

# CHIMICA INDUSTRIALE

## IDROGENO

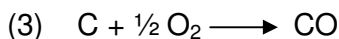
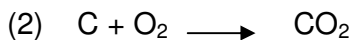
E' utilizzato nelle raffinerie per migliorare le frazioni trasformandole in combustibili pregiati. L'impiego più importante è nella sintesi dell' $\text{NH}_3$ , segue la sintesi del metanolo e formaldeide per ottenere resine. La miscela con CO e  $\text{N}_2$  costituisce il gas di sintesi.

L'idrogeno si ottiene :

1. Steam reforming di gas naturale: è il processo più usato, conveniente e più pulito per produrre  $\text{H}_2$  e gas di sintesi (per l'ammoniaca);
2. ossidazione parziale di oli pesanti;
3. gasificazione del carbone con vapore: processo ferro-vapore e processo Koppers;
4. elettrolisi dell'acqua.

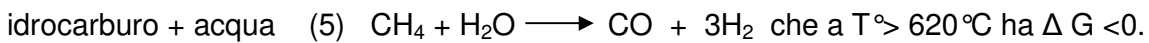
L'idrogeno è un gas inodore, infiammabile ed esplosivo. E' il più abbondante elemento presente nell'universo. Maggiormente nel nostro pianeta è contenuto nell'acqua.

La reazione di ottenimento (1)  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  è termodinamicamente sfavorita e il costo in termini di energia elevatissimo. Gasificando il carbone si forma il cosiddetto gas d'acqua ( $\text{H}_2, \text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ )



Che combinandole con la (1) si ottiene: (4)  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$  che a  $T^\circ >$  di  $700^\circ\text{C}$  la variazione  $\Delta G$  è negativa quindi è un processo spontaneo.

La reazione di Steam-reforming è:

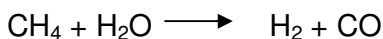


La reazione avviene con aumento del numero di moli per cui è sfavorita dalle alte P.

La compressione va fatta a moderata P (40 bar).

La desolfonazione (lo S avvelena il catalizzatore) si effettua per idrodesolfonazione su CoO e ossido di Mo, oppure per concentrazioni piccole per adsorbimento su carbone attivo o ZnO.

Segue poi il Reforming con vapore su catalizzatore al Ni a  $700-900^\circ\text{C}$  :

