

industria di IDROGENO - GAS di SINTESI - AMMONIACA

versione#C3 - Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

INDICE: [IDROGENO](#) – [GREZZO SINT.](#) – [PURO SINT.](#) – [AMMONIACA](#) – [REATTORI](#) – [SCHEMI PROC.](#) – [APPENDICE](#) -

A - PRODUZIONE DI IDROGENO -

[=> vedi documento a parte **H₂ produzione - utilizzo**]

APPLICAZIONI dell'H₂:

processi di idrogenazione e depurazione di frazioni petrolifere [vedi ind.petrolio]; uso combustibile; gas di sintesi [ind.metanolo, eteri,...]; materia di partenza per ind.ammoniaca/ac.nitrico;...

PROCESSI DI PRODUZIONE di IDROGENO:

da gassificazione del carbone; da elettrolisi soluzioni saline; da conversione CH₄ [G.N.] a grezzo di sintesi per steam reforming - ossidazione parziale; da **reforming** e cracking petroliferi; gas di sintesi da **biomasse** [vedi docum. **BIOMASSE**]; dry reforming [CH₄+CO₂];...

► **elettrolisi** - [vedi docum. a parte **industria cloro-soda**]

Reazione: $H_2O \Rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$; $\Delta H^\circ=242$ kJ endotermica, $\Delta G^\circ=229$ kJ; $\Delta G^\circ<0$ se $T>4273$ K; elevata spesa di en.elettrica a $T\cong 25^\circ C$;

► **combustione Carbone = gas tecnici** [gas d'aria - gas d'acqua],

abbinando i due processi seguenti [processo a **gas misto**] si ha un processo "autotermico":

- processo gas d'aria: (1) $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$ **eso** $\Delta H^\circ<0$; (2) $C + O_2 = CO_2$ **eso** $\Delta H^\circ<0$; $\Delta G^\circ<0$;

- processo gas d'acqua: (1) $C + H_2O = CO + H_2$ **endo** $\Delta H^\circ>0$ $\Delta G^\circ<0$ per $T>700^\circ C$; (2) $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$; $\Delta H^\circ>0$; $\Delta G^\circ>0$;
(3) $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ **eso** $\Delta H^\circ<0$, $\Delta G^\circ<0$ per $T<800^\circ C$;

Processo **Koppers**: combustione **Carbone** a letto fluido $T=1500^\circ-2000^\circ C$ + O₂ puro = H₂+CO, no N₂;

► processo "ferro-vapore":

gassificazione del **Carbone** con Fe[magnetite]/vapore – produzione gas H₂ senza N₂ e CO:

- 1°fase: $3FeO(s) + H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$ → gas privo di CO e N₂;

- 2°fase: $Fe_3O_4(s) + H_2(g) \rightarrow 3FeO(s) + H_2O(g)$; $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3FeO(s) + CO_2(g)$; questi gas sono riciclati nella 1°fase.

► processo OSSIDAZIONE PARZIALE di idrocarburi; [vedi successivo cap.]

► processo REFORMING; [vedi successivo cap.]

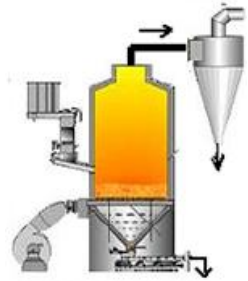
► produzione **IDROGENO** da **BIOMASSA** e **BIO-OLI vegetali** → **H₂**

[vedi documento **BIOMASSE 1°**]

produzione diretta per gassificazione (+depurazione gas) dalla **biomassa** (e reforming di **biooli**), ancora sperimentale:

SCHEMA: pretrattamenti – **gassificazione (+cracking)** – depurazione gas – **reforming (+H₂O vap.cat.Ni)** e **water shift – purificazione (upgrading)** con assorbimento chimico (con zeoliti) in pressione a $p=30$ bar (**PSA**) → **idrogeno**;

Tecnologia svantaggiata dal minore contenuto di H presente nella materia prima ($\cong 6\%$ rispetto a $25\% CH_4$).



