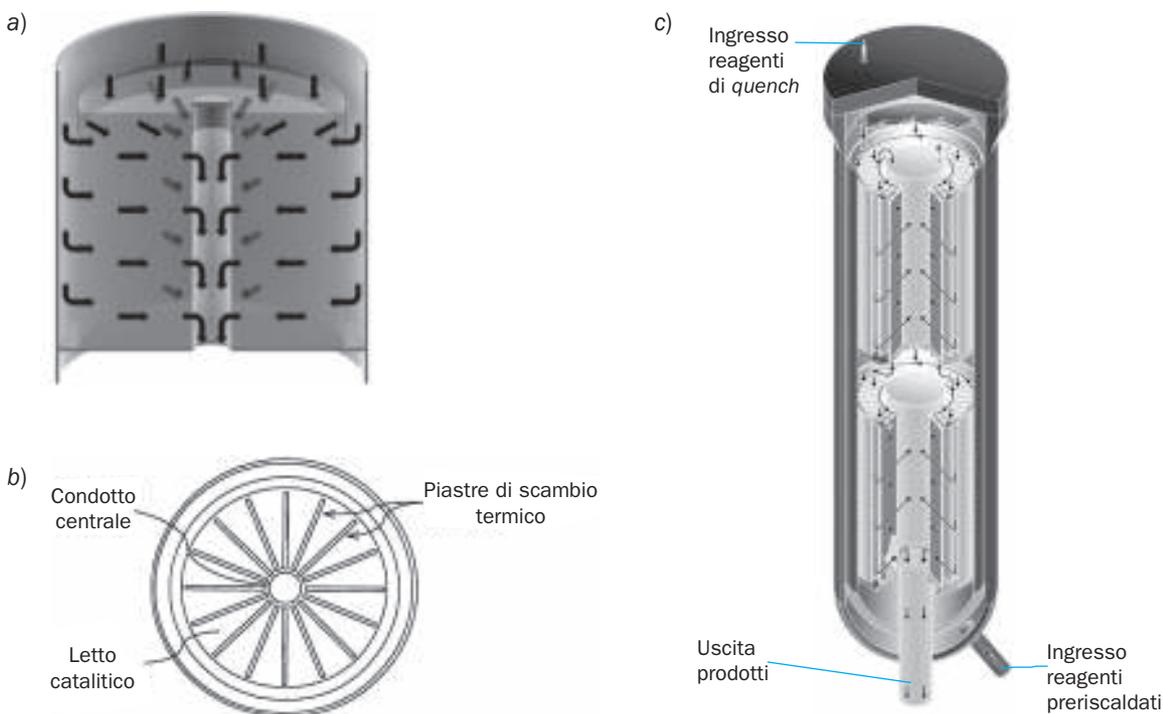


Fig. 12.12 ▶ Reattore Ammonia Casale a letti adiabatici quasi isotermi: a) Flusso assiale-radiale; b) sezione trasversale con evidenziate le piastre di scambio; c) spaccato del reattore.

Si ottiene così un profilo di temperatura praticamente sovrapposto a quello di massima velocità in funzione della resa, con notevole aumento nella produttività del reattore; con i reattori a letti catalitici sostanzialmente adiabatici inframmezza-

ti a sistemi di raffreddamento, invece, si può solo approssimare il profilo termico di massima velocità con uno a zigzag (v. Fig. 12.13).

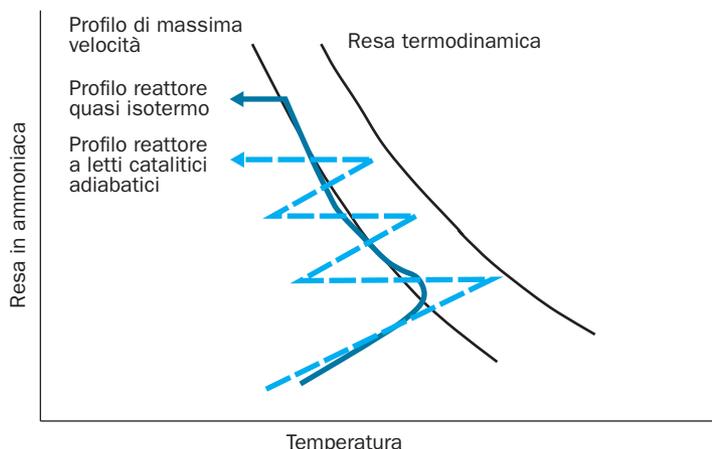


Fig. 12.13 ▶ Per avere la massima produttività il profilo di temperatura del reattore deve essere il più possibile prossimo a quello di massima velocità. Nei reattori a letti catalitici adiabatici, la temperatura e la resa aumentano quando i reagenti attraversano i letti catalitici, in quanto reagiscono; mentre la temperatura scende e la resa non cambia nelle zone di scambio termico. Ne risulta che il profilo di temperatura del reattore si avvicina a quello di massima velocità con un andamento a zigzag, con dei tratti alquanto discosti dal percorso ottimale. Nel reattore Casale quasi isoterma, l'articolato sistema di scambio con i reagenti freddi, fa sì che il profilo termico sia alquanto vicino a quello ideale. Le frecce indicano la direzione seguita dai reagenti.

12.2.6 Compressori

I compressori rivestono particolare importanza dato che debbono portare il gas di sintesi da 30-40 bar a cui mediamente viene prodotto a 150 ÷ 200 bar della pressione di sintesi.

Nel non lontano passato ci fu in questo campo un cambiamento sostanziale quando si progettaron impianti ad alta potenzialità. Le elevate portate richieste fecero abbandonare i compressori alternativi, le cui dimensioni sono strettamente collegate alle portate, per i compressori centrifughi il cui rendimento invece aumenta con la capacità (v. Cap 6). Generalmente si utilizzano compressori centrifughi multistadio a due o tre corpi azionati da turbine a vapore ad accoppiamento diretto, con raffreddamento intermedio. Così è anche conseguito il vantaggio di non avere il gas di sintesi inquinato dall'olio lubrificante presente nei compressori alternativi, evitando la necessità di un'ulteriore depurazione e allungando anche la vita del catalizzatore.

12.2.7 Il ciclo di sintesi

Il *ciclo di sintesi* comporta le operazioni di *compressione*, *reazione*, *separazione* dell'ammoniaca e *riciclo* dei non reagiti. Gli schemi di base sono sostanzialmen-

te due, a seconda che la separazione sia prima o dopo la compressione per il riciclo.

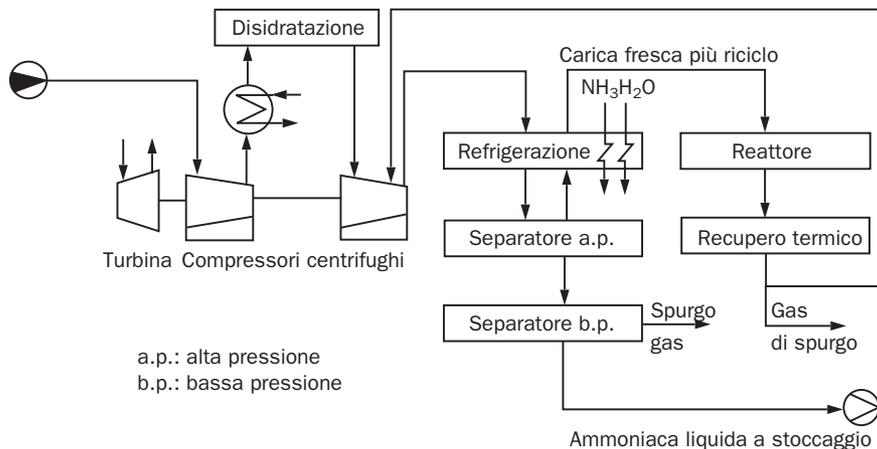


Fig. 12.14 ► Ciclo di sintesi dell'ammoniaca con separazione dopo la compressione per il riciclo.

Come si vede dalla Fig. 12.14, nel caso di separazione dell'ammoniaca dopo la compressione per il riciclo, ai reagenti freschi si aggiunge l'effluente del reattore che entra in uno degli ultimi stadi di compressione, dato che deve solo recuperare le perdite di carico. La miscela passa quindi in una serie di scambiatori in cui la si raffredda prima con acqua, poi con ammoniaca liquida. Così facendo l'ammoniaca presente condensa e si separa dai gas in un separatore ad alta pressione. I gas freddi scambiano con i gas caldi uscenti dal compressore e vanno al reattore. L'effluente del reattore, dopo aver ceduto il calore acquistato nella reazione a un sistema di recupero termico, viene ricompresso alla pressione di sintesi, previo spurgo per il controllo degli inerti. L'ammoniaca liquida passa dal separatore ad alta pressione a quello a bassa pressione dove si liberano i gas che vi sono disciolti, quindi va allo stoccaggio.

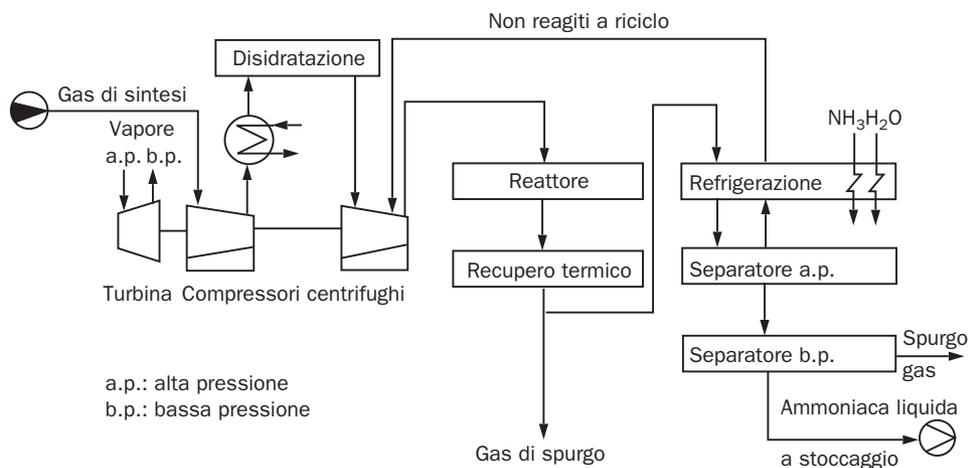


Fig. 12.15 ► Ciclo di sintesi dell'ammoniaca con separazione prima della compressione per il riciclo.

Nell'altro schema (v. Fig. 12.15) i reagenti compressi vanno direttamente al reattore, senza passare prima dallo stadio di refrigerazione e separazione dell'ammoniaca.

Il primo schema (con separazione dopo la compressione per il riciclo) ha il vantaggio di garantire un'elevata purezza del gas di sintesi perché il gas fresco, in arrivo dal compressore, viene praticamente lavato dall'ammoniaca che condensa nel sistema refrigerante. Così le eventuali impurezze, come tracce di lubrificante, di acqua, di CO₂ vengono eliminate per assorbimento in ammoniaca liquida. Di contro, in questo caso, aumenta leggermente il lavoro di compressione perché i gas di riciclo vengono ricompressi prima della separazione dell'ammoniaca prodotta.

Gli impianti più moderni, progettati per ridurre i consumi energetici, utilizzano come disidratanti dopo il raffreddamento all'interstadio del compressore dei *setacci molecolari* che permettono di ottenere un gas ad elevata purezza, in grado di essere inviato direttamente al reattore. In questo caso viene adottato senz'altro il secondo schema (con separazione prima della compressione per il riciclo) che permette inoltre una più spinta condensazione nel sistema di refrigerazione, dato che l'effluente del reattore non viene diluito dal gas fresco. Ciò comporta una minore concentrazione dell'ammoniaca nell'alimentazione al reattore e quindi una maggiore velocità di reazione.

12.2.8 Variabili operative e fattori che influenzano il processo

Le variabili operative da cui dipende l'ottimizzazione del processo sono oltre a temperatura, pressione e velocità spaziale anche il rapporto H₂/N₂ e la portata di spurgo degli inerti. Altri fattori che influenzano il processo sono le dimensioni dei granuli di catalizzatore e il suo invecchiamento.

L'effetto della **temperatura** sull'equilibrio e sulla velocità della reazione è già stato discusso nei paragrafi precedenti. Oltre a ciò possiamo notare che operare a più alta temperatura accorcia la vita del catalizzatore e aumenta l'usura delle apparecchiature. Generalmente la temperatura viene aumentata nel corso dell'esercizio per compensare l'invecchiamento del catalizzatore. Mediamente la sintesi viene condotta tra i 350 ÷ 500 °C.

La **pressione**, come si è già detto, influenza positivamente la reazione, inoltre facilita la separazione dell'ammoniaca per condensazione, diminuisce la quantità dei non reagiti da riciclare e, a parità di volume, fa aumentare la potenzialità delle apparecchiature.

L'alta pressione fa crescere, però, i costi di compressione. Il processo Haber-Bosch operava a 200 bar, il Fauser a pressioni più elevate, 350 ÷ 450 bar, e il Casale anche a 800 bar per poter condensare l'ammoniaca a temperatura ambiente. Con il progredire della ricerca tecnologica la pressione di sintesi è scesa man mano che si passava a nuovi impianti. I moderni impianti ad alta potenzialità operano intorno a 150 bar e, con i nuovi catalizzatori, anche sotto i 100 bar, con risparmio dell'energia di compressione e negli spessori dei materiali. D'altro canto la bassa pressione comporta inevitabilmente basse conversioni ed elevati volu-

mi, quindi la scelta della pressione d'esercizio è frutto di un attento compromesso tra molteplici fattori.

La *velocità spaziale* (v. § 11.6.5) determina il tempo di contatto con il catalizzatore, per cui, all'aumentare della velocità spaziale diminuisce la conversione per passaggio, ma aumenta la produttività dell'impianto perché si opera alquanto lontano dall'equilibrio. D'altro canto elevate velocità spaziali comportano maggiori perdite di carico, più reagenti da riciclare e maggiore lavoro di compressione. Nella pratica il valore ottimale dipende dalle caratteristiche dell'impianto. I valori usuali sono di $8000 \div 60000 \text{ h}^{-1}$, a cui corrisponde una concentrazione dell'ammoniaca nell'effluente del reattore del $10 \div 15\%$ in volume.

L'effetto degli *inerti* sulla resa è stato discusso precedentemente. Oltre ciò bisogna considerare che il loro spurgo costituisce una perdita di reagenti e prodotti. Generalmente, quando il catalizzatore è fresco, e quindi più attivo, si preferisce lavorare con un maggior contenuto di inerti in quanto, diluendo la carica, agiscono da volano termico minimizzando i surriscaldamenti localizzati. Poi, quando il catalizzatore è invecchiato, si opera in senso contrario.

In conclusione, la scelta della portata dello spurgo dipende da tutte queste considerazioni. Mediamente si opera in modo da avere nel circuito di sintesi un contenuto di inerti di circa il 10%.

Un *rapporto* H_2/N_2 stechiometrico è essenziale per poter raggiungere una resa molto prossima a quella d'equilibrio. Operando lontano dall'equilibrio, le diverse proprietà delle due sostanze fanno sì che il rapporto ottimale sia leggermente inferiore a 3:1 con i catalizzatori al ferro, mentre con i catalizzatori al rutenio il rapporto ottimale $\text{H}_2:\text{N}_2$ è di 1,5.