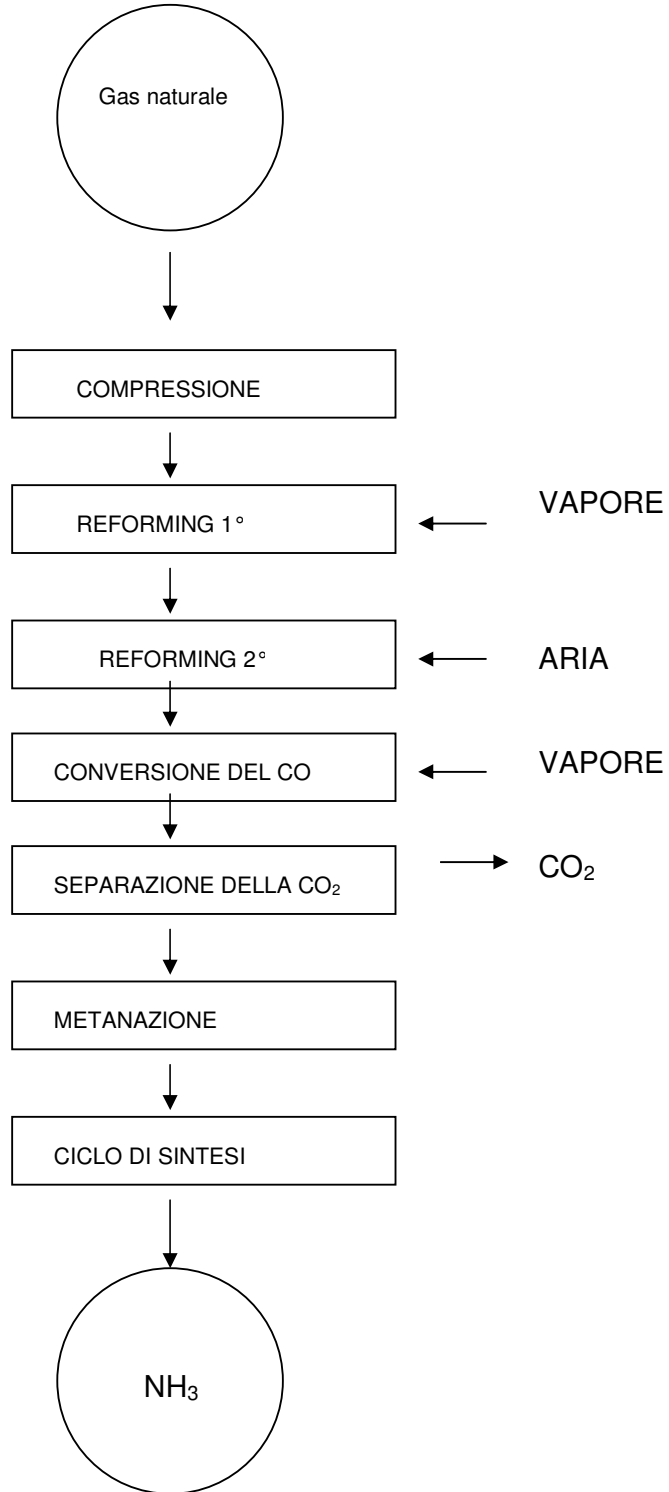


Con la metanazione si ha la trasformazione di CO in  $\text{CH}_4$  inverso della (5).

Il gas è ora costituito da  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , pronti per la sintesi dell'ammoniaca.

Se sono presenti ossidi di azoto subiscono la riduzione con metano o con la stessa ammoniaca.

Schema a blocchi del processo di Steam – reforming e sintesi dell'ammoniaca.



L'  $\text{NH}_3$  è utilizzato maggiormente per preparare fertilizzanti ( nitrato, fosfato di ammonio)  
 E' un gas incolore, soffocante e velenoso, non esplosivo, sotto pressione liquefa e  $T^\circ$   
 ambiente. La reazione di sintesi è :  $\text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NH}_3$  con  $\Delta G < 0$  e  $\Delta H < 0$  a 455 K il  
 $\Delta G$  diventa  $> 0$  , quindi la reazione è sfavorita al di sopra di  $182^\circ\text{C}$ . Aumentando però la P  
 resta spontanea. L'aumento di P (200 atm) la favorisce perché avviene con diminuzione di  
 numero di moli. Inoltre la sintesi si fa avvenire in presenza di un catalizzatore a base di  
 ferro che abbassa l'energia di attivazione ottenuto per riduzione di  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetite.  
 La sintesi avviene in reattori con cestelli porta catalizzatore, il reattore Kellog è a tre letti  
 catalitici a flusso trasversale.

Il ciclo di sintesi comporta : COMPRESIONE, REAZIONE, SEPARAZIONE DELL' $\text{NH}_3$  ,  
 RICICLO DEI NON REAGITI.

La sintesi viene fatta a  $400^\circ\text{C}$ , a 150 bar, in presenza di catalizzatore a base di ferro.

Lo schema del ciclo di sintesi di Kellogg è il seguente:

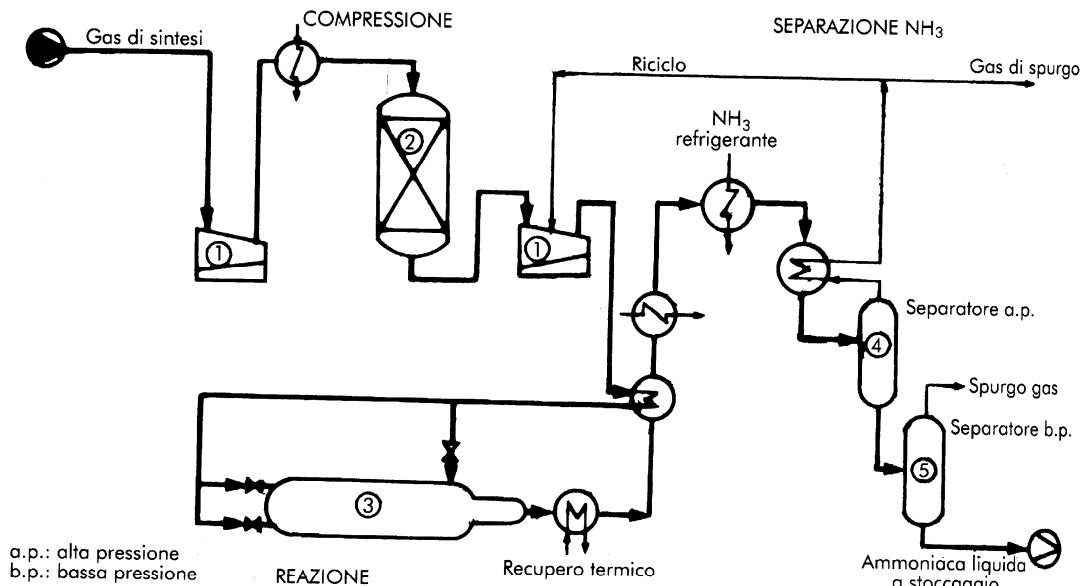


Fig. 10.12 Processo Kellogg per la sintesi dell'ammoniaca

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.