B - PRODUZIONE industriale DEL GAS DI SINTESI -

[[INIZIO](#)]

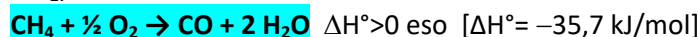
B1. GREZZO DI SINTESI:

I processi sotto descritti permettono di ottenere un **gas**, il grezzo di sintesi, costituito da: CO CO₂ H₂ N₂ H₂O CH₄ O₂ Ar, che successivamente viene depurato e inviato alla **sintesi dell'ammoniaca**.

materia prima: Gas Naturale, CH₄, idrocarburi leggeri, idc. medi-pesanti;

■ PROCESSO DI **OSSIDAZIONE PARZIALE**

Il processo (esotermico) sfrutta come **carica** idrocarburi gassosi o liquidi leggeri e si basa sulla reazione tra gli idrocarburi e aria in difetto (con l'aggiunta di aria si aggiunge anche N₂):



altre reazioni: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$; $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$; $CH_4 \rightarrow C + H_2$;

La reazione viene condotta in forno catalitico a $T=1000^\circ C$ e $p=30$ bar, in presenza

di catalizzatore (Ni supportato su MgO), ed è necessaria una preventiva saturazione con acqua dei gas reagenti (idrocarburi e aria), per limitare e/o inibire la formazione di **nerofumo**. Terminata la reazione, si raffreddano i gas velocemente per evitare cambiamenti nell'equilibrio, con recupero di energia. Si opera a 30-40 atmosfere sia per ridurre i volumi sia perché nei passaggi successivi è necessario lavorare sotto pressione e, dal momento che in questa reazione si ha aumento del numero di moli, è conveniente effettuare la compressione prima di far incominciare la reazione. Se la carica è costituita da idrocarburi **medi-pesanti**, non desolforati, si opera alla fiamma a $T=1300^\circ C$, $p=35-85$ bar, senza catalizzatore.

→il grezzo di sintesi è costituito da: **CO (3%) CO₂ (13%) H₂ (61%) N₂ (20%) H₂O CH₄ O₂ Ar.**

■ PROCESSO DI **STEAM REFORMING** (in presenza di vapor d'acqua) – più impiegato

la **carica** è gas naturale o idrocarburi leggeri; si opera a $T\cong 800^\circ C$, moderata pressione $p\cong 28 \div 40$ bar (le reazioni sono sfavorite dalla p), per dimensioni minori di apparecchiature, per favorire l'assorbimento successivo della CO₂ e per ridurre il rapporto di compressione richiesto ai compressori del ciclo di sintesi dell'ammoniaca; il processo è articolato in **varie fasi**.



► **DESOLFORAZIONE preventiva delle cariche:** serve per eliminare i composti solforati, in quanto veleno per i catalizzatori dei processi successivi;

- idrodesolforazione: per i composti solforati (disolfuri, mercaptani, tiofeni, COS...) su catalizzatori a base di ossidi di Co e Mo con formazione di H₂S. [vedi documento a parte ind.petroliera-desolforazione-forni Claus]

- assorbimento in colonna riempita, con soluzioni alcaline alcanolammine (MEA, DEA MDEA) se presente H₂S in alte concentrazioni; le soluzioni vengono rigenerate a caldo; [vedi gas naturale].

- adsorbimento su C attivo.

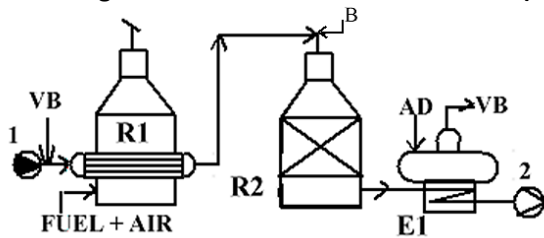
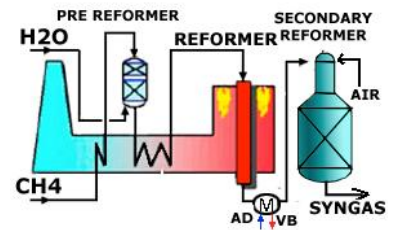
► **REFORMING PRIMARIO (R1):** la carica desolforata viene addizionata di **vapore**, e la reazione avviene in un forno su catalizzatori a base di Ni(supportato su allumina), posti nei tubi; si opera a T=700 ÷ 900 °C (processo endotermico) e sotto moderata pressione; il vapore ha anche la funzione di inibire la formazione di depositi di nerofumo; la conversione è circa del 70%. **CH₄ + H₂O → CO + 3 H₂** ΔH>0 endot.; [ΔH° = +206 kJ/mol] altra reazione: CO + H₂O → CO₂ + H₂;

la presenza di acqua inibisce la formazione di nerofumo, eventualmente lo converte: C + H₂O → CO₂ + H₂

► **REFORMING SECONDARIO (R2):** si completa la conversione con l'aggiunta di **aria**, stesso catalizzatore; si opera a T=1000 °C, 30 bar; (l'aggiunta di aria introduce anche N₂);

CH₄ + ½ O₂ → CO + 2 H₂ Segue una caldaia per recupero calore.