Le *dimensioni dei granuli di catalizzatore* influenzano principalmente le perdite di carico e quindi il lavoro per ricomprimere i gas di riciclo. Più è bassa la pressione di sintesi tanto minori sono le perdite di carico ammissibili. Indubbiamente minori sono le dimensioni del catalizzatore, maggiore è la superficie specifica e quindi l'attività, per cui si cerca di progettare reattori (p. e. a flusso trasversale) che diano basse perdite di carico. Mediamente si opera con granuli di $6 \div 10 \text{ mm}$, ma si arriva anche a $14 \div 20 \text{ mm}$ in impianti che non sopportano elevate perdite di carico, mentre nei reattori a flusso radiale o trasversale si scende a $2 \div 4 \text{ mm}$.

12.2.9 Gli impianti

Processo
Fauser

La sintesi dell'ammoniaca è un processo che è stato studiato da tutte le più grandi industrie chimiche. Il primo impianto industriale (1913) era della BASF, industria leader del settore fino agli anni '60. L'Italia ha avuto un ruolo importante nella produzione di ammoniaca. Intorno al 1920, **Giacomo Fauser** (ingegnere industriale italiano, 1892-1971), per conto della Motecatini (poi Montedison), e **Luigi Casale** (chimico industriale italiano, 1882-1927), fondatore della Ammonia Casale, svilupparono dei processi per la sintesi dell'ammoniaca che si differenziavano dall'Haber-Bosch per la maggiore pressione d'esercizio che permetteva di recuperare l'ammoniaca anidra per condensazione dei vapori, mentre nell'Haber-Bosch l'ammoniaca era recuperata come soluzione acquosa per assorbimento con acqua dei vapori di reazione.

Il processo Fauser era caratterizzato dal recupero termico con scambiatori ad acqua all'interno del reattore; impianti Fauser-Montedison venivano ancora costruiti verso la fine degli anni '70. L'americana Kellogg (attualmente Kellogg, Brown & Root, KBR) ha iniziato solo nel 1944 a costruire impianti per l'ammoniaca ed è diventata leader del settore a partire dagli anni '60 ÷ '70 con lo sviluppo degli steam cracking. Recentemente ha lanciato sul mercato un nuovo processo (KAAP, *Kellogg's advanced ammonia process*) basato sui nuovi catalizzatori a base di rutenio. Gli impianti che utilizzano la sua tecnologia sono la maggioranza di quelli attualmente in funzione, per questo motivo ne descriviamo il tipo più diffuso (v. Fig. 12.16). L'Ammonia Casale è attualmente una società a capitale svizzero. Il suo rilancio dopo la II guerra mondiale è stato reso possibile dalla progettazione di reattori di sintesi particolarmente innovativi (v. § 12.2.5) che erano offerti per l'aggiornamento (*revamping*) di impianti indipendentemente dalla tecnologia con cui erano stati costruiti. Così molti dei reattori degli impianti Kellogg (v. Fig. 12.9) sono stati aggiornati con reattori Casale. Attualmente le tecnologie presenti sul mercato sono quelle della Haldor Topsoe, società danese produttrice anche dei catalizzatori (v. Fig. 12.8), della KBR americana, della Uhde tedesca, il cui primo impianto entrò in marcia nel 1926, e della Ammonia Casale.

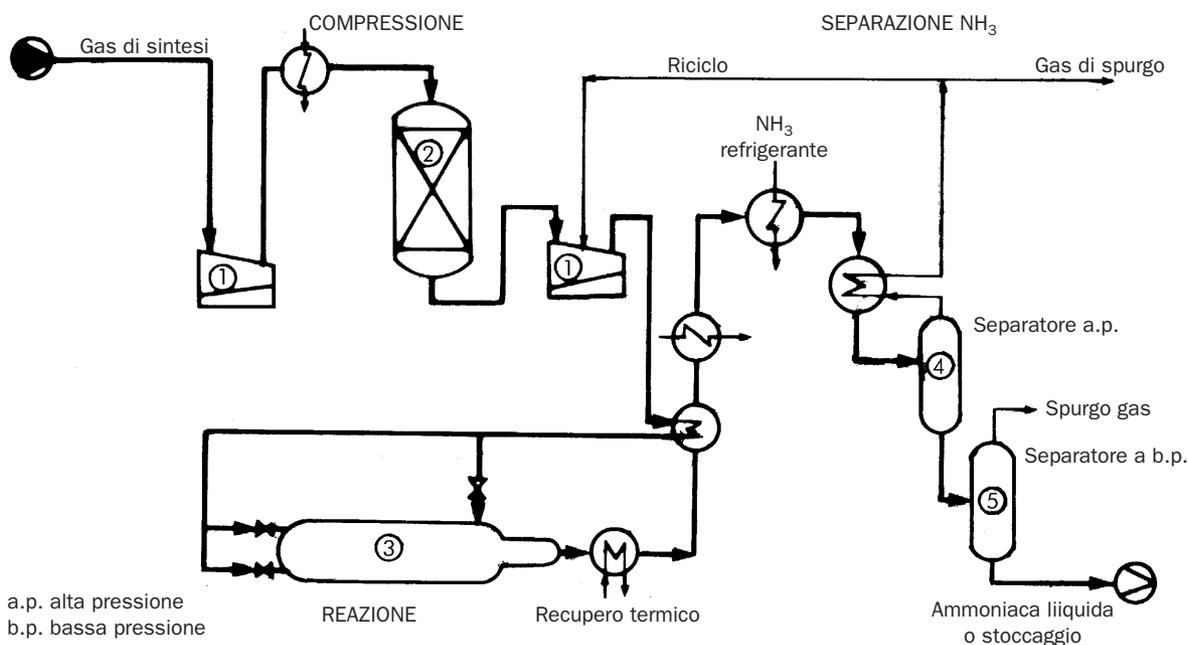


Fig. 12.16 ▶ Processo Kellogg per la sintesi dell'ammoniaca.

Processo Kellogg

Il gas di sintesi entra nel compressore centrifugo a due corpi (1), dove tra un corpo e l'altro viene raffreddato e disidratato (2). Il secondo corpo ha un secondo ingresso per il gas di riciclo che vi arriva dopo la separazione dell'ammoniaca. Il gas fresco e quello di riciclo, compressi alla pressione di sintesi, vanno al reattore (3), previo scambio termico con i prodotti in uscita. L'effluente del reattore viene raffreddato in modo da recuperare il calore di reazione, poi viene refrigerato in modo da far condensare l'ammoniaca formata che si raccoglie nel separatore ad alta pressione (4). I gas non reagiti sono in parte spurgati per controllare gli inerti,

il resto va al compressore per essere riciclato. L'ammoniaca passa nel separatore a bassa pressione (5) e quindi va allo stoccaggio.

12.2.10 Stoccaggio dell'ammoniaca

L'ammoniaca anidra viene stoccata in serbatoi criogenici a pressione ambiente e alla sua temperatura d'ebollizione ($-33,3\text{ }^{\circ}\text{C}$) (v. vol. I, § 7.1.6). Evaporando, l'ammoniaca assorbe calore latente e così mantiene bassa la temperatura. I gas che si liberano possono essere compressi, liquefatti e riciclati nel serbatoio, oppure assorbiti in acqua per produrre ammoniaca in soluzione acquosa. Le capacità sono piuttosto elevate (25000 ÷ 50000 t) poiché l'industria dei fertilizzanti ha un mercato dai consumi ad andamento stagionale.

I serbatoi criogenici sono preferibilmente costruiti a doppia parete, sia per il migliore coibentamento, sia per motivi di sicurezza. Piccole quantità, fino a 200 m^3 di ammoniaca anidra, possono essere stoccati in serbatoi in pressione a circa 3 bar e a temperatura ambiente. Tutte le valvole di sicurezza e gli sfiati di tali serbatoi debbono essere convogliati ad appositi camini.

12.2.11 Problematiche ambientali, igiene e sicurezza

La produzione dell'ammoniaca non pone particolari problematiche ambientali, specie se comparata ad altre lavorazioni chimiche. Le emissioni riguardano principalmente la produzione del gas di sintesi, a cui si rimanda (v. § 12.1.4). Per quanto non detto in quella sede, possiamo notare che nel ciclo di sintesi i maggiori rischi provengono dallo stoccaggio in relazione alla quantità, tenendo presente l'elevata volatilità e la minor densità rispetto all'aria dell'ammoniaca. Per cui, in caso di fuoriuscita, si ha sì una rapida evaporazione, ma fortunatamente i vapori non stagnano al suolo.

Un altro rischio è dato dalla presenza di apparecchiature in pressione, connesso anche alla infiammabilità del gas di sintesi, mentre lo spurgo degli inerti non presenta problemi perché non vengono rilasciati nell'ambiente in questa parte dell'impianto.

Lo spurgo è costituito da gas di sintesi (H_2 , N_2 , CH_4 , Ar) con tracce di NH_3 che viene utilizzato come combustibile nei forni di reforming.

Infine, quando si deve scaricare il catalizzatore dal reattore, perché è esausto o per qualsiasi altro motivo, bisogna tener presente che il ferro finemente suddiviso è *piroforico* e si incendia facilmente in aria, per cui è necessario passarlo a bassa temperatura con azoto contenente piccole quantità di ossigeno prima di poterlo scaricare.

In ogni caso l'ammoniaca è un gas soffocante che oltre una certa concentrazione irrita fortemente le mucose e i tessuti biologici con cui viene in contatto. Il valore limite per l'esposizione continuata negli ambienti di lavoro (*TLV, threshold limit value*) è di 25 ppm. Nel maneggiare l'ammoniaca è consigliabile utilizzare la maschera ed indumenti protettivi. Per il suo odore acuto, l'ammoniaca è percettibile anche a concentrazioni di pochi ppm.

Durante le fermate per manutenzione, si impone la bonifica delle apparecchiature prima che il personale abbia accesso al loro interno.

In Tab. 12.8 sono riportati gli effetti dell'esposizione ai vapori d'ammoniaca.

AMMONIACA, ppm NELL'ARIA	EFFETTI
< 50	Percezione dell'odore
40 ÷ 100	Irritazione degli occhi e del sistema respiratorio
400 ÷ 700	Grave irritazione degli occhi e del sistema respiratorio; possibilità di danno irreversibile
1700	Tosse convulsiva e spasmi bronchiali; 30 minuti d'esposizione possono essere fatali
> 5000	Morte per soffocamento

Tab. 12.8 ► Effetti sull'uomo dell'esposizione all'ammoniaca.

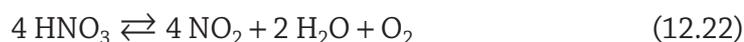
L'ammoniaca non presenta particolari rischi di incendio o di esplosione (v. § 12.2.2) e non produce prodotti di decomposizione instabili o pericolosi, mentre tra i prodotti di combustione, gli ossidi d'azoto sono nocivi. Su molti materiali ha un'azione corrosiva: sono da evitare le leghe di rame e zinco, in pratica l'unico materiale utilizzato per le apparecchiature è l'acciaio. Con altri, come oro, argento, clorati, calcio e mercurio può formare composti esplosivi. Così, sono da evitare i termometri a mercurio nelle apparecchiature che lavorano con l'ammoniaca.

12.3 LA PRODUZIONE DI ACIDO NITRICO

L'*acido nitrico* è un composto chimico noto fin dall'antichità. Gli antichi egizi lo utilizzavano per separare l'oro dall'argento, dato che quest'ultimo, al contrario del primo, viene ossidato dall'acido. Chiamato *aqua fortis* dagli alchimisti medievali, veniva ottenuto per reazione tra l'acido solforico e il *salnitro* (nitrato di potassio). Con lo sviluppo dell'industria dei fertilizzanti si sostituì al salnitro il *nitro del Cile* (nitrato di sodio). Solo all'inizio del XX secolo si cambiò tecnologia. Inizialmente fu prodotto per reazione all'arco elettrico dall'aria con produzione di NO (v. § 12.2.1). Nello stesso periodo Ostwald studiava l'ossidazione catalitica dell'ammoniaca e nel 1908 avviò in Germania il primo impianto pilota che produceva 3 t/d di acido nitrico. Con lo sviluppo della sintesi dell'ammoniaca il processo Ostwald si affermò definitivamente come l'unico metodo di produzione industriale.

12.3.1 Proprietà dell'acido nitrico e degli ossidi d'azoto

L'acido nitrico puro è alquanto stabile solo allo stato solido. Fondendo, forma un liquido incolore che si decompone più meno rapidamente con l'aumentare della temperatura e l'esposizione alla luce, con formazione di ossidi d'azoto secondo le reazioni:



Il diossido d'azoto si dissocia in fase vapore in monossido:



mentre in fase liquida dimerizza:



La presenza di NO_2 impartisce all'acido una colorazione che va dal giallo al rosso bruno a seconda della sua concentrazione. La decomposizione dell'acido nitrico è influenzata notevolmente dalla temperatura: a 200 °C e 1 bar l'equilibrio della (12.22) è praticamente spostato tutto a destra. In Tab. 12.9 sono riportate le principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acido nitrico.

PROPRIETÀ	VALORE	PROPRIETÀ	VALORE
Massa molecolare, u	63,013	Densità a 20 °C, $\text{HNO}_{3(l)}$, kg/m ³	1512,8
Punto di fusione, °C	-41,59	ΔH_{fTa}° , $\text{HNO}_{3(aq, a=1)}$, kJ/mol	-206,4
Punto di ebollizione a 760 mm Hg, °C	82,6 ± 2	ΔG_{fTa}° , $\text{HNO}_{3(aq, a=1)}$, kJ/mol	-110,2
Calore specifico a 20 °C, $\text{HNO}_{3(l)}$, kJ/(kg · K)	1,748	Calore specifico delle soluzioni acquose a 20 °C, kJ/(kg · K)	
Calore di vaporizzazione a 25 °C, kJ/mol	39,04	10% in massa	3,73
ΔH_{fTa}° , $\text{HNO}_{3(l)}$, kJ/mol	-174,10	30% in massa	3,18
S_{fTa}° , $\text{HNO}_{3(l)}$, J/(mol · K)	155,60	50% in massa	2,85
ΔG_{fTa}° , $\text{HNO}_{3(l)}$, kJ/mol	-80,71	70% in massa	2,43
Calore di fusione kJ/mol	10,48	90% in massa	1,97

Tab. 12.9 ► Proprietà chimico-fisiche dell'acido nitrico puro e delle soluzioni acquose.

L'acido nitrico è un acido forte e un potente ossidante, nitra molti composti organici e attacca tutti i metalli, eccetto l'oro e il platino. Alcuni metalli, come l'alluminio e il cromo, vengono passivati con formazione di un sottile strato di ossido superficiale che li preserva da un ulteriore attacco. Così, per effetto della passivazione, gli acciai legati possono essere usati negli impianti di produzione.

L'acido nitrico è miscibile in qualsiasi rapporto con l'acqua ed è praticamente del tutto dissociato nelle soluzioni diluite. Come per gli altri acidi minerali, le sue soluzioni acquose a pressione ambiente presentano un azeotropo di massimo (v. Fig. 12.17), per cui distillando una soluzione acquosa di acido nitrico non si possono ottenere i due componenti puri, ma si otterrà come prodotto di coda l'azeotropo (HNO_3 al 69% a 122 °C circa a pressione ambiente), mentre come prodotto di testa si otterrà il componente puro in eccesso rispetto alla composizione azeotropica.