## ACIDO NITRICO

La maggior parte della produzione 85% viene utilizzata nell'industria dei fertilizzanti azotati. Il processo industriale è l'*Ostwald* che comporta:

1. ossidazione catalitica dell' $\text{NH}_3$  con aria per dare NO
2. ossidazione di NO a  $\text{NO}_2$
3. assorbimento degli ossidi di azoto per dare  $\text{HNO}_3$ .

L'ossidazione dell' $\text{NH}_3$  viene condotta a 800-950 °C e pressioni di 1-15 bar su catalizzatori a base di Pt.



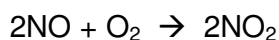
Viene trasformata il 93-98% dell' $\text{NH}_3$  decorre con aumento del numero di moli per cui è sfavorita dall'aumento di P.

Il catalizzatore a base di Pt, inizialmente a superficie liscia, con l'uso diventa rugoso aumentando la resa. Invecchiando si assottiglia e l'attività declina.

I bruciatori per l'ossidazione dell' $\text{NH}_3$  sono a corpo cilindrico fino a 7 m di diametro e trattano capacità di 1000 t/d. Contengono: i bruciatori, le reti di Pt, materiale refrattario. Nella parte superiore entra una miscela di  $\text{NH}_3$  – aria e dal basso i gas nitrosi.

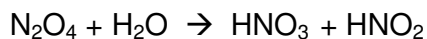
Successivamente il gas viene raffreddato (sfruttato per produrre vapore ad alta pressione), compresso e fatto assorbire in acqua.

Il monossido



si ossida in fase gassosa.

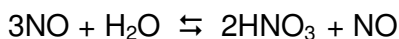
Il dimero



l' $\text{HNO}_2$  disproporziona :



Globalmente si ha



Gli ossidi di azoto  $\text{NO}_x$  formati alla fine sono inquinanti e devono essere abbattuti. Il processo comporta quindi l'ulteriore presenza di torri di assorbimento ad acqua. Altro modo è la riduzione catalitica selettiva SCR e non selettiva NSCR. Il primo utilizza ammoniaca come combustibile, il secondo  $\text{CH}_4$ .

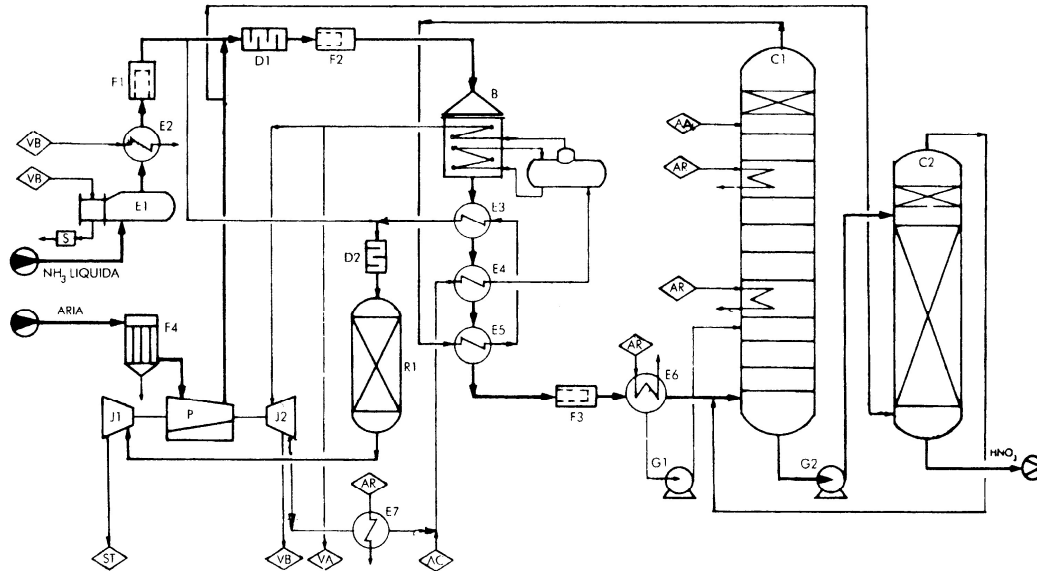
Gli impianti per la produzione dell' $\text{NH}_3$  sono di tre tipi:

1. a singola e elevata pressione - produce acido diluito
2. a doppia pressione con risparmio di energia e resa migliore - produce acido diluito
3. a produzione diretta di acido concentrato (*superazeotropica*)

In tutti gli impianti è presente una colonna d'assorbimento in cui avviene l'ossidazione dell'NO e l'assorbimento per dare  $\text{HNO}_3$ . Si usano colonne a piatti a campanelle o forati di elevata capacità fino a 1800 t/d larghe fino a 6 m alte 80 m e con 30-50 piatti.

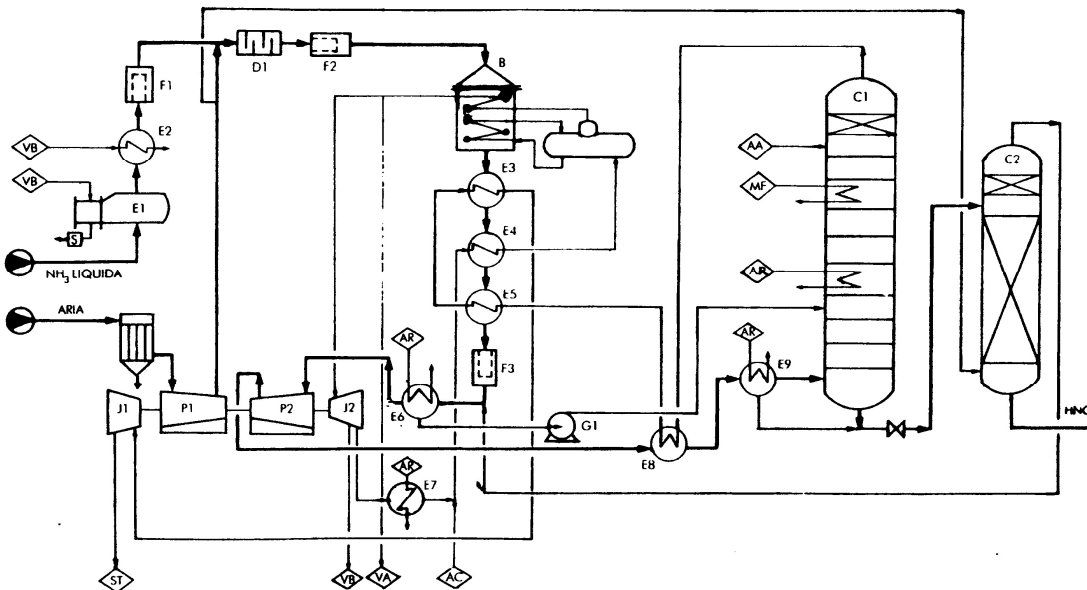
Operando ad alta pressione sono presenti compressioni centrifughe.

PROCESSO A MONOPRESSIONE CON RIDUZIONE CATALITICA SELETTIVA DEGLI OSSIDI DI AZOTO:



L'ammoniaca viene evaporata in E1, i vapori preriscaldati in E2 e filtrati in F1. Una parte va al SCR. L'aria è filtrata in F4, compressa in P e miscelata con i vapori di ammoniaca in D1. Filtrata ancora in F2 e inviata al bruciatore catalitico B. La  $t^\circ$  arriva a  $890^\circ\text{C}$ . J2 è una turbina. Gas sono poi filtrati in F3 per recuperare il Pt. I gas vanno poi nella colonna di assorbimento C1 in controcorrente. Dal basso entra il gas e l'aria e dall'alto l'acqua.

PROCESSO A DOPPIA PRESSIONE CHE UTILIZZA L'ASSORBIMENTO ESTESO PER L'ABBATTIMENTO DEGLI OSSIDI DI AZOTO.