→ il grezzo di sintesi è costituito da: **CO (3%) CO₂ (16%) H₂ (60%) N₂ (20%) H₂O CH₄ O₂ Ar.**



LEGENDA:

1 CARICA (CH₄,...)
2 GREZZO DI SINTESI

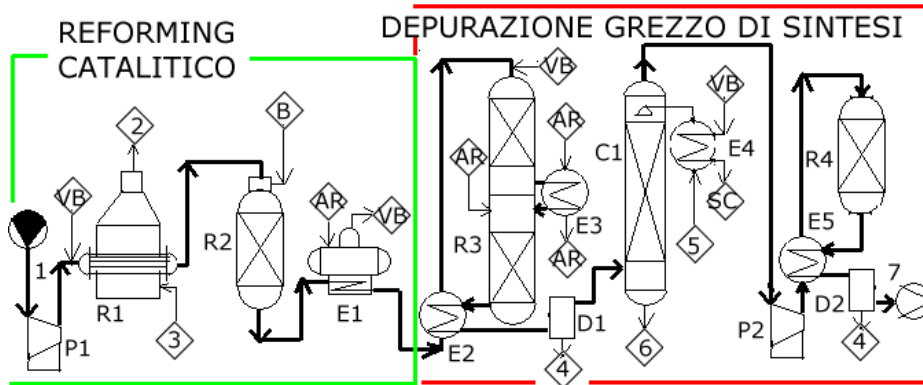
R1 REATTORE PRIMARIO
R2 REATTORE SECONDARIO
E1 CALDAIA RECUPERO CALORE

by Prof.A.Tonini

CARATTERISTICHE: il processo è endotermico, le apparecchiature sono sollecitate termicamente e meccanicamente, quindi necessitano di manutenzione costosa.

SCHEMA DI PROCESSO KELLOGG PRODUZIONE GREZZO da REFORMING E DEPURAZIONE:

[in appendice schema da ossidazione parziale]



by Prof.Tonini

LEGENDA APPARECCHIATURE:

P1,2 COMPRESSORI CENTRIFUGHI
R1-4 REATTORI CATALITICI
E1 CALDAIA RECUPERO ENERGIA
E2,5 RECUPERATORI RISCALDATORI
E3 RAFFREDDATORE

E4 RISCALDATORE
C1 COLONNA DI ASSORBIMENTO
D1,2 SEPARATORI CONDENSE

LEGENDA MATERIALI:
1 GAS NATURALE
2 SCARICO FUMI

3 GAS COMBUSTIBILE
4 CONDENSE
5 SOLUZIONE ALCALINA
6 SOLUZIONE ALCALINA USCENTE
7 GAS PURO DI SINTESI

[INIZIO]

B2. DEPURAZIONE DEL GREZZO A PURO DI SINTESI: (VEDI SCHEMA PRECEDENTE)

► **CONVERSIONE DEL CO A CO₂** (reattore R3): **CO + H₂O → H₂ + CO₂** ΔH<0 esot.

Tutto il CO, veleno per i catalizzatori, deve essere allontanato convertendolo a CO₂, facendo reagire il CO con **vapore d'acqua** ancora presente e altro aggiunto per completare la reazione, sotto pressione a 30 bar; si opera [reazione esotermica] inizialmente a T moderatamente elevate (T=350÷450 °C) su catalizzatori **HTS** a base di ossidi di Fe e Cr, poi in un secondo stadio, a T più basse, T=250°C, su catalizzatori **LTS** a base di Cr₂O₃, ZnO e Al₂O₃, più attivi ma costosi.

► **ASSORBIMENTO DELLA CO₂** (colonna C1):

avviene prima con una colonna di assorbimento con acqua, poi per assorbimento con soluzioni alcaline calde (sempre in pressione): **K₂CO₃ + CO₂ + H₂O → KHCO₃**; nella colonna la soluzione entra dall'alto e i gas dal basso. Le acque del lavaggio con acqua vengono degassate per espansione e quindi portate a 80 °C e riciclate in testa alla colonna di lavaggio.

➤ **METANAZIONE** (reattore R4): $CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$; $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2O$

reazioni esotermiche, $\Delta H^\circ < 0$ $DG^\circ < 0$ per $T < 600^\circ C$, in presenza di H_2 che servono per eliminare le impurezze costituite da CO, CO_2 e O_2 residui, trasformandoli in metano e lasciando solo gas inerti per la sintesi dell' NH_3 (Ar, CH_4).

Si opera su catalizzatori a base di ferro (esausti di sintesi) e di ox.Ni supportato su ox.Al, in reattori adiabatici a letto fisso a $T=300^\circ C$, $p=60$ bar. Segue raffreddamento per condensare tutta l'acqua formata e quella già presente, seguito da eventuale disidratazione.