Quindi per semplice distillazione non è possibile ottenere l'acido puro partendo da una soluzione a concentrazione inferiore a quella azeotropica.

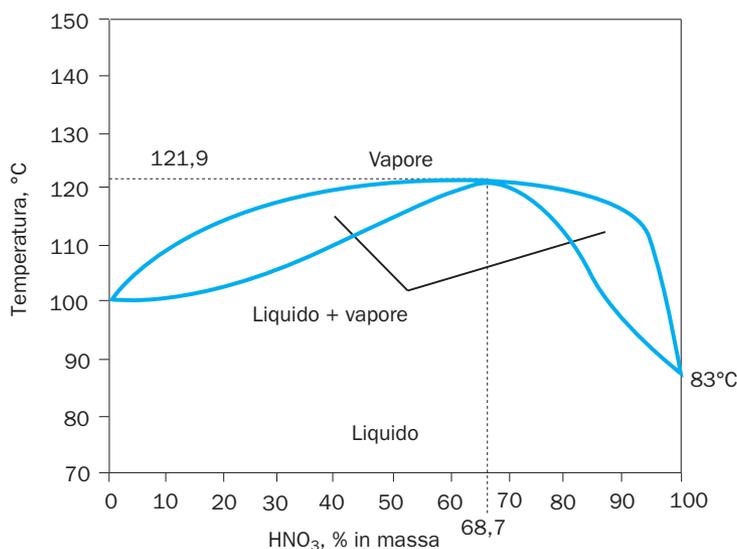


Fig. 12.17 ► Curve d'equilibrio liquido-vapore per il sistema $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 760 mm Hg.

Gli **ossidi d'azoto** costituiscono i prodotti dell'ossidazione dell'ammoniaca e sono gli intermedi per la preparazione dell'acido nitrico. Inoltre, rivestono particolare importanza poiché costituiscono i principali inquinanti nelle emissioni di molti processi di combustione oltre che nella produzione dell'acido nitrico. Poiché possono trasformarsi l'uno nell'altro, vengono spesso considerati come una classe e indicati come NO_x . Quelli più stabili sono il monossido di diazoto (N_2O , protossido d'azoto), il monossido (NO , ossido nitroso) e il diossido (NO_2 , ipozotide).

In Tab. 12.10 se ne riportano le principali caratteristiche chimico-fisiche.

PROPRIETÀ	COMPOSTO		
	N_2O	NO	NO_2
Massa molecolare, u	44,013	30,006	46,006
Punto d'ebollizione a 760 mm Hg, °C	-89,5	-151,8	21,2
Punto di fusione, °C	-90,8	-163,8	-11,2
Temperatura critica, °C	36,41	-93,1	157,85
Pressione critica, bar	72,5	64,9	101
c_p , J/(mol · K)	38,7	29,9	61,0
$\Delta H_{\text{fita}}^\circ$, kJ/mol	82,1	90,4	33,2
Densità del gas a c.n., kg/m ³	1,9775	1,3402	3,4 (20 °C)
Densità del liquido a 20 °C e 1 atm, kg/m ³	793	-	1446,8

Tab. 12.10 ► Proprietà chimico-fisiche degli ossidi d'azoto.

Sono praticamente tutti dei gas a temperatura ambiente: N_2O e NO sono incolore, NO_2 è rosso bruno. NO e NO_2 posseggono un elettrone spaiato e dimerizzano facilmente allo stato liquido e a bassa temperatura.

12.3.2 Produzione e usi dell'acido nitrico

Circa il 65% dell'acido nitrico prodotto è utilizzato dall'industria dei **fertilizzanti**, per cui il suo consumo risente molto dell'andamento del mercato agricolo. Il principale prodotto, che assorbe circa l'80% della produzione dell'acido, è NH_4NO_3 , che, a sua volta, per tre quarti trova impiego come fertilizzante, per il resto nel settore degli esplosivi. Negli altri campi l'acido è utilizzato soprattutto come agente nitrante. Serve per produrre esplosivi e propellenti (trinitrotoluene, nitroglicerina, nitrocellulosa), fibre e materie plastiche (nylon 6,6, poliuretani) e inoltre coloranti, prodotti farmaceutici, insetticidi e fungicidi. L'industria dell'acido nitrico è un settore maturo e, negli ultimi anni, l'impiego dei nitrati in agricoltura è sempre più limitato dalle problematiche ambientali che pone il loro dilavamento dai terreni agricoli, per cui sono stati sostituiti da altri fertilizzanti azotati come l'urea $(NH_2)_2CO$. Ciò nonostante, anche grazie alla crescita dei Paesi emergenti, si stima che la produzione mondiale sia cresciuta dai 30 milioni di tonnellate del 1990 agli attuali 60 milioni circa. I dati di produzione sono incerti poiché in molti casi l'acido è utilizzato direttamente da chi lo produce.

La maggior parte dell'acido nitrico è prodotta come soluzione al 50-65% (acido diluito), adatta alla produzione di fertilizzanti, mentre per le nitrazioni sono richieste concentrazioni più elevate, fino al 99% (acido concentrato, acido fumante). Spesso il titolo delle soluzioni è correlato alla loro densità e talvolta si utilizza ancora la vecchia *scala Baumé*. La Fig. 12.18 permette una rapida correlazione tra concentrazione e densità.

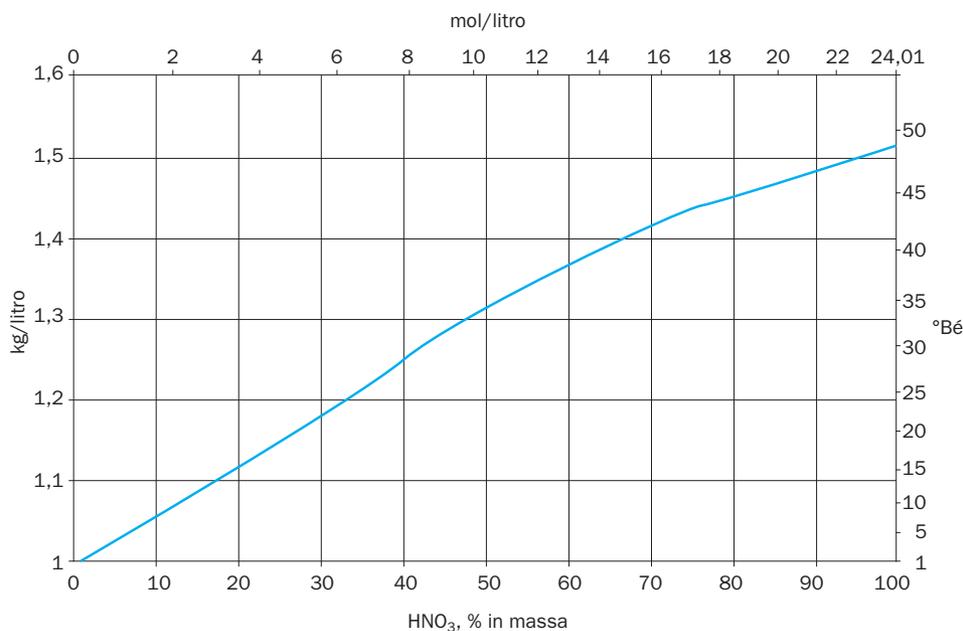


Fig. 12.18 ► Correlazione concentrazione-densità per le soluzioni acquose di acido nitrico a 20 °C.

Sia l'acido diluito che il concentrato sono disponibili a vario grado di purezza. I parametri analitici usuali riguardano il contenuto di cloruri, solfati, arsenico, ferro, metalli pesanti, residuo di combustione e, per le soluzioni ad elevata purezza, il titolo degli ossidi d'azoto liberi.

12.3.3 La produzione industriale

La produzione industriale segue sostanzialmente il classico *processo Ostwald* con gli ovvi aggiustamenti delle variabili operative e del catalizzatore che oltre un secolo di esperienza hanno ormai consolidato.

Il processo comporta tre stadi prettamente chimici:

- ossidazione catalitica dell'ammoniaca con aria a dare NO;
- ossidazione di NO a NO₂;
- assorbimento degli ossidi d'azoto a dare acido nitrico.

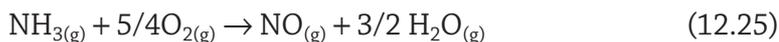
Le modalità con cui trovano attuazione questi stadi caratterizzano i vari processi. Attualmente si preferisce costruire impianti ad elevata potenzialità, fino a 2000 t/d, ed a elevate pressioni, fino a 15 bar.

12.3.4 Ossidazione catalitica dell'ammoniaca

L'ossidazione dell'ammoniaca viene condotta a temperature di 800-950 °C e a pressioni di 1÷15 bar su catalizzatori a base di platino. La reazione principale è la (12.25) che porta a NO. La temperatura ottimale per massimizzare la conversione aumenta con la pressione. In ogni caso la conversione diminuisce all'aumentare della temperatura. I vantaggi dell'operare a bassa pressione sono però annullati dai più elevati investimenti per la maggiore capacità delle apparecchiature, anche in relazione alla necessità di ricorrere ampiamente a materiali resistenti alla corrosione.

12.3.4.1 Aspetti termodinamici

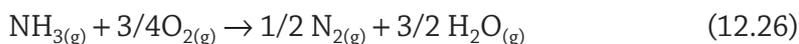
Nelle usuali condizioni le possibili reazioni tra ammoniaca e ossigeno sono più d'una. Per poter fare agevolmente un confronto tra di esse le consideriamo tutte riferite a una mole di atomi d'azoto.



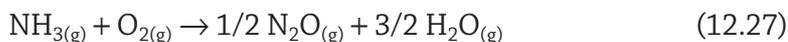
$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -226 \text{ kJ} \quad \Delta S_{\text{Ta}}^{\circ} = 44,9 \text{ J/K} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -240 \text{ kJ}$$

Reazioni
parassite

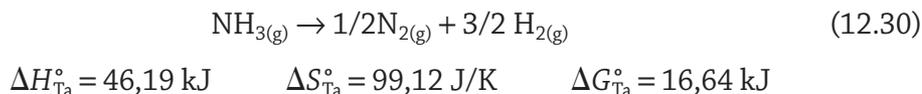
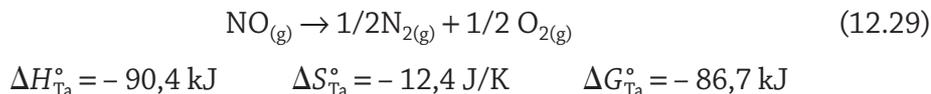
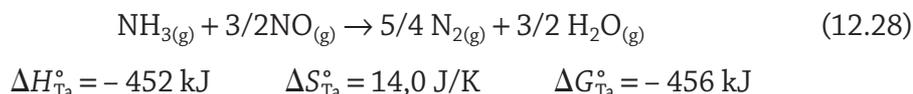
Con un catalizzatore adatto e con un'opportuna scelta delle variabili operative, circa il 93-98% dell'ammoniaca viene convertita secondo la precedente reazione. La restante ammoniaca reagisce secondo diverse reazioni parassite:



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -317 \text{ kJ} \quad \Delta S_{\text{Ta}}^{\circ} = 32,5 \text{ J/K} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -326 \text{ kJ}$$



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -276 \text{ kJ} \quad \Delta S_{\text{Ta}}^{\circ} = -4,54 \text{ J/K} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -274 \text{ kJ}$$



Per poter meglio valutare in quale intervallo di temperatura queste reazioni sono favorite, nella Fig. 12.19 è riportato il relativo andamento del ΔG° in funzione della temperatura, riferito a una mole di atomi di azoto per rendere possibile il confronto tra i diversi ΔG° .

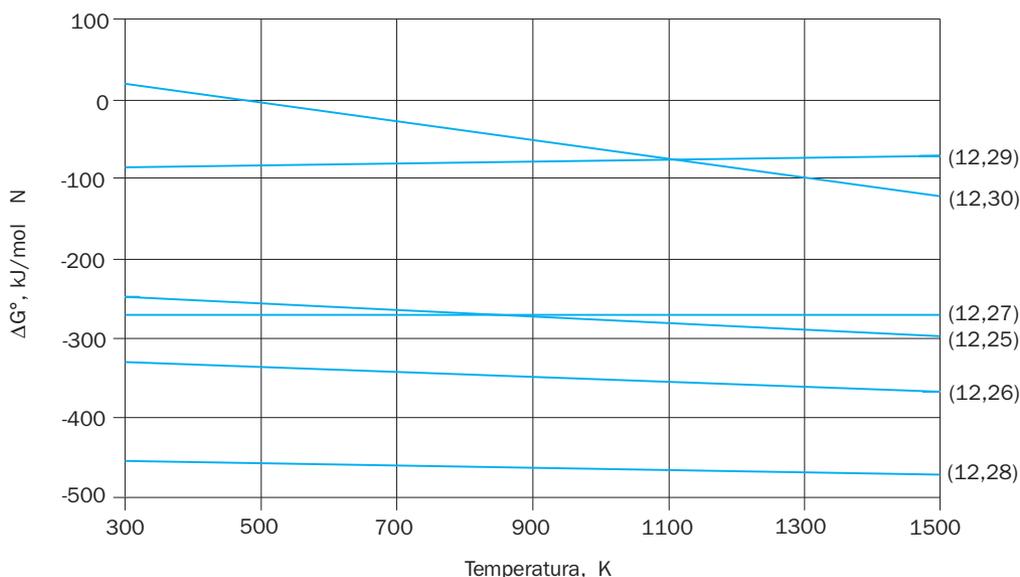


Fig. 12.19 ▶ ΔG° in funzione della temperatura per le principali reazioni implicate nell'ossidazione dell'ammoniaca. I numeri tra parentesi corrispondono alle reazioni nel testo.

Aspetti
termodinamici
e cinetici

Dalla Fig. 12.19 si vede come la reazione principale che porta ad ossido d'azoto (12.25) non sia la più favorita. Lo è molto di più la (12.26) che porta ad azoto che può essere contrastata solo giocando sulla velocità, quindi operando in presenza di un catalizzatore selettivo. Ancor più favorita è la (12.28), relativa alla reazione tra ammoniaca e NO. Solo allontanando rapidamente l'ossido d'azoto appena formato si può evitare la sua ulteriore reazione, come pure la sua decomposizione secondo la (12.29), che resta pur sempre favorita e che diventa sensibilmente veloce al di sopra di circa 1200 °C. Temperatura, quindi, che non è consigliabile raggiungere, anche perché all'aumentare della temperatura diventa sempre più favorita la (12.30) di decomposizione dell'ammoniaca negli elementi. D'altro canto, alle basse tempera-

ture ($\approx 500\text{ }^\circ\text{C}$) diventa sensibilmente favorita la (12.27) con formazione di N_2O , la cui ulteriore ossidazione non è facile e che quindi rappresenta una perdita.

Essendo praticamente tutte le reazioni implicate lontane dall'equilibrio, l'influenza della pressione sulla termodinamica è piccola, comunque è in relazione alla variazione del numero delle moli nelle varie reazioni. In ogni caso la reazione che porta a NO (12.25) decorre con aumento del numero delle moli, per cui è sfavorita dalle alte pressioni.

Quindi al contrario della sintesi dell'ammoniaca, che è una reazione singola interessata da equilibrio, la sua ossidazione con ossigeno può decorrere secondo diverse reazioni non affette da equilibrio, prevalentemente in parallelo ma anche in serie, per cui la scelta dei parametri che influenzano la cinetica riveste particolare importanza per massimizzare la resa nel prodotto voluto.