Lo schema è simile al precedente :l'ammoniaca viene evaporata in E1 filtrata in F1, preriscaldata in E2 . l'aria è compressa in P1 a 5 bar, miscelata in D1 con l'ammoniaca, la miscela ulteriormente filtrata in F2 è inviata nel bruciatore B. In E6 condensa tutta l'acqua di reazione. Il gas nitroso ossidato entra nella colonna di assorbimento C1 . In essa entrano anche gli acidi diluiti. L'acido va poi nella colonna di imbianchimento C2 che opera a bassa pressione

L'acido diluito prodotto viene concentrato per distillazione estrattiva con  $H_2SO_4$ . L' $HNO_3$  forma un azeotropo con l'acqua al 69% pertanto non è possibile andare oltre per distillazione. E' possibile farlo con una distillazione estrattiva in presenza di  $H_2SO_4$  (80%) o  $Mg(NO_3)_2$  72% che incrementano la volatilità dell'  $HNO_3$ . Dalla testa della colonna esce  $HNO_3$  concentrato, dal fondo esce l'agente disidratante diluito.

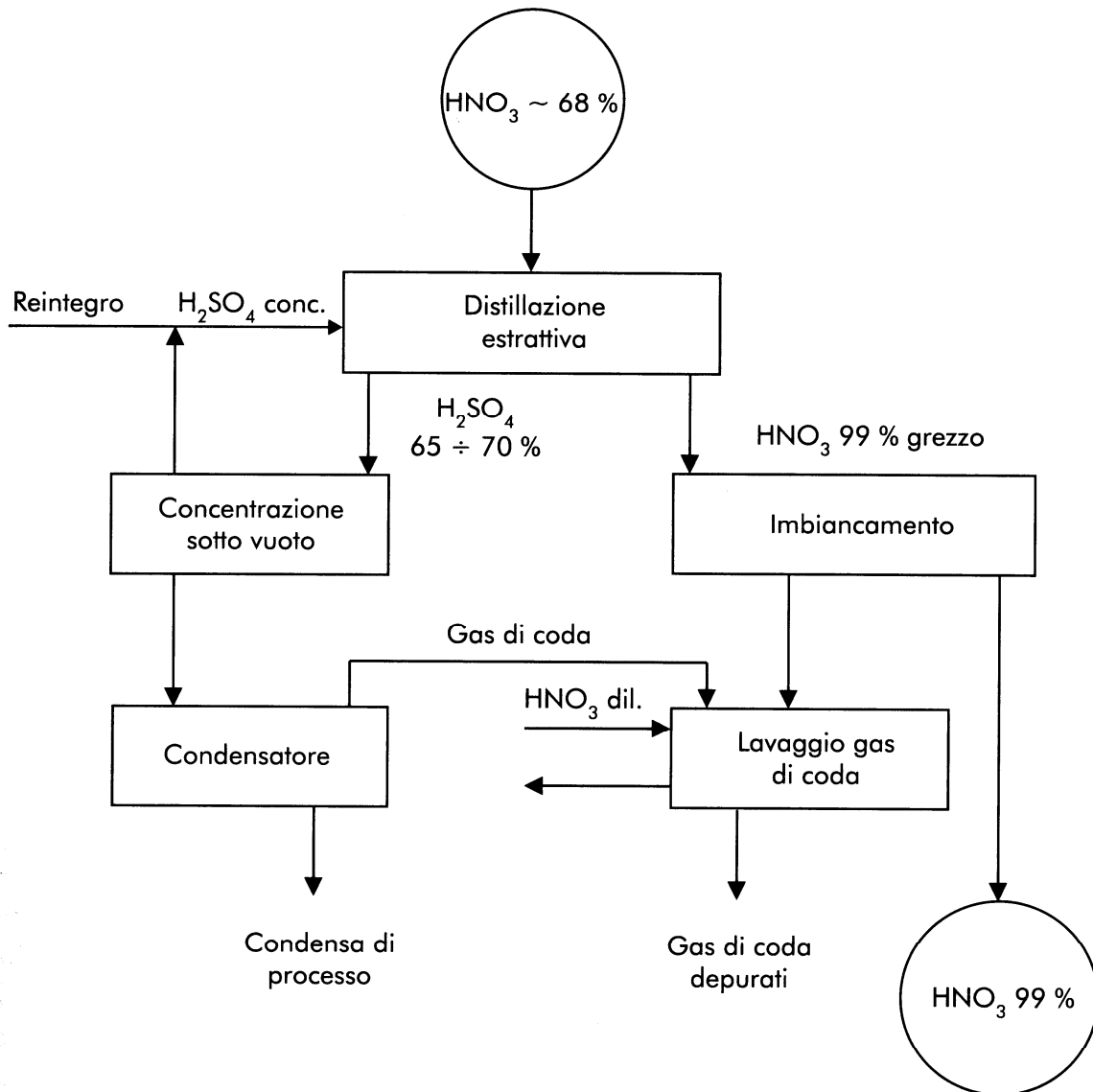


Fig. 10.22 Schema a blocchi per la concentrazione di  $HNO_3$  per distillazione estrattiva con  $H_2SO_4$