■ composizione media di un puro di sintesi:

→ $H_2(73\%)$ $N_2(24\%)$ $CH_4(<0,8\%)$ $Ar(<0,34\%)$ CO e $CO_2(<10ppm)$ $H_2O(<1ppm)$

B3. ALTRI PROCESSI IND.LI: [VEDI ALTRO DOCUMENTO BIOMASSE]

GASSIFICAZIONE BIOMASSE: → **GAS-SYNGAS- H_2** ; processo chimico di conversione in gas di biomasse [solide ligno-cellulosiche e oli vegetali] per ossidazione (in presenza di quantità limitate di ossigeno), o per steam reforming ($+H_2O_{vap}$ e cat.Ni); segue depurazione gas.

C - INDUSTRIA DELL'AZOTO - AMMONIACA

[INIZIO]

GENERALITA':

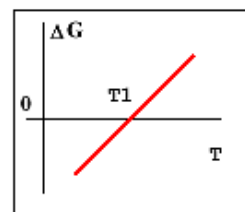
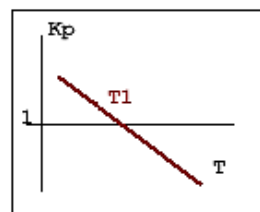
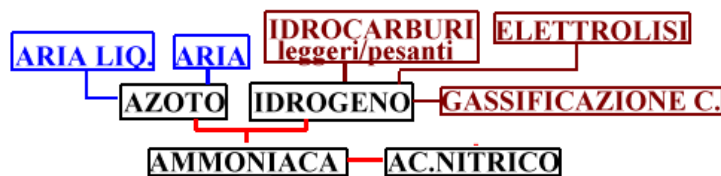
Prima della Seconda Guerra Mondiale, la maggior parte dell'ammoniaca veniva prodotta per distillazione secca di prodotti vegetali o animali; per riduzione di acido nitrico e nitriti con idrogeno; e per decomposizione dei sali di ammonio con idrossidi alcalini o con ossido di calcio. Il processo Haber per la produzione di ammoniaca dagli elementi fu brevettato nel 1908 da Fritz Haber. Nel 1910 Carl Bosch, che lavorava per la BASF, commercializzò il processo, noto come *processo Bosch-Haber*. Durante la Prima Guerra Mondiale fu usato su scala industriale per la prima volta.

L'ammoniaca viene oggi prodotta a partire dagli elementi (sintesi); esistono vari processi anche innovativi che differiscono per la pressione a cui si fa avvenire la reazione, e per catalizzatore e reattore di sintesi.

USI dell'AMMONIACA:

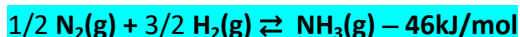
- **Ind. Fertilizzanti:** nitrato, fosfato di ammonio, urea, ...;
- **Ind. acido nitrico;**
- **sintesi organiche:** urea, HCN, idrazina, nitroderivati org, esteri...;
- **Ind. di di plastiche, fibre, esplosivi, farmaci, coloranti...**; è un gas incolore, soffocante e velenoso, limiti esplosività in aria [15-28%], liquefa e T° ambiente a 6-8 bar, a p atm a $-33^\circ C$. [proprietà NH_3 in **appendice**]

DIAGRAMMA A BLOCCHI INDUSTRIA DELL'AZOTO:



SINTESI DELL'AMMONIACA:

L'ammoniaca viene sintetizzata secondo la reazione:



LETTURA DELLA REAZIONE:

■ reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$), in fase gassosa, di equilibrio, rapporto stechiometrico 3/1, decorre con diminuzione di numero di moli ($\Delta n < 0$), diminuzione di entropia ($\Delta S^\circ < 0$);

$$K_{eq} = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2}) \times (P_{H_2})^3} = \frac{(X_{NH_3})^2}{(X_{N_2}) \times (X_{H_2})^3 (P_{tot})^2}$$

1-Aspetti termodinamici (T, p, conc.)

→ il $\Delta G^\circ (= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ)$ cresce all'aumentare della temperatura, diventa positivo per valori sopra $T_1=455 K$ ($182^\circ C$) a 1 bar.