12.3.4.2 *Aspetti cinetici*

Molte sostanze, specialmente ossidi metallici, sono state provate come catalizzatori per l'ossidazione dell'ammoniaca. Gli sforzi per trovare un catalizzatore meno pregiato del platino si sono focalizzati negli anni '90 del secolo scorso sul cobalto, ma i catalizzatori al platino restano ancora gli unici a livello industriale.

Catalizzatori
al platino-rodio

In pratica il catalizzatore è costituito da una lega di platino al 5 ÷ 10% di rodio in forma di fili sottili (60 o 76 μm di diametro), tessuti in reti da 1024 maglie/ cm^2 assemblate in strati multipli. L'aggiunta fino al 5% di palladio riduce complessivamente i costi.

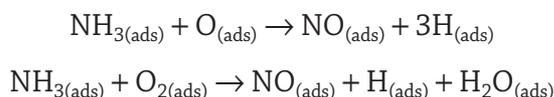
L'attività del catalizzatore varia con l'invecchiamento. Le reti nuove presentano una superficie liscia e una bassa attività. Con l'uso la superficie del catalizzatore subisce una serie di cambiamenti nella struttura e nella composizione che influenzano l'attività del catalizzatore. Inizialmente l'attività aumenta man mano che la superficie diventa rugosa e che su di essa si verificano fenomeni di migrazione e di ricristallizzazione del metallo con crescita di formazioni microcristalline. Ciò comporta un notevole aumento nella superficie specifica e quindi nell'attività.

Con l'uso, però, le reti si indeboliscono e perdono platino per volatilizzazione, per cui la superficie si arricchisce dell'inattivo Rh_2O_3 e l'attività del catalizzatore declina. La volatilizzazione del platino è fortemente influenzata dalla temperatura: passando da 820 a 920 $^\circ\text{C}$ aumenta di 10 volte. Il platino si volatilizza come ossido, per poi decomporsi a platino metallico nelle zone fredde. A seconda delle condizioni operative, le reti vengono rimpiazzate ogni 2-12 mesi. Ovviamente i metalli preziosi che costituiscono il catalizzatore vengono recuperati con vari sistemi.

I principali veleni del catalizzatore sono le polveri, in particolare quelle di ossido ferrico (ruggine), che può essere rilasciato da diverse apparecchiature. Agiscono principalmente abradendo le reti catalitiche e aumentando le perdite di catalizzatore, inoltre l'ossido ferrico catalizza la reazione parassita (12.26). Qualsiasi materiale che si deposita sul catalizzatore agisce da veleno. Un'accurata filtrazione dei reagenti previene questo inconveniente.

Nonostante i numerosi studi, il meccanismo della reazione non è completamente chiarito. Ciò è dovuto anche alla difficoltà nell'individuare gli intermedi di una

reazione molto veloce che decorre in tempi brevissimi (tempi di contatto col catalizzatore di $10^{-3} \div 10^{-4}$ s). Secondo studi recenti la reazione superficiale coinvolge l'ossigeno, adsorbito sia associativamente che dissociativamente, e l'ammoniaca, secondo le reazioni:



dove l'indice (ads) indica che si tratta di specie adsorbite sulla superficie catalitica.

A bassa temperatura ($200 \div 400$ °C) lo stadio limitante è la velocità della reazione. In questo intervallo i principali prodotti sono N_2 e N_2O , formati secondo la (12.26) e la (12.27). Aumentando la temperatura, aumenta la velocità di reazione e lo stadio limitante comincia ad essere la diffusione. Al di sopra dei 600 °C la diffusione dell'ammoniaca sulla superficie del catalizzatore controlla definitivamente la cinetica del processo e il prodotto principale diventa il monossido d'azoto.

12.3.4.3 Le variabili operative per l'ossidazione dell'ammoniaca

Formazione di miscele esplosive

Anche se la stechiometria della (12.25) richiede una miscela ammoniaca-aria al 14,4%, nella pratica si lavora con un **rapporto ammoniaca-aria** inferiore, soprattutto per due motivi. La resa in NO diminuisce con alti rapporti e l'ammoniaca e l'aria formano miscele esplosive. I limiti d'esplosività si allargano all'aumentare della pressione e della temperatura e al diminuire della velocità lineare del gas (v. Tab. 12.11). La presenza di vapor d'acqua li restringe.

VELOCITÀ DEL GAS, m/s	INTERVALLO D'ESPLOSIVITÀ, NH_3 %
0	15,5 ÷ 27,5
3	18 ÷ 37
5 ÷ 8	30 ÷ 38
12	32 ÷ 40
14	non esplosive

Tab. 12.11 ► Limiti d'esplosività per le miscele ammoniaca-aria a pressione atmosferica e a temperatura ambiente.

Poiché nella pratica industriale la miscelazione dei reagenti non è mai perfetta e quindi localmente si può avere una concentrazione eccessiva di ammoniaca, si opera in modo da mantenere un certo margine di sicurezza e talvolta si diluisce la miscela con vapor d'acqua. In pratica si arriva fino al 13,5% negli impianti a bassa pressione e fino all'11% in quelli ad alta pressione. Il rapporto ammoniaca-aria influenza anche la temperatura di reazione: dato che si opera in eccesso d'aria, l'incremento dell'1% nella concentrazione dell'ammoniaca fa aumentare la temperatura di quasi 70 °C.

Poiché nelle usuali condizioni operative la cinetica del processo è controllata dagli stadi diffusivi, la **velocità lineare dei gas** riveste particolare importanza.

I valori ottimali sono legati alle altre variabili operative e al numero delle reti di catalizzatore. Se la velocità è elevata e le reti sono poche, parte dell'ammoniaca sfugge e si decompone secondo la (12.26); al contrario, se la velocità è bassa e le reti sono tante, si favorisce la decomposizione di NO secondo la (12.29).

In Tab. 12.12 si riportano le tipiche condizioni operative dei bruciatori.

PRESSIONE, bar	TEMPERATURA °C	VELOCITÀ DEI GAS, m/s	n° RETI	CATALIZZATORE PERSO, g/t HNO ₃
1 ÷ 2	840 ÷ 850	0,4 ÷ 1,0	3 ÷ 5	0,05 ÷ 0,10
3 ÷ 7	880 ÷ 900	1 ÷ 3	6 ÷ 10	0,15 ÷ 0,20
8 ÷ 12	900 ÷ 950	2 ÷ 4	20 ÷ 50	0,25 ÷ 0,50

Tab. 12.12 ► Condizioni operative dei bruciatori per l'ossidazione dell'ammoniaca.

Si è già accennato a come la **pressione** sia scelta più in base a considerazioni economiche che chimico-fisiche. Infatti le alte pressioni abbassano la resa in NO sia perché la (12.25) decorre con aumento del numero delle moli, sia perché sembra che la (12.29) abbia una cinetica del secondo ordine nella pressione parziale di NO. Ma le alte pressioni permettono di utilizzare apparecchiature più contenute e quindi meno costose.

Pressione e
temperatura
operativa

Fissata la pressione, resta determinato il campo di **temperatura** in cui si ha la massima resa in monossido di azoto. Come si vede dalla Fig. 12.20, la resa in NO si abbassa all'aumentare di temperatura e pressione, ma la temperatura a cui si ha la massima resa, per una data pressione, aumenta all'aumentare della pressione.

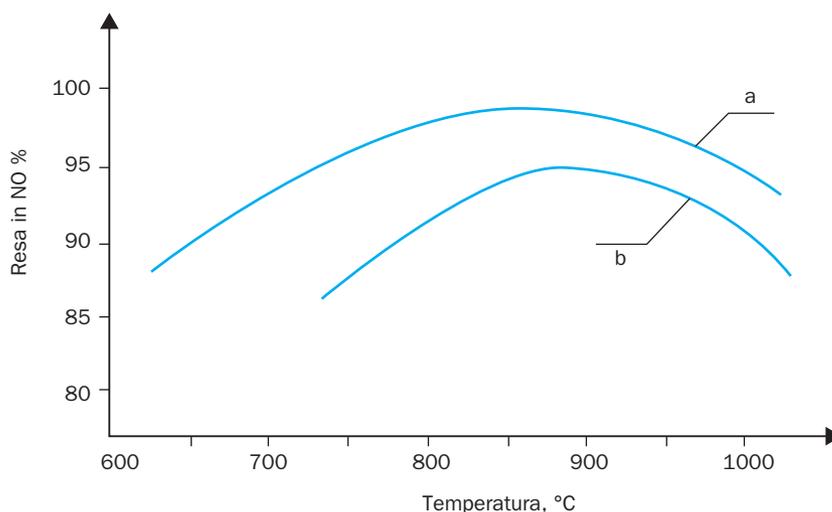


Fig. 12.20 ► Ossidazione dell'ammoniaca. Resa in monossido d'azoto su catalizzatori al platino in funzione della temperatura. a) 1 bar; b) 4 bar.

La reazione di combustione è molto veloce e decorre in modo praticamente adiabatico, per cui la temperatura raggiunta dipende dal contenuto termico dei reagenti e dal calore svolto durante la reazione. Il contenuto termico dipende dalla temperatura dell'alimentazione che, a secondo che si operi a bassa o alta pressione, entra

preriscaldata a $120 \div 280$ °C. Il calore svolto, come si è già accennato, dipende dal rapporto ammoniaca-aria.

12.3.4.4 I bruciatori per l'ossidazione dell'ammoniaca

I bruciatori per l'ossidazione dell'ammoniaca sono costituiti da un corpo cilindrico o troncoconico che può arrivare fino a $6 \div 7$ m di diametro e possono avere capacità di oltre 1000 t/d di HNO_3 . Negli impianti di elevate capacità si ricorre a più bruciatori. Si impiegano $1,5 \div 1,9$ kg di catalizzatore per t/h di HNO_3 prodotto, utilizzando da 4 strati di reti per i bruciatori che operano a pressione atmosferica, fino a $24 \div 45$ strati per quelli che operano sotto pressione.

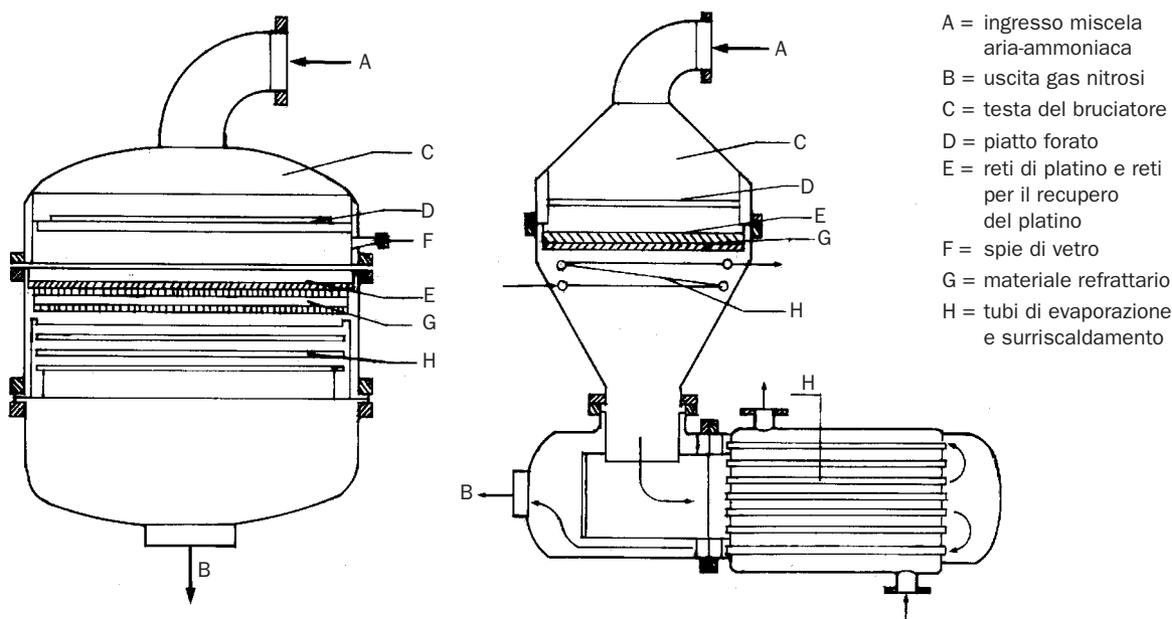


Fig. 12.21 ► Bruciatori per l'ossidazione catalitica dell'ammoniaca.

Tutti i bruciatori utilizzano sistemi per recuperare il platino volatilizzato durante la reazione. Molto usate sono delle reti in palladio, irrobustite con $\sim 5\%$ di nichel, per la facilità con cui il platino si alliga con esse. Alcuni strati di queste reti vengono poste subito sotto le reti catalitiche (v. Fig. 12.21).

Nell'interno dei bruciatori il gas arriva prima su un piatto forato che serve a distribuire uniformemente i reagenti, poi passa, attraverso le reti catalitiche e quelle per il recupero del platino, che sono supportate su uno strato di materiale refrattario. Subito dopo c'è un sistema di scambio termico per raffreddare i gas reagiti, solitamente a fascio tubiero (v. Fig. 12.21). La superficie di scambio presente all'interno del bruciatore può essere più o meno estesa, ovviamente all'uscita del bruciatore ci sono altri scambiatori che completano il raffreddamento. Il calore di reazione viene solitamente recuperato con produzione di vapore ad alta pressione.

La temperatura delle reti viene seguita con cura. Sono presenti pozzetti termometrici e spie ottiche per poter osservare le reti, dato che durante la normale catalisi assumono tipicamente un colore rosso brillante.

12.3.5 Ossidazione e assorbimento degli ossidi d'azoto

Dopo l'ossidazione dell'ammoniaca, il gas ottenuto viene raffreddato, eventualmente lo si comprime, e quindi viene assorbito in acqua. In queste fasi del processo avvengono diverse reazioni, sia in fase gassosa, sia in fase liquida (v. Fig. 12.22).

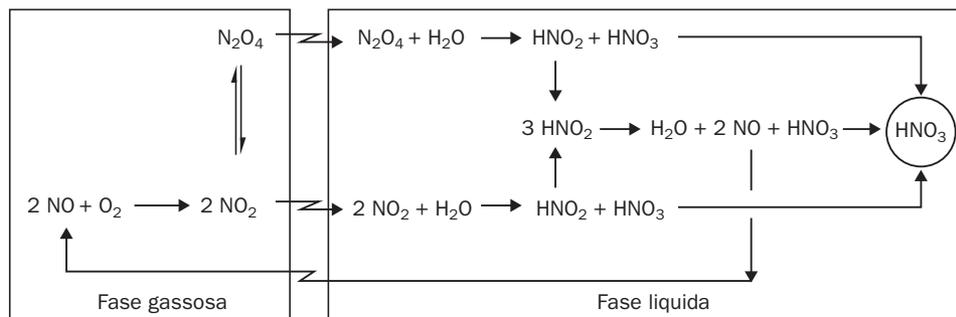


Fig. 12.22 ▶ Schema semplificato delle reazioni che da NO portano ad HNO₃.

Il monossido d'azoto si ossida in fase gassosa a diossido che si equilibra con il dimero. Il diossido e il dimero reagiscono in fase liquida con l'acqua a dare acido nitrico e nitroso. Quest'ultimo si disproporziona in acido nitrico e in monossido d'azoto che ritorna in fase gassosa.