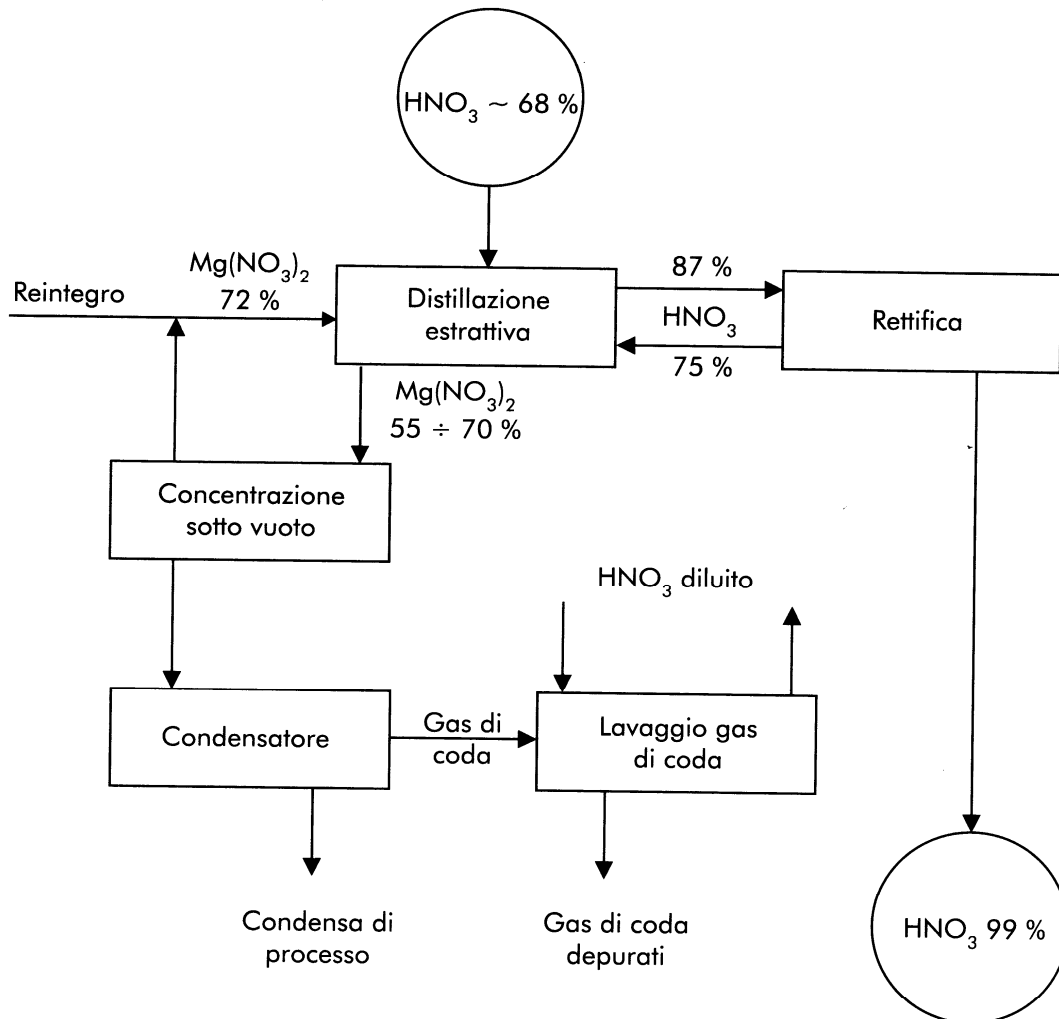
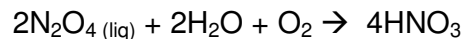


Fig. 10.23 Schema a blocchi per la concentrazione di  $\text{HNO}_3$  per distillazione estrattiva con  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Per produrre direttamente  $\text{HNO}_3$  concentrato sono possibili due vie: la prima di Fauser a circa 50 bar



da  $\text{HNO}_3$  al 100%.

La seconda produce con l'assorbimento acido a concentrazione *superazeotropica* che per distillazione da acido concentrato.

L'  $\text{HNO}_3$  è corrosivo e molto pericoloso. I serbatoi sono piccoli in acciaio al cromo.