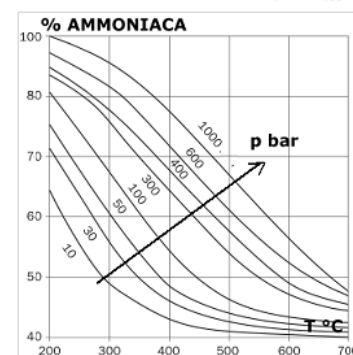
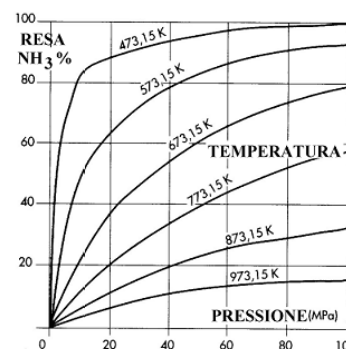
→ dai grafici risulta che la % NH_3 all'equilibrio aumenta all'aumentare della pressione e al diminuire della temperatura;

→ La k_p di equilibrio (funzione di T, e anche di p) ha un andamento favorevole (reazione spostata verso destra) per valori $< T_1=455 K$; K_{peq} vale 1 a $T=455 K$.

→ Si dovrebbe lavorare a temperature più basse di $T=455 K$ per spostare il più possibile la reazione verso i prodotti (a destra), ma con cinetiche sfavorevoli, come sarà detto più avanti; la resa è sfavorita termodinamicamente al di sopra di $T_1= 455 K$ (1 bar);

→ la reazione decorre con diminuzione del numero di moli, quindi si opera sotto **pressione** ($p=200\div 1000$ bar) per aumentare la resa (vedi diagr.) e renderla spontanea anche a temperature più elevate. Questo porta a costi maggiori sia per la compressione dei reagenti sia per le apparecchiature, con spessori maggiori per resistere alla pressione, con notevoli problemi di sicurezza.

→ Non si opera sfruttando il fattore **concentrazione** dei reagenti, perchè, date le basse rese, si deve effettuare ricircolo dei gas non reagiti



RISULTATO FINALE: azoto e idrogeno reagiscono in rapporto 1:3 a temperatura ottimale tra $350-550^\circ C$ e pressione ottimale di 240-320 bar.

2 -Aspetti cinetici

La sintesi avviene a velocità molto bassa, sfavorita sotto i 350°C; questo perché richiede alta energia di attivazione, per rompere i legami forti (H-H) di H_2 e il triplo legame (N≡N) di N_2 . E' favorita sopra 900°C ma con rese praticamente nulle.

→ Si opera quindi in presenza di **catalizzatore** selettivo altamente poroso e stabile che ha le seguenti funzioni:

a) abbassa l'en.attivazione dell' N_2 tramite la formazione di composti intermedi labili Fe_nN che reagiscono con H;

b) abbassa l'en.attivazione di H_2 ;

c) è in grado di adsorbire l'azoto, ma l'adsorbimento non deve essere eccessivamente forte da rendere non reattivo l'azoto, in modo che l' NH_3 formatasi si possa desorbire facilmente e lasciare liberi i centri attivi.

→ catalizzatori: a base di **Fe** (o di metalli preziosi): il catalizzatore tradizionale si prepara a partire dalla magnetite (Fe_3O_4), l'ossido viene ridotto con H_2 in modo da formare un materiale altamente poroso costituito da aggregati microcristallini (cristalliti) di ferro metallico.

→ Sono presenti nel catalizzatore altri ossidi: **Al_2O_3 , MgO** , che sono promotori protettori, in quanto hanno la funzione di proteggere la struttura a microcristalli mantenendola a lungo attiva;

→ sono presenti anche ossidi **K_2O CaO** , che sono promotori attivatori, in quanto facilitano il desorbimento dell'ammoniaca formatasi.

Veleni: idrocarburi oli O_2 H_2O H_2S e composti solforati, CO CO_2 ; da eliminare nel gas di sintesi.

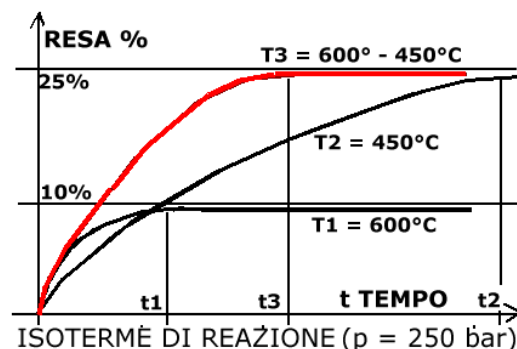
Oggi: il nuovo catalizzatore ICI è a base di **Fe** con un tenore di 1-20% di **Co**, con riduzione del 25%, a parità di conversione, del volume di catalizzatore. Altri catalizzatori contengono, come attivatori, ossidi **Co Ru** e **Ce**, efficaci a temperature comprese fra 400 e 480 °C. Data l'elevata attività dei nuovi catalizzatori, è stato possibile ridurre drasticamente la **p di esercizio**; quindi, essendo aumentato a parità delle altre condizioni il volume dei gas in circolazione, a partire dagli impianti della capacità di 600 t/giorno fino a 1000 t/giorno, si arriva alla marcia con un solo treno di reazione e quindi all'utilizzo di un sola serie di compressori di riciclo, di tipo centrifugo.