12.3.5.1 Ossidazione di NO e sua dimerizzazione

Le reazioni d'ossidazione e di dimerizzazione di NO sono entrambe esotermiche e decorrono con diminuzione delle moli. Sono perciò favorite dalle basse temperature e dalle alte pressioni. La (12.31) è praticamente spostata tutta a destra al disotto dei 150 °C.



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -113,0 \text{ kJ} \quad \Delta S_{\text{Ta}}^{\circ} = -145,4 \text{ J/K} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -69,71 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ per } T < \sim 780 \text{ K}$$



$$\Delta H_{\text{Ta}}^{\circ} = -58,4 \text{ kJ} \quad \Delta S_{\text{Ta}}^{\circ} = -176,6 \text{ J/K} \quad \Delta G_{\text{Ta}}^{\circ} = -5,389 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^{\circ} < 0 \text{ per } T < \sim 330 \text{ K}$$

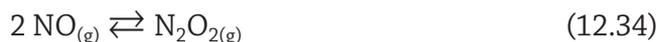
L'ossigeno necessario all'ossidazione è di solito già presente, dato l'eccesso d'aria, però, se ne aggiunge dell'altro come aria secondaria. Data l'elevata resa dell'ossidazione dell'ammoniaca, nei gas in uscita dal bruciatore la concentrazione di NO è circa uguale a quella di NH₃, cioè intorno al 10%, l'ossigeno residuo è un 5 ± 6 % e il resto è azoto e vapor d'acqua, quest'ultimo formatosi per ossidazione di NH₃.

La (12.31) è una reazione che decorre con una cinetica del terzo ordine che risulta espressa, lontano dall'equilibrio, dalla seguente equazione cinetica:

$$r_{(12.31)} = \frac{d[\text{NO}_{2(g)}]}{dt} = k_{(12.31)} \cdot [\text{NO}_{(g)}]^2 \cdot [\text{O}_{2(g)}] \quad (12.33)$$

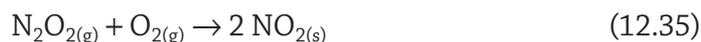
Poiché le concentrazioni in fase gassosa sono proporzionali alle pressioni, come si vede dalla (12.33), la velocità dell'ossidazione di NO aumenta con il cubo della pressione. Ciò è di grande importanza nella scelta della pressione d'esercizio.

La (12.31) è un raro esempio di reazione la cui velocità aumenta al diminuire della temperatura (v. § 11.3). Come si è già accennato, questa reazione non è cinematicamente semplice ma è costituita da due reazioni in serie, la prima delle quali, molto veloce e d'equilibrio, è la dimerizzazione di NO:



$$\Delta H^\circ = -10,5 \text{ kJ}$$

e la seconda, lenta, rappresenta lo stadio limitante:



La (12.34), essendo molto veloce, si può considerare virtualmente in equilibrio, per cui la velocità della (12.31) si può dedurre da quella della (12.35):

$$r_{(12.35)} = \frac{d[\text{NO}_{2(g)}]}{dt} = k_{(12.35)} \cdot [\text{N}_2\text{O}_{2(g)}] \cdot [\text{O}_{2(g)}] \quad (12.36)$$

Ma la concentrazione di N_2O_2 , essendo la (12.34) virtualmente in equilibrio, si può esprimere in funzione della costante d'equilibrio:

$$K_{c(12.34)} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_{2(g)}]_e}{[\text{NO}_{(g)}]_e^2}$$

da cui è facile ricavare:

$$[\text{N}_2\text{O}_{2(g)}]_e = K_{c(12.34)} \cdot [\text{NO}_{(g)}]_e^2 \quad (12.37)$$

Sostituendo la (12.37) nella (12.36) si può constatare che le due equazioni cinetiche, nell'ambito delle ipotesi fatte, posto:

$$K_{(12.31)} = K_{(12.35)} \cdot K_{c(12.34)} \quad (12.38)$$

sono equivalenti.

Essendo la (12.34) una reazione esotermica, la sua costante d'equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura e di conseguenza, per la (12.38), anche la costante cinetica $K_{(12.31)}$ diminuisce inusualmente all'aumentare della temperatura.

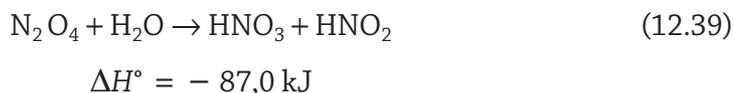
Una volta formatosi, il diossido d'azoto dimerizza molto velocemente, per cui anche la (12.32) può considerarsi virtualmente in equilibrio.

12.3.5.2 Assorbimento e disproporzionamento del diossido d'azoto

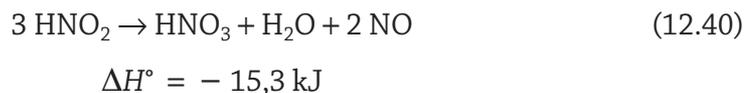
L'assorbimento e il disproporzionamento degli ossidi d'azoto in acqua è un fenomeno alquanto complesso, come testimoniano i numerosi studi sul meccanismo e

sugli stadi cineticamente limitanti. In questa sede esamineremo solo gli aspetti più significativi.

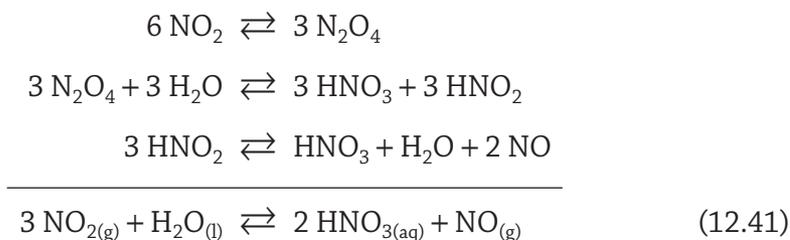
Indubbiamente la reazione principale che porta ad acido nitrico, almeno ad elevate concentrazioni di NO_2 , è quella tra N_2O_4 disciolto e l'acqua:



seguita dalla dissociazione dell'acido nitroso con formazione di NO che abbandona la fase liquida e passa in quella gassosa:



Per considerare nella sua globalità il processo d'assorbimento, esaminiamo tutta la serie di equilibri che portano alla formazione di HNO_3 :



dove la (12.41) è ottenuta sommando le reazioni precedenti e semplificando la risultante.

Per questa reazione la costante d'equilibrio è data da:

$$K_{(12.41)} = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \cdot \frac{a_{\text{HNO}_3}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K_1 \cdot K_2 \quad (12.42)$$

dove con P si sono indicate le pressioni parziali e con a le attività, inoltre si è posto:

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{a_{\text{HNO}_3}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Il fattore K_1 è inversamente proporzionale al grado d'ossidazione degli ossidi d'azoto, il fattore K_2 è strettamente correlato alla concentrazione dell'acido nitrico in soluzione. La costante d'equilibrio $K_{(12.41)}$ è funzione solo della temperatura, per cui a una data temperatura, per avere un elevato valore del fattore K_2 , bisogna mantenere basso il fattore K_1 .

La Fig. 12.23 indica la concentrazione all'equilibrio, cioè massima, di acido ottenibile in funzione della temperatura e delle pressioni parziali degli ossidi d'azoto. Quindi, per avere un'elevata concentrazione di acido all'equilibrio, è necessario mantenere il più basso possibile sia la temperatura, sia la pressione parziale di NO

nella fase gassosa. Poiché NO si riforma continuamente per la reazione (12.40) si mantiene una certa circolazione di aria per aumentare il più possibile il grado d'ossidazione.

Inoltre, considerando che dalla stechiometria della (12.25) si formano 1,5 moli di H_2O per mole di NH_3 ossidata, mentre per la reazione (12.41) se ne utilizza solo $3/4$ mole per ogni mole di HNO_3 ottenuta, se si utilizza tutta l'acqua prodotta nella combustione dell'ammoniaca si ottiene una concentrazione massima dell'acido di circa il 78% in massa. Se si introduce altra acqua per favorire l'assorbimento, la concentrazione dell'acido risulta inferiore. Quindi, se si vuole ottenere acido ad elevata concentrazione è molto importante raffreddare rapidamente i gas in uscita dal bruciatore per condensare e separare la maggior quantità d'acqua possibile prima che NO si ossidi a NO_2 , con susseguente formazione di acido diluito.

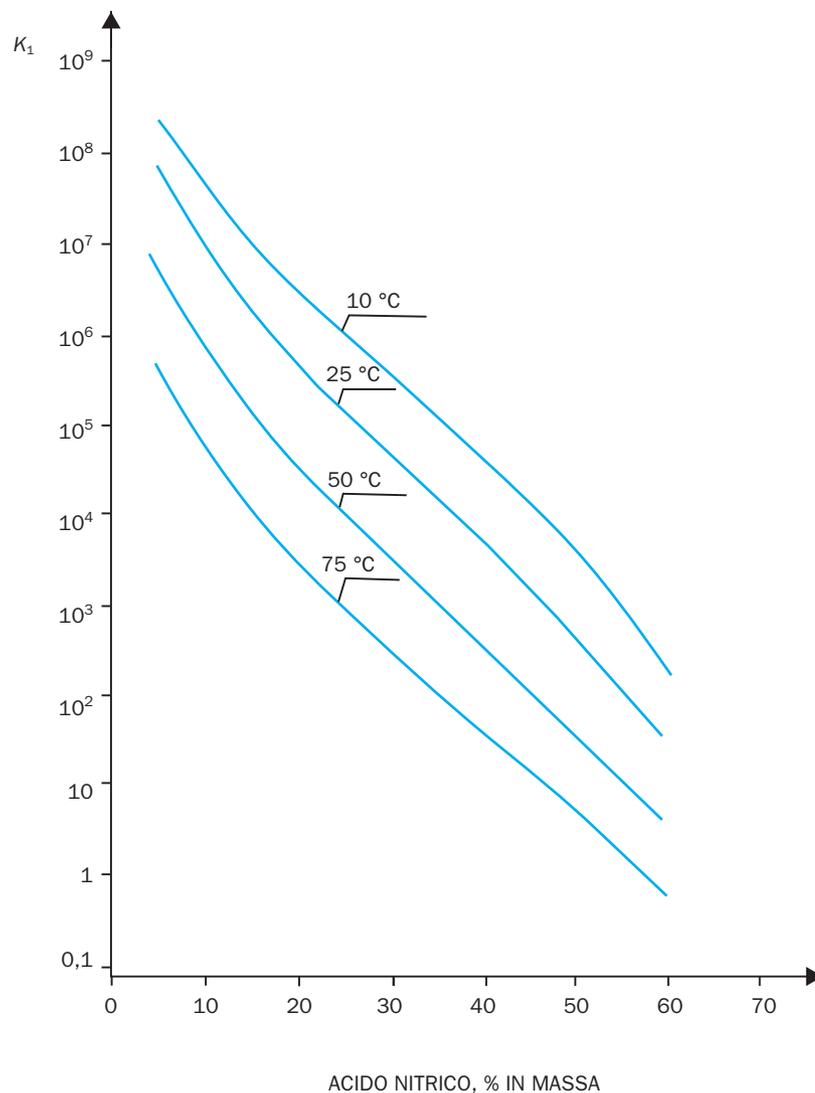


Fig. 12.23 ▶ Concentrazione dell'acido nitrico all'equilibrio in funzione del rapporto tra le pressioni parziali degli ossidi d'azoto (fattore K_1).

12.3.6 Abbattimento degli NO_x

Dopo l'assorbimento i gas residui sono costituiti principalmente da azoto, ma gli NO_x inevitabilmente presenti costituiscono la principale fonte d'inquinamento prodotto da questi impianti.

Se l'efficienza del processo può sopportare una concentrazione degli NO_x nei gas di coda di 1500 ÷ 2500 ppmv (ppm in volume), d'altro canto i limiti di legge richiedono concentrazioni nettamente inferiori, mediamente al di sotto di 200 ppmv, nei Paesi industrializzati. L'*abbattimento degli NO_x* fa quindi parte integrante degli impianti. Diversi sono i possibili metodi, tra questi i più usati sono:

- l'assorbimento esteso;
- la riduzione catalitica non selettiva (NSCR);
- la riduzione catalitica selettiva (SCR).

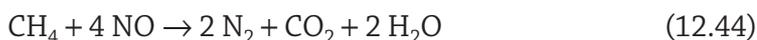
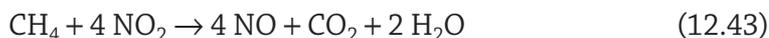
Assorbimento
esteso

L'*assorbimento esteso* consiste nell'utilizzare colonne d'assorbimento supplementari in cui gli ossidi d'azoto residui vengono ulteriormente ossidati e assorbiti con formazione di altro acido. Data la bassa concentrazione degli NO_x, richiede notevoli volumi e un efficiente raffreddamento per raggiungere i limiti voluti. È particolarmente indicato per gli impianti ad alta pressione, grazie alla quale è possibile raggiungere, con una sola colonna aggiuntiva, una concentrazione inferiore ai 200 ppmv. Nei nuovi impianti la colonna d'assorbimento può essere progettata in modo da raggiungere i limiti voluti senza ricorrere a colonne aggiuntive.

Riduzione
catalitica

La riduzione catalitica è stato il primo metodo per ridurre le emissioni di NO_x, brevettato fin dal 1924 da Giacomo Fauser, e consiste nell'utilizzare un combustibile con cui ridurre gli ossidi d'azoto a N₂. È selettiva se il combustibile usato reagisce solo con gli NO_x, è non selettiva se reagisce anche con l'ossigeno presente.

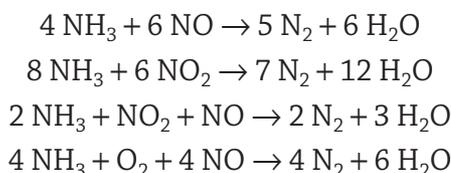
La *riduzione catalitica non selettiva (NSCR)* utilizza gas naturale o idrocarburi leggeri. I catalizzatori impiegati sono a base di platino, palladio, rodio. Con il metano le reazioni implicate sono:



La prima reazione è detta anche di *decolorazione*, perché riduce il diossido di colore rosso bruno in monossido incolore. Poiché gli idrocarburi reagiscono preferenzialmente con l'ossigeno e solo quando quest'ultimo è stato completamente consumato reagiscono secondo la (12.44), generalmente è prescritto l'uso di un leggero eccesso di combustibile.

Con questo metodo è necessario preriscaldare i gas in relazione al punto d'ignizione del combustibile, dai 340 ai 480 °C. Inoltre si formano come sottoprodotti CO e HCN.

La *riduzione catalitica selettiva (SCR)* utilizza ammoniaca come combustibile su catalizzatori a base di ossidi vanadio o titanio, ma anche metalli come il platino e il palladio. Gli ossidi d'azoto sono ridotti preferenzialmente anche in presenza d'ossigeno, secondo le reazioni:



Si opera a $200 \div 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e a questa temperatura l'ammoniaca praticamente non reagisce con l'ossigeno. Si mantiene comunque un piccolo eccesso di NH_3 e così si raggiungono concentrazioni residue anche di 50 ppmv di NO_x .

L'eccesso di ammoniaca deve essere attentamente monitorato per evitare la formazione dell'esplosivo NH_4NO_3 .