■ ISOTERME DI REAZIONE:

La temperatura alta favorisce la cinetica, ma deprime la resa, inoltre si deve tener conto dei tempi di produzione industrialmente accettabili; osservando il diagramma resa/tempo alle varie temperature si vede quanto segue: a

$T_1=600^\circ C$ la resa è $\cong 10\%$, ottenuta in tempo basso t_1 ; a $T_2=450^\circ C$ la resa è $\cong 25\%$, ottenuta però in tempo eccessivamente elevato t_2 . Per ottenere rese elevate in tempi industrialmente accettabili si esegue lo schema seguente: in un primo tempo si opera a **600°C**, con tempo di conversione basso ma bassa resa (favorita la cinetica), quindi si opera abbassando la temperatura a **450°C**,

favorendo la termodinamica e innalzando la resa di reazione, con tempo $t_3 < t_1$. Attualmente le rese effettive sono del 22%.



■ Velocità spaziale [dm³ gas/dm³ catalizzatore nell'unità di tempo]

E' inversamente proporzionale al tempo di contatto tra gas di sintesi e catalizzatore: lavorando con basse velocità spaziali aumenta il tempo di contatto e quindi aumenta la conversione ma diminuisce la quantità totale di NH_3 prodotta. Al contrario, velocità spaziali elevate diminuiscono i tempi di contatto e quindi la resa istantanea. In genere si lavora con velocità spaziali $v^* = 8.000 \div 60.000 \text{ h}^{-1}$ con conversioni medie del 10÷15% in NH_3 nei gas in uscita dal reattore.

[INIZIO]

3 - problemi IMPIANTISTICI:

► decarburazione dell'acciaio da H_2 ($Fe_3C + H_2 \rightarrow Fe + CH_4 \uparrow$); nitrurazione da N_2 ($\rightarrow Fe_nN$, fragilità); si sceglie una colonna in unico pezzo, o anelli saldati, interno inox + Mo/V/W o inox 18/8/Ti e 18/8/Mo.

► problemi di tenuta e sicurezza di esercizio per p elevate;

► problemi di recupero dell'elevata energia prodotta.

4 - REATTORI DI SINTESI:

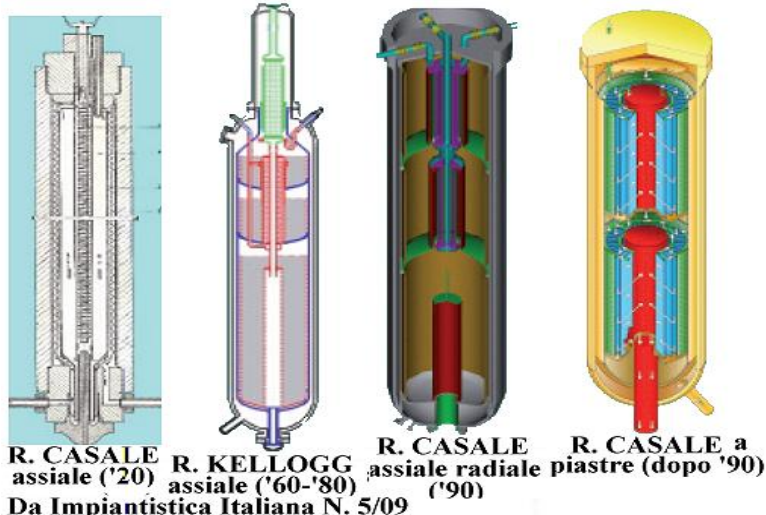
A causa delle elevate pressioni, nei reattori attuali e a basse pressioni (i primi operavano a 1000 bar, preferendo i fattori termodinamici) si opera con:

→ **diametro** ridotto (≤ 2 metri);

→ **lunghezza** maggiore (≤ 40 m);

→ **scambi termici** diretti (quench) indiretti (pareti e scambiatori);

→ opportuna **quantità** e sistemazione di catalizzatore; per avere maggiore potenzialità (capacità produttiva) dell'impianto.