L'EPA (la statunitense *Environmental Protection Agency*) ha confrontato da un punto di vista economico questi tre metodi di abbattimento degli NO_x ed ha concluso che l'assorbimento esteso è quello con il miglior rapporto costi/prestazioni, specie negli impianti ad elevata potenzialità.

Solo in piccoli impianti, al di sotto delle $200 \div 250 \text{ t/d}$, la SCR diventa competitiva, mentre la NSCR è il metodo più oneroso. In ogni caso il confronto dipende dal rapporto tra il costo degli investimenti e i costi operativi. La SCR richiede minori investimenti, ma consuma ammoniaca e un'elevata concentrazione degli NO_x nei gas di coda può rendere questo metodo poco competitivo.

Gli investimenti richiesti dall'assorbimento esteso sono maggiori, ma sono in parte recuperati con l'incremento delle rese in acido nitrico.

12.3.7 Gli impianti

I diversi schemi di impianto si possono raggruppare essenzialmente in tre tipi:

- a singola e generalmente elevata pressione, che richiede bassi investimenti e produce acido diluito;
- a doppia pressione, in cui è migliore l'efficienza energetica, la conversione dell'ammoniaca e l'uso del catalizzatore e che produce acido diluito;
- a produzione diretta di acido ad alta concentrazione (superazeotropica).

Gli impianti che producono acido diluito possono produrre anche acido concentrato per distillazione estrattiva di quello diluito.

Gli impianti che producono acido diluito sono più numerosi. Attualmente, negli U.S.A., dove c'è una minore incidenza del costo delle materie prime, sono preferiti gli impianti monopressione. In Europa risultano invece più convenienti gli impianti a doppia pressione.

In tutti gli impianti è presente una **colonna d'assorbimento** in cui avviene sia l'ossidazione del monossido, sia l'assorbimento con le reazioni che portano ad acido nitrico. Si usano colonne a piatti, a campanelle o forate. Sono dotate di numerosi serpentini di raffreddamento, per asportare il calore delle reazioni esotermiche che portano alla formazione di HNO_3 . Come fluido di raffreddamento viene usata anche l'ammoniaca liquida da evaporare, ciò permette di conseguire un ulteriore risparmio energetico e di raggiungere più basse temperature. In testa alla colonna è presente un materassino antitrascinamento (*demister*), per impedire che goccioline di acido vengano trascinate con i gas. La tendenza attuale è di costruire colonne di elevata capacità, fino a 1800

t/d di HNO_3 , larghe fino a 6 m, alte fino a 80 e con 30 ÷ 50 piatti. Per impianti ad elevata potenzialità si può ricorrere a più colonne in parallelo.

Poiché gli impianti operano sotto più o meno elevata pressione, particolare importanza rivestono i **compressori**. Si usano compressori centrifughi a più corpi, montati su un unico asse e mossi da turbine che utilizzano sia il vapore prodotto recuperando il calore dell'ossidazione dell'ammoniaca, sia l'espansione dei gas di coda. Comunque possono anche essere mossi da motori elettrici.

Negli impianti ad alta pressione i compressori sono di tipo radiale con raffreddamento all'interstadio, in quelli a media pressione, specie di grande potenzialità, si usano compressori di tipo assiale.

Scelta
dei materiali

Un altro aspetto importante è la scelta dei **materiali** delle apparecchiature, data l'elevata aggressività dell'acido. Le apparecchiature che vengono in contatto con acido diluito (< 70%) sono costruite in acciaio inox di tipo austenitico al 18 - 20% di cromo e al 10% di nichel. Il contenuto di carbonio deve essere molto basso (< 0,03%) perché forma con il cromo un carburo (Cr_3C_2) che fa diminuire il cromo libero, rendendo l'acciaio meno resistente. Per l'acido concentrato si usa l'alluminio ad elevata purezza (> 99,8%), acciai austenitici speciali e il tantalio. Quest'ultimo solo con l'acido concentrato e bollente, dato l'elevato costo.

12.3.7.1 Impianti monopressione

In Fig. 12.24 si riporta lo schema di processo di un impianto operante a media e singola pressione (5 ÷ 6 bar) con la SCR per la depurazione dei gas di coda.

L'ammoniaca liquida viene evaporata a ~ 7 bar (E1), i vapori sono preriscaldati a 90 °C (E2) e filtrati (F1). Una piccola frazione viene inviata alla SCR. L'aria viene filtrata (F4) e compressa (P), quindi è suddivisa in primaria e secondaria. L'aria primaria viene miscelata (D1) con i vapori d'ammoniaca surriscaldati, la miscela viene ulteriormente filtrata (F2) per prevenire l'avvelenamento del catalizzatore, ed inviata al bruciatore catalitico (B). La temperatura raggiunge circa gli 890 °C e subito dopo la reazione viene raffreddata all'interno del reattore. Il raffreddamento continua all'esterno e il calore di reazione viene utilizzato per produrre vapore ad alta pressione, utilizzato in parte come fluido motore della turbina (J2), e per preriscaldare i gas di coda mentre l'eccedenza viene destinata ad altri usi. Prima che si possano verificare fenomeni di condensazione, i gas vengono filtrati (F3) per il recupero del platino. Negli ultimi stadi di raffreddamento, quando la temperatura è sufficientemente bassa, comincia a verificarsi l'ossidazione di NO e la condensazione dell'acqua di reazione (E6) con formazione di acido diluito (~ 40%, in un impianto a media pressione).

I gas vanno poi alla colonna d'assorbimento (C1), in cui si muovono in controcorrente ai liquidi. Dal basso entra sia il gas proveniente dal bruciatore, sia l'aria secondaria proveniente dalla colonna di imbianchimento (C2) dell'acido. L'acido diluito, formatosi durante il raffreddamento dei gas nitrosi, viene alimentato all'altezza corrispondente alla sua composizione, mentre in testa si alimenta la necessaria acqua di processo. Dal fondo esce l'acido prodotto.

Nell'acido che esce dal fondo della colonna d'assorbimento resta disciolta una certa quantità di NO_x , per cui lo si invia a una colonna di *imbianchimento* (C2), dove viene strappato con l'aria secondaria. L'acido va allo stoccaggio e l'aria di stripping, arricchitasi di ossidi d'azoto, ritorna alla colonna d'assorbimento.

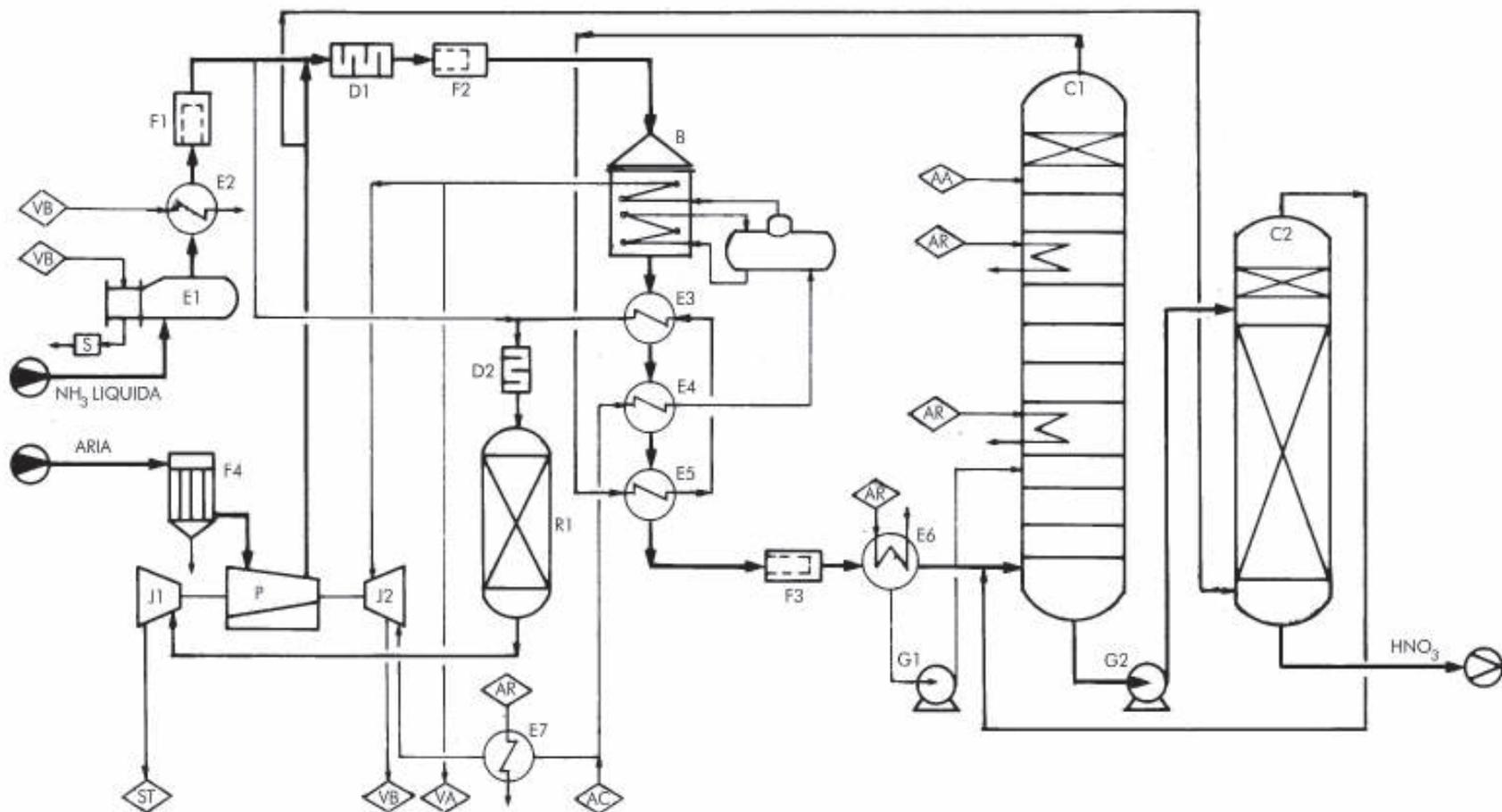


Fig. 12.24 ► Impianto monopressione per la produzione di acido nitrico, con riduzione catalitica selettiva degli ossidi d'azoto presenti nei gas di coda.

I gas di coda, che escono dalla testa della colonna d'assorbimento, previo preriscaldamento, vengono miscelati con vapori d'ammoniaca e inviati al reattore SCR (R1) per l'abbattimento degli NO_x . Poi vengono espansi in turbina (J1) per recuperare l'energia di pressione e scaricati in camino.

12.3.7.2 Impianti a doppia pressione

In Fig. 12.25 si riporta lo schema di processo di un impianto operante a doppia pressione che utilizza l'assorbimento esteso per la depurazione dei gas di coda. L'ammoniaca viene ossidata a ~ 5 bar e i gas nitrosi sono assorbiti a ~ 11 bar.

Lo schema è simile a quello precedente, per cui la descrizione riguarderà principalmente le differenze. L'ammoniaca liquida viene evaporata (E1) a ~ 6,5 bar, filtrata (F1) e preriscaldata (E2) a ~ 150 °C. L'aria viene compressa (P1) a ~ 5 bar, suddivisa in aria primaria (~ 86%) e secondaria. L'aria primaria viene miscelata (D1) con l'ammoniaca e la miscela così ottenuta raggiunge ~ 220 °C e contiene ~ 10% di NH_3 . La miscela viene ulteriormente filtrata (F2) e inviata al bruciatore (B) dove raggiunge gli 890 °C. Segue una serie di scambiatori in cui i gas vengono man mano raffreddati. In (E6) condensa quasi tutta l'acqua di reazione formando acido a ~ 43%. I gas che lasciano il condensatore, preventivamente miscelati con l'aria proveniente dalla colonna di imbianchimento vanno al compressore (P2). I gas compressi a 11 bar vengono raffreddati (E9) e si separa altro acido a ~ 58%. A questo punto il gas nitroso è ossidato per ~ 90% ed entra nella colonna d'assorbimento (C1). Nella colonna entrano anche gli acidi diluiti che vengono alimentati sul piatto corrispondente alla loro composizione, mentre l'acido al 58% viene miscelato con l'acido al 68% che esce dal fondo della colonna. L'acido che esce dalla colonna d'assorbimento va a quella di imbianchimento (C2) che opera a bassa pressione, così si facilita il desorbimento degli ossidi d'azoto e si può usare aria alla stessa pressione di quella primaria. La colonna d'assorbimento è raffreddata nella parte alta con acqua refrigerata ed è dimensionata in modo che i gas di coda escano da essa a ~ 20 °C con meno di 150 ÷ 200 ppmv di NO_x . In Tab. 12.13 sono riportati i consumi specifici sia per impianti monopressione che a doppia pressione.

PARAMETRO	MONOPRESSIONE	DOPPIA PRESSIONE
Pressione, bar	5,5	4,5/11
Ammoniaca, kg	281	279
Ammoniaca per SCR, kg	1	–
Elettricità, kW · h	8,5	9
Catalizzatore, mg Pt	140	110
Acqua di raffreddamento ($\Delta T = 10$ °C), t	120	130
Acque di processo, kg	300	300
Vapore di riscaldamento a bassa pressione, kg	100	100
Vapore in eccesso ad alta pressione (25 bar, 400 °C), kg	870	810

Tab. 12.13 ► Consumi specifici per tonnellata di HNO_3 al 100% prodotto per impianti monopressione e a doppia pressione.

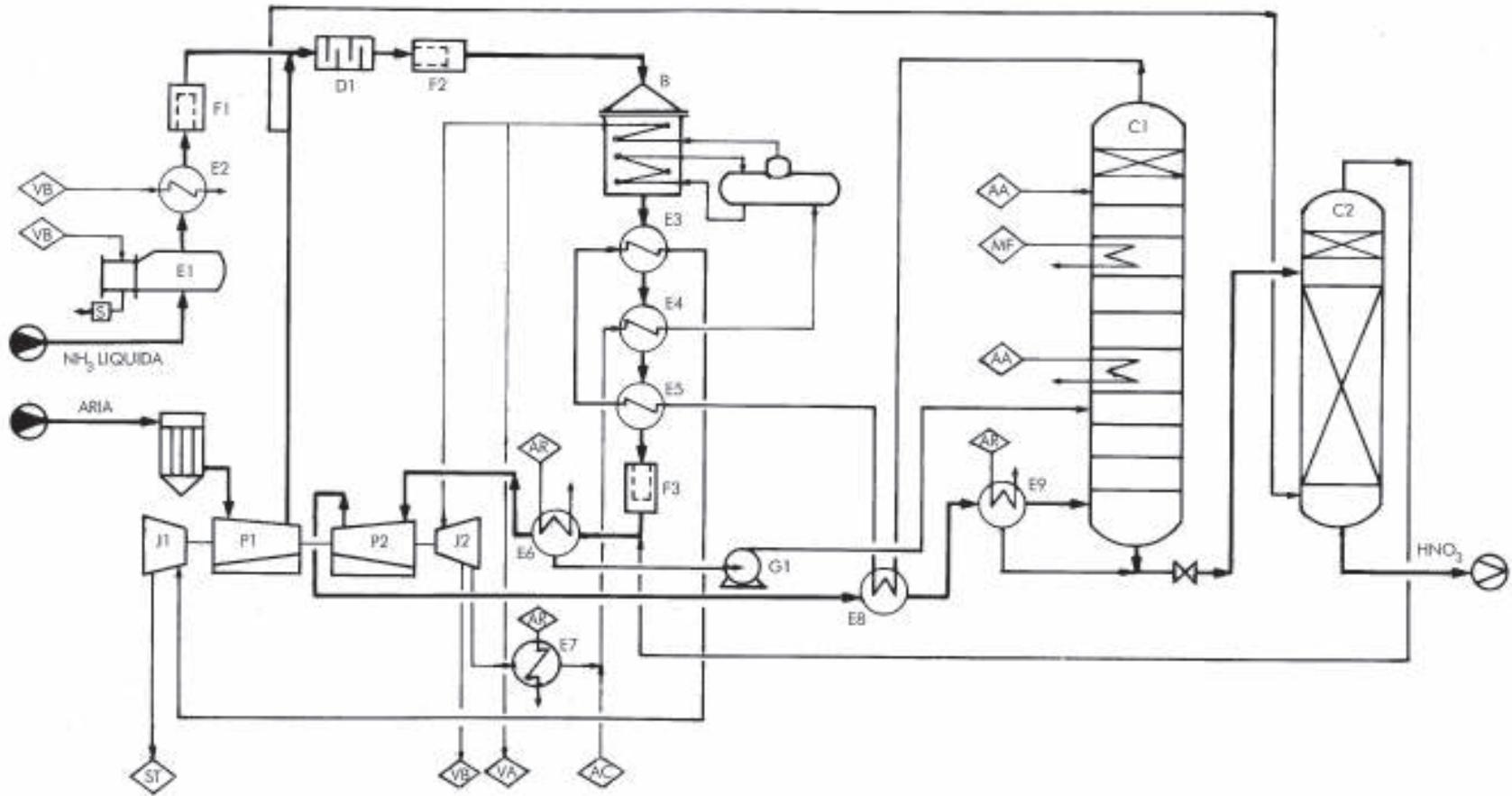


Fig. 12.25 ▶ Impianto a doppia pressione per la produzione di acido nitrico che utilizza l'assorbimento esteso per l'abbattimento degli NO_x dai gas di coda.