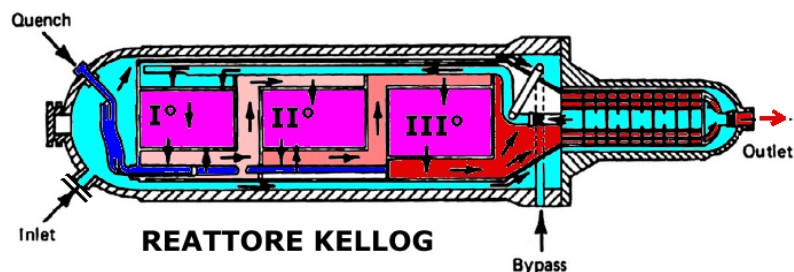


Da Impiantistica Italiana N. 5/09

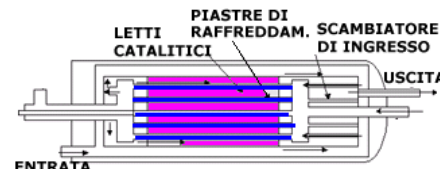
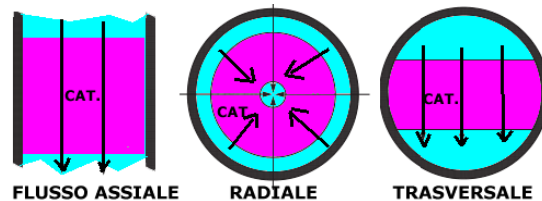
I reattori moderni sono passati da un flusso assiale a un flusso radiale (dall'esterno verso l'interno), con diametro ridotto ma grosse potenzialità.

Reattori catalitici: reattore tipo **Pullman Kellogg** a flusso assiale (anni '60), **Topsoe** radiale ('70), **Ammonia Casale** assiale-radiale -fig.4- ('90 e oltre).

Il raffreddamento della miscela durante la reazione (vedi isoterme di reazione) viene realizzato facendo entrare i reagenti in più punti.



REATTORE KELLOGG



SCHEMA REATTORE KELLOGG:

- 3 letti catalitici adiabatici
- preriscaldamento gas fresco con pareti e uscita gas reagito
- quench (gas fresco) nel 2° e 3° stadio cat.

SCHEMA Ammonia CASALE -fig.4 e a lato-

- letti catalitici con quench e scambiatori a piastre immersi nei letti;
- flussi assiali-radiali; - diminuzione di sbalzi termici = reattore quasi isotermo;

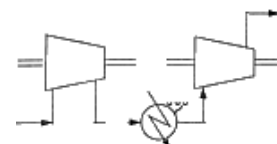
5 – SALA COMPRESSORI:

compressione del puro di sintesi da 30÷45 bar a p esercizio 150÷250 bar;

uso di compressori centrifughi a stadi multipli – a più corpi,

con raffreddamenti intermedi, per maggiori potenzialità; azionamento con turbine a vapore;

[INIZIO]



6 - SCHEMA BASE PROCESSO DI SINTESI [scelto nel disegno]:

- SEPARAZIONE BISTADIO DOPO RICIRCOLO - RICIRCOLO MESCOLATO A MISCELA FRESCA

1-COMPRESSORI: per raggiungere le pressioni richieste con portate elevate di gas, necessarie a elevate produzioni di ammoniaca, si lavora con compressori centrifughi a stadi, con raffreddamenti intermedi [P1-Pn].

2-DEPURAZIONE: nell'ultimo compressore (Pn) viene mescolato al gas fresco il gas uscente dal reattore di sintesi: questo permette di avere una ulteriore depurazione dei gas freschi che a contatto con l'ammoniaca condensante (in D2) si priveranno delle ultime tracce di CO CO₂ O₂.

3-CONDENSAZIONE NH₃: la miscela passa in una serie di scambiatori [E3-E4-E5] che raffreddano prima con H₂O, poi con gas uscenti da D2, e poi con fluido frigo ad NH₃ in E3; così facendo l'NH₃ presente condensa ad alta pressione in [D2], scioglie le impurezze che si separeranno poi dall'ammoniaca condensata nel separatore a bassa pressione [D3], con uscita [5].

4-SPURGO: a seguito dei ricircoli, per evitare accumuli di CH₄ e Ar, inerti nella sintesi, ma la cui presenza gassosa abbassa la resa di processo, si opera uno spurgo di gas fresco (da [4]) quando la loro concentrazione supera il 10%.

5-RECUPERATORI: i gas uscenti dal separatore A.P.[D2] previo spurgo degli inerti (in [4]), si riscaldano scambiando calore con i gas caldi uscenti dal compressore (in E4), e vanno al reattore di sintesi.