12.3.8 Concentrazione dell'acido per distillazione estrattiva

Gli impianti come quelli sopra descritti producono acido nitrico a media concentrazione (50 ÷ 69%), già sufficientemente concentrato per gli usi principali (produzione di fertilizzanti), mentre per le nitrazioni di composti organici si richiede una maggiore concentrazione (> 98%). Come si è già accennato (v. § 12.3.1), l'acido nitrico forma un azeotropo di massimo (al 69%) ed è impossibile ottenere acido ad elevata concentrazione per semplice distillazione di quello diluito. Lo si può invece ottenere per *distillazione estrattiva*, cioè per distillazione in presenza di un *agente disidratante*, che può essere l'*acido solforico* o il *nitrato di magnesio*, che incrementa la volatilità di HNO_3 in modo che possa superare la concentrazione azeotropica. In questo modo, dalla testa della colonna esce HNO_3 ad elevata concentrazione, mentre dal fondo esce l'agente disidratante diluito che deve essere concentrato prima del riutilizzo.

In Fig. 12.26 è riportato lo schema a blocchi del processo di concentrazione con acido solforico.

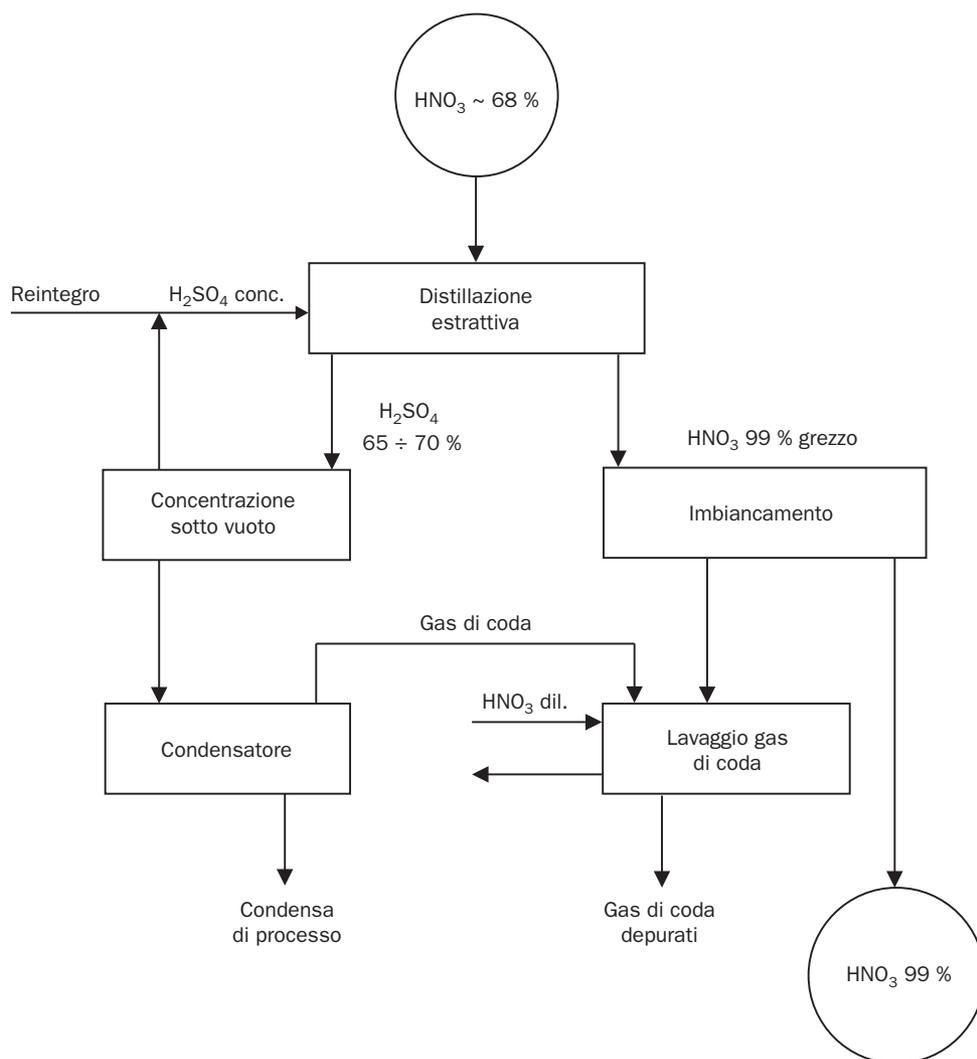


Fig. 12.26 ► Schema a blocchi per la concentrazione di HNO_3 per distillazione estrattiva con H_2SO_4 .

Nel processo con H_2SO_4 si usa acido con concentrazione di almeno l'80%. Se la concentrazione supera il 93%, si può evitare di dotare la colonna della sezione rettificata di HNO_3 . Le temperature elevate rendono inevitabile una certa decomposizione di HNO_3 con formazione di NO_x , per cui si deve ricorrere all'imbianchimento dell'acido prodotto. H_2SO_4 diluito deve essere riconcentrato per evaporazione sotto vuoto (8 kPa).

A causa dell'inevitabile presenza di NO_x , tutti i gas di coda vengono lavati con acido nitrico diluito.

Nel processo con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, si usa una soluzione al 72% preparata per reazione tra MgCO_3 e HNO_3 (v. Fig. 12.27).

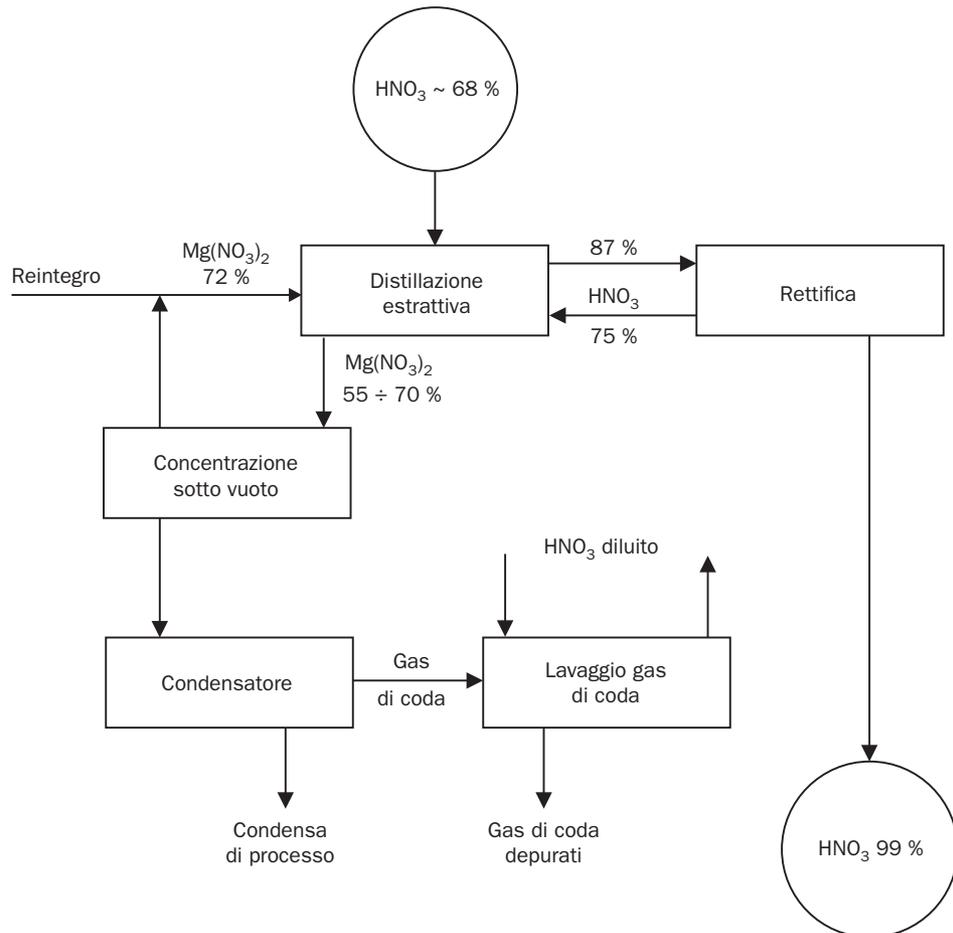


Fig. 12.27 ▶ Schema a blocchi per la concentrazione di HNO_3 per distillazione estrattiva con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Lo schema non è molto dissimile da quello con H_2SO_4 . Non è necessario l'imbianchimento di HNO_3 , ma, a causa del minor potere disidratante della soluzione di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, deve essere prevista una sezione di rettifica nella colonna di distillazione e quindi una maggiore altezza.

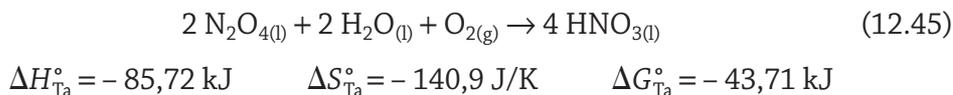
Entrambi i processi hanno vantaggi e svantaggi comparabili e non c'è una netta convenienza dell'uno sull'altro, per cui la scelta dipende essenzialmente da fattori locali.

Nel processo con H_2SO_4 si ha un ambiente fortemente corrosivo che richiede materiali particolari come vetro borosilicato, tantalio, titanio, leghe speciali, acciai smaltati o ricoperti di PTFE. Inoltre la riconcentrazione di H_2SO_4 diluito è piuttosto onerosa, tanto che se è possibile evitarla, destinando l'acido diluito ad altri usi, questo processo diventa decisamente conveniente rispetto a quello con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Nel processo con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ l'ambiente è meno corrosivo e l'acciaio inox è sufficiente per gli evaporatori della soluzione di nitrato di magnesio. L'acido nitrico prodotto è esente da solfati e il carbonato (o il nitrato) di magnesio si maneggiano molto più facilmente di H_2SO_4 concentrato. Però, a causa dell'elevata viscosità delle soluzioni di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, non si può superare la concentrazione del 72%, per cui il relativo potere disidratante è limitato ed è necessario prevedere la rettifica dell'acido nitrico. Comunque la riconcentrazione delle soluzioni di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ è meno onerosa di quelle di H_2SO_4 . Inoltre, nelle soluzioni di $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ residua poco acido nitrico ($< 0,1\%$), tuttavia sufficiente a produrre delle condense di processo acide, che in ogni caso non sono un problema in quanto riciclabili come acqua di processo all'assorbimento degli ossidi d'azoto.

12.3.9 Produzione diretta di acido nitrico concentrato

Per ottenere direttamente acido nitrico concentrato sono possibili due vie. La prima, utilizzata da Fauser per la Montecatini fin dagli anni '30, sfrutta la reazione sotto pressione (~ 50 bar) tra N_2O_4 liquido, ossigeno e acido nitrico diluito contenente la quantità stechiometrica d'acqua, necessaria alla formazione di HNO_3 al 100%:



Con la seconda via si ottiene dall'assorbimento un acido a concentrazione superazeotropica, da cui per distillazione si ottiene l'acido concentrato. Entrambe sfruttano l'influenza della pressione sulla velocità d'ossidazione di NO (v. § 12.3.5.1). Così l'ossidazione dell'ammoniaca viene spesso condotta a pressione atmosferica, in modo che la bassa velocità d'ossidazione di NO permetta la separazione per condensazione di quasi tutta l'acqua di reazione prima che si formi NO_2 e quindi acido nitrico diluito. Se l'ossidazione dell'ammoniaca viene condotta a pressione atmosferica si forma una condensa acida all'1 ÷ 3% di HNO_3 che in parte viene utilizzata per fornire l'acqua necessaria alla (12.45) e all'assorbimento, e in parte deve essere scaricata; se si opera a media pressione (6 ÷ 8 bar) è inevitabile la coproduzione di acido diluito a $\sim 50\%$.

La produzione diretta di acido nitrico concentrato è soprattutto diffusa in Europa, meno negli U.S.A. Gli impianti hanno di solito una potenzialità inferiore, dell'ordine di qualche centinaio di t/d di HNO_3 , rispetto a quelli che producono acido diluito. L'uso dell'acido concentrato, sia per il costo (70 ÷ 100% più del diluito, sempre riferito a HNO_3 100%), sia per le problematiche legate alla sua maggiore pericolosità nel trasporto e stoccaggio, è limitato alle produzioni in cui è indispensabile.

12.3.10 Stoccaggio e trasporto dell'acido nitrico

L'acido nitrico è una sostanza corrosiva e molto pericolosa, per cui si preferisce evitare di stoccarne grandi quantità. I serbatoi, di regola vengono costruiti in acciaio inossidabile ad alto contenuto di cromo. È anche possibile usare l'alluminio ad elevata purezza. Per piccole quantità si utilizzano anche contenitori in vetro scuro, eventualmente protetti con farina fossile in quantità tale da poter assorbire l'acido in caso di rottura del contenitore.

Per il trasporto di grossi quantitativi si utilizzano cisterne in acciaio inossidabile. Le regolamentazioni variano a seconda della concentrazione dell'acido e distinguono generalmente tra acido superazeotropico (> 70%) non fumante, acido diluito (< 70%) non fumante e acido fumante. A quest'ultimo si applicano le disposizioni più restrittive.

12.3.11 Problematiche ambientali, igiene e sicurezza

La principale fonte di inquinamento è rappresentata dagli NO_x presenti nei *gas di coda*. Nei vecchi impianti, senza sistemi di abbattimento, si superavano anche i 3000 ppmv, con pennacchi delle ciminiere di colore giallo bruno, denunciati la presenza in concentrazioni apprezzabili anche del diossido d'azoto. Gli ossidi d'azoto presenti nei gas di coda possono essere abbattuti in vari modi, come si è visto nel § 12.3.6, a cui si rimanda. Generalmente gli scarichi debbono essere incolori, cioè privi di concentrazioni apprezzabili di diossido. In pratica ciò richiede emissioni inferiori a 200 ppmv di NO_x .

Gli ossidi di azoto

Gli NO_x sono tra i tipici inquinanti dell'aria e sono prodotti in tutte le combustioni. Le principali fonti sono gli autoveicoli, le centrali termoelettriche, gli impianti di riscaldamento, i forni industriali. Sono oggetto, perciò, di attenta regolamentazione. Per quanto riguarda i limiti delle emissioni, la concentrazione degli NO_x è abitualmente espressa come diossido. Le emissioni dei singoli impianti sono oggetto di regolamentazione regionale in base a considerazioni locali. In ogni caso non possono far superare nell'*ambiente esterno* il valore limite nazionale che è di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il 98° percentile delle concentrazioni medie di 1 ora rilevate durante l'anno (D.P.R. n. 203 del 24.5.88; 98° percentile = valore rilevato in corrispondenza del 98% delle misure ordinate in ordine crescente; $1 \text{ ppmv di NO}_2 = 1,88 \text{ mg}/\text{m}^3$ a 1 atm e 25 °C).

Per quanto riguarda le acque di scarico, il principale inquinante è l'ammoniaca. Il problema può essere risolto utilizzando queste acque nell'assorbimento dei gas nitrosi. La formazione di poco nitrato d'ammonio non disturba, se l'acido è destinato alla produzione di fertilizzanti. Le eventuali perdite di acido dalle apparecchiature, invece, debbono essere raccolte con un circuito separato da quello delle acque di scarico e smaltite in modo appropriato. L'acido nitrico e gli ossidi d'azoto sono sostanze tossiche e pericolose, in caso di incidente è necessario chiamare un medico e seguire le istruzioni riportate sulla *scheda di sicurezza* che dovrebbe accompagnare tutti i prodotti chimici, specie se pericolosi. Solo il **protossido** (N_2O , gas esilarante), utilizzato un tempo come narcotico non è particolarmente tossico.

In Tab. 12.14 sono riportati i valori limite di concentrazione nell'aria per gli ambienti di lavoro (*TLV, Threshold Limit Value*), medi, per una giornata lavorativa di 8 ore (*TWA, Time Weighted Average*), e di punta (*STEL, Short Time Exposure Level*).

SOSTANZA	TLV-TWA	TLV-STEL
N ₂ O	50	-
NO	25	-
NO ₂	5,6	9,4 (15 min)
HNO ₃	5,2	10 (15 min)

Tab. 12.14 ► Valori limite d'esposizione negli ambienti di lavoro (TLV), mg/m³.

Il *monossido* puro non irrita i tessuti, però trasforma l'emoglobina in metaglobina che non trasporta l'ossigeno e potrebbe portare alla morte. Bisogna però considerare che il monossido in aria si equilibra con il diossido, decisamente molto più tossico, i cui effetti sono perciò prevalenti. Il *diossido* è un gas irritante. La sua inalazione provoca edema polmonare che può essere mortale (dose letale 200 ppmv). È solo poco solubile in acqua, ma è alquanto liposolubile, penetra perciò in profondità nei tessuti e i suoi effetti compaiono di conseguenza con un certo ritardo, così l'edema polmonare, a secondo della dose, compare dopo 2 ÷ 24 h dall'esposizione. In presenza di gas nitrosi bisogna indossare l'apposita maschera.

Pericolosità
dell'acido nitrico

L'*acido nitrico* ha un effetto caustico sui tessuti con cui viene a contatto. Se inalato provoca edemi polmonari e ulcerazioni delle mucose, in ogni caso rilascia gas nitrosi anche a temperatura ambiente, per cui lo si deve maneggiare in ambienti ben ventilati o, in laboratorio, sotto cappa. Come per il diossido, l'edema, anche con esito fatale, può comparire dopo diverse ore. A contatto con la pelle provoca ustioni e la colora di giallo per la formazione di xantoproteine. Maneggiando l'acido, bisogna utilizzare indumenti protettivi, in caso di contatto, innanzitutto bisogna lavare abbondantemente con acqua la parte colpita al fine di diluire l'acido senza provocare surriscaldamenti dovuti al calore di diluizione. In caso di ingestione le ustioni interessano tessuti alquanto delicati. Anche in questo caso, se possibile somministrare acqua per diluire l'acido, non provocare il vomito, non somministrare bicarbonato, che darebbe CO₂, ma latte di calce molto diluito per evitare che il calore di neutralizzazione peggiori la situazione.

L'acido nitrico oltre che tossico è altamente pericoloso, specie se concentrato. Molte sono le reazioni che possono avere un andamento esplosivo. Con molti composti organici agisce da forte ossidante provocandone l'accensione. È altamente pericoloso assorbire l'acido con segatura, cotone, cellulosa.

Un altro pericolo presente in questi impianti è la formazione dell'esplosivo NH₄NO₃. Il nitrato d'ammonio tende a formare depositi agglomerandosi in masse dure. Per riscaldamento o anche per semplice sollecitazione meccanica si decompone in modo esplosivo secondo la reazione:



I sistemi di controllo del bruciatore catalitico dell'ammoniaca debbono essere tali da assicurarne la sua completa combustione, in quanto, anche se residua in piccole tracce, viene quantitativamente trasformata in nitrato che poi si può accumulare dando depositi nelle varie apparecchiature. Periodiche iniezioni di vapore nei punti più esposti, come i compressori, sembra possano prevenire la formazione di questi depositi.

glossario

- **Assorbimento esteso.** Tecnica utilizzata nella produzione di acido nitrico per ridurre le emissioni di ossidi d'azoto. Consiste nel prolungare l'assorbimento degli ossidi d'azoto e nel farlo a bassa temperatura in modo da favorire tutte le reazioni che portano a HNO_3 . Particolarmente efficace negli impianti ad alta pressione.
- **Azeotropo.** Miscela non ideale, i cui vapori in equilibrio con il liquido non presentano il fenomeno dell'arricchimento nel componente più volatile, ma hanno la stessa composizione. Non è quindi separabile per semplice distillazione. Può essere di massimo, se il suo punto d'ebollizione è superiore a quello dei componenti la miscela, o di minimo, se è inferiore.
- **Baumé.** Scala empirica per la densità dei liquidi, ormai poco usata. Per i liquidi più pesanti dell'acqua la relazione tra i gradi Baumé (°Bè) e la densità relativa all'acqua (d) è: $^{\circ}\text{Bè} = 144 - 144/d$.
- **Cristalliti.** Minuscoli aggregati microcristallini tipici della superficie dei catalizzatori.
- **Desolfurazione.** Processo con cui si allontanano i composti solforati. Abituamente i composti solforati acidi (H_2S , tioalcoli) vengono allontanati per assorbimento con soluzioni alcaline, mentre quelli basici (COS, solfuri, tiofene e derivati) vengono rimossi per idrodesolfurazione catalitica. La carica dello *steam reforming* (gas naturale) deve essere desolforata per non avvelenare il catalizzatore.
- **Distillazione estrattiva.** Particolare distillazione condotta in presenza di una sostanza che altera la volatilità relativa dei componenti la miscela, rendendoli così facilmente separabili per distillazione. Utilizzata nella produzione dell'acido nitrico per ottenere l'acido concentrato da quello a concentrazione azeotropica.
- **Fissazione dell'azoto.** Processo in cui viene scissa la molecola biatomica dell'azoto, per altro alquanto stabile.
- **Flusso trasversale.** Nella sintesi dell'ammoniaca, modalità con cui i gas reagenti attraversano il letto catalitico rispetto all'asse del reattore. Offre minori perdite di carico e permette l'adozione di catalizzatori a granuli più piccoli, perciò con maggiore superficie specifica e, in definitiva, più attivi.
- **Gas d'acqua.** Gas ottenuto dalla reazione del vapor d'acqua sul carbone. Costituito da idrogeno e monossido di carbonio.
- **Gas di sintesi.** Miscela di idrogeno e azoto o di idrogeno e CO, usate rispettivamente per la sintesi dell'ammoniaca e per quella del metanolo.
- **Guano.** Materiale ricco di nitrati formato dalla decomposizione delle deiezioni di uccelli. Si trova principalmente in depositi formati lungo le coste del Perù e del Cile.
- **Imbianchimento.** Nella produzione dell'acido nitrico, operazione con cui si rimuovono gli ossidi d'azoto dall'acido per strippaggio con aria.
- **Inerti.** Nella sintesi dell'ammoniaca, metano e argo che si accumulano nel circuito di sintesi. Con appositi spurghi se ne limita la concentrazione a ~10%.
- **Ipoazotide.** Nome d'uso del diossido d'azoto (NO_2).
- **KAAP.** Acronimo di *Kellog's Advanced Ammonia Process*, il processo più innovativo per la sintesi dell'ammoniaca, utilizza nuovi catalizzatori a base di rutenio che permettono di operare a più bassa pressione.
- **Limiti d'esplosività.** Intervallo di composizione di una miscela gassosa, solitamente con aria od ossigeno, che può esplodere per innesco.
- **Magnetite.** Ossido misto di Fe^{II} e Fe^{III} , di formula Fe_3O_4 , è la materia prima per la preparazione degli usuali catalizzatori per la sintesi dell'ammoniaca (v. anche *Spinello*).
- **Materassino antitrascinamento.** Dispositivo costituito da reti sovrapposte che ha la funzione di abbattere le nebbie o le polveri trascinate da una corrente gassosa.

- **Metanazione.** Purificazione del gas di sintesi per l'ammoniaca, in cui le ultime tracce di CO_2 e CO vengono idrogenate cataliticamente a metano che si comporta da inerte durante la sintesi.
- **Nitro del Cile.** Minerale costituito da nitrato di sodio, presente in estesi giacimenti nel deserto di Atacama, in Cile. Principale materia prima per la produzione di concimi azotati prima dello sviluppo della sintesi dell'ammoniaca.
- **Nitruri.** Composti binari tra metalli e l'azoto, presentano elevata durezza.
- **NO_x .** Formula generica con cui si indicano gli ossidi d'azoto.
- **NSCR.** Riduzione catalitica non selettiva (*Non Selective Catalytic Reduction*). Processo utilizzato per ridurre le emissioni di ossidi d'azoto. Consiste nella riduzione catalitica con metano o idrocarburi leggeri degli NO_x ad azoto.
- **Ossidazione parziale.** Processo in cui si ottiene gas di sintesi da idrocarburi per reazione con ossigeno o aria in difetto, per cui l'ossidazione si arresta a CO e idrogeno.
- **Piroforico.** Sostanza finemente suddivisa che a contatto con l'aria si incendia facilmente, come il ferro di cui è costituito l'usuale catalizzatore per la sintesi dell'ammoniaca.
- **Processo autotermico.** Processo in cui si accoppia a una reazione endotermica un'altra esotermica, in modo che i due calori di reazione si compensino vicendevolmente. Così, facendo reagire il carbone con vapor d'acqua e ossigeno o aria, l'endotermicità della reazione del gas d'acqua viene compensata dall'esotermicità della reazione di combustione. Anche lo steam reforming può essere condotto similmente in modo autotermico.
- **Processo Birkeland-Eyde.** Processo per la produzione di acido nitrico basato sull'ossidazione dell'azoto atmosferico nell'arco elettrico. Dati gli elevati consumi energetici, è stato definitivamente abbandonato con l'avvento della sintesi dell'ammoniaca.
- **Processo Claus.** Processo di depurazione dei gas solforosi in cui si ottiene zolfo elemento per reazione tra H_2S e SO_2 .
- **Processo Frank-Caro.** Processo per la produzione di calcio cianammide da carburo di calcio e azoto atmosferico.
- **Processo Haber-Bosch.** Il primo processo di sintesi dell'ammoniaca per idrogenazione catalitica dell'azoto atmosferico.
- **Processo Ostwald.** Il primo processo per la produzione di acido nitrico per ossidazione catalitica dell'ammoniaca.
- **Promotori attivatori.** Sostanze prive di attività catalitica ma che aggiunte al catalizzatore ne incrementano l'attività. Per il catalizzatore della sintesi dell'ammoniaca si utilizzano ossidi alcalini, principalmente K_2O .
- **Promotori protettori.** Sostanze prive di attività catalitica ma che aggiunte al catalizzatore ne migliorano la resistenza all'invecchiamento. Per il catalizzatore della sintesi dell'ammoniaca si utilizzano ossidi di alluminio e di metalli alcalino-terrosi. Agiscono impedendo l'ingrossamento dei cristalliti di ferro.
- **Protossido d'azoto.** Nome d'uso dell'ossido di diazoto (N_2O).
- **Quench.** Rapido raffreddamento, solitamente per miscelazione. Nei reattori per la sintesi dell'ammoniaca si utilizza un flusso di reagenti freddi per raffreddare i gas in uscita dai letti catalitici.
- **Reforming primario.** Primo stadio dello steam reforming in cui il gas naturale viene fatto reagire su opportuni catalizzatori con vapor d'acqua a dare CO e idrogeno.
- **Reforming secondario.** Secondo stadio dello steam reforming per produrre il gas di sintesi per l'ammoniaca. Gli idrocarburi non convertiti nel reforming primario vengono fatti reagire con aria su un opportuno catalizzatore. In questo modo si introduce l'azoto necessario alla sintesi dell'ammoniaca.
- **SCR.** Riduzione catalitica selettiva (*Selective Catalytic Reduction*). Processo utilizzato per ridurre le emissioni di ossidi d'azoto. Consiste nella riduzione catalitica con ammoniaca degli NO_x ad azoto.
- **Serbatoi criogenici.** Serbatoi per lo stoccaggio di grosse quantità di sostanze gassose a

temperatura ambiente che vengono stoccate come liquidi bollenti a pressione circa atmosferica. La continua evaporazione sottrae calore latente, mantenendo così a bassa temperatura il liquido. I vapori vengono compressi, raffreddati e liquefatti in un apposito impianto a corredo del serbatoio. Nel caso dell'ammoniaca, i vapori possono essere assorbiti in acqua per produrre soluzioni acquose d'ammoniaca.

- **Spinello.** Minerale costituito da un ossido misto di un metallo bivalente e uno trivalente, non necessariamente dello stesso elemento. La *magnetite* (vedi) è lo spinello di ferro.
- **Steam reforming.** Il più importante processo per la produzione del gas di sintesi per l'ammoniaca. Le materie prime sono gas naturale o idrocarburi leggeri. La reazione principale av-

viene in due stadi (v. *Reforming primario* e *secondario*).

- **TLV.** Acronimo di *Threshold Limit Value*, valori limite per l'esposizione dei lavoratori a sostanze tossiche e nocive. Pubblicati dall'*American Conference of Governmental Hygienists*, trovano ampia considerazione.
- **Variabili operative.** Parametri la cui variazione influenza il processo. Per un processo chimico le variabili operative comprendono abitualmente temperatura, pressione e tempo di reazione.
- **Velocità spaziale.** È data dal rapporto tra la portata dei reagenti (in massa, volume, moli) e l'ambiente di reazione (volume del reattore, volume o massa del catalizzatore). È proporzionale al reciproco del tempo di reazione di cui è una misura indiretta, solitamente utilizzata per i processi continui.