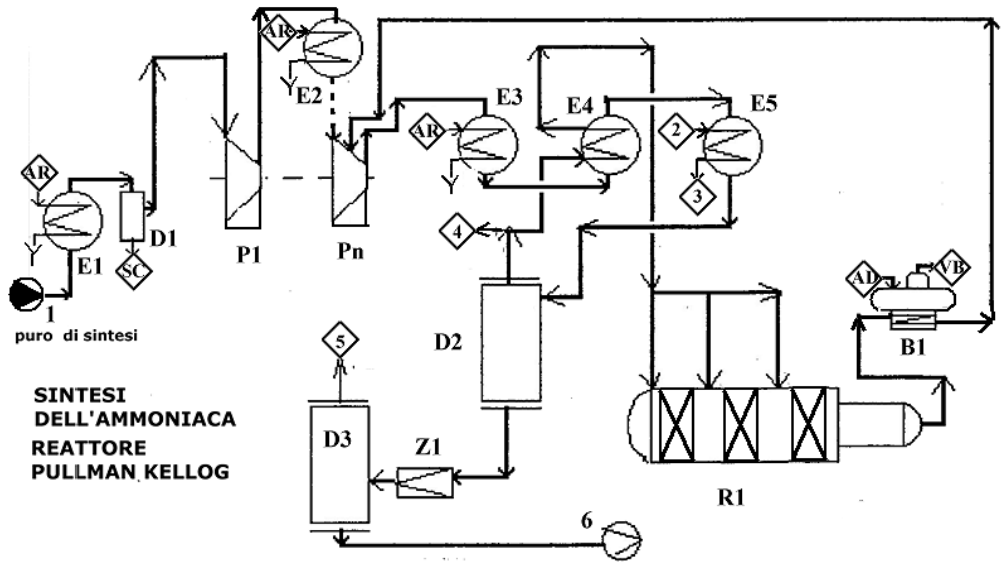
6-REATTORE- DESCRIZIONE:

[vedi schema tipo Kellogg]: i reagenti entrano nella prima entrata, 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 (parte destra del reattore) dove si riscaldano ulteriormente raffreddando il gas in uscita, e arrivano al 1° letto catalitico. All'uscita vengono raffreddati per quench (mescolamento diretto con gas freschi H₂ e N₂) ed entrano nel 2° letto, all'uscita del quale vengono ulteriormente raffreddati per quench, infine passano al 3° letto e quindi, previo raffreddamento per scambio con i reagenti in ingresso, escono dal reattore e vanno al recuperatore di calore (caldaia B1).

(N.B.: I letti di catalisi aumentano di volume dal 1 al 3°, sia perché la velocità di reazione diminuisce all'aumentare della conversione, sia perché la portata dei gas aumenta da un letto all'altro per aggiunta di gas di quench.)

7-USCITA AMMONIACA: l'ammoniaca condensata passa dal separatore ad alta pressione [D2] a quello a bassa pressione [D3] dove si liberano i gas che vi sono disciolti (spurgo [5]), infine viene stoccata liquida in serbatoi criogenici a pressione ambiente (vedi schema).

SCHEMA DI PROCESSO DELLA SINTESI DELL'AMMONIACA:



SINTESI DELL'AMMONIACA
REATTORE PULLMAN, KELLOGG

by Prof.A.Tonini

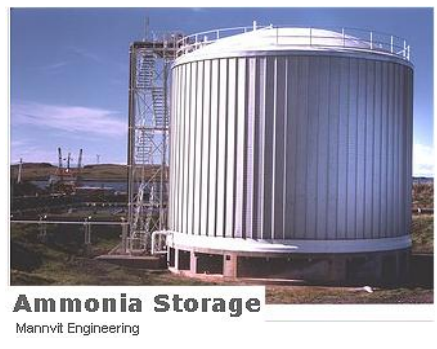
<p>LEGENDA MATERIALI:</p> <p>1 PURO DI SINTESI</p> <p>2 ENTRATA FLUIDO FRIGO</p> <p>3 USCITA FLUIDO FRIGO</p> <p>4 SPURGO INERTI</p> <p>5 SPURGO IMPUREZZE GASSOSE</p>	<p>6 AMMONIACA LIQUIDA BASSA PRESSIONE</p> <p>LEGENDA APPARECCHIATURE:</p> <p>E1-3 REFRIGERATORI</p> <p>D1 SERBATOIO CONDENSE</p> <p>P1-n COMPRESSORI</p>	<p>E4 PRERISCALDATORE</p> <p>E5 CONDENSATORE AD NH3</p> <p>D2 SEPARATORE CONDENSE A.P.</p> <p>D3 SEPARATORE CONDENSE B.P.</p> <p>R1 REATTORE DI SINTESI</p> <p>B1 CALDAIA RECUPERO CALORE</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

7 - PROBLEMATICHE DI SICUREZZA e AMBIENTALI - ind.idrogeno e ammoniaca -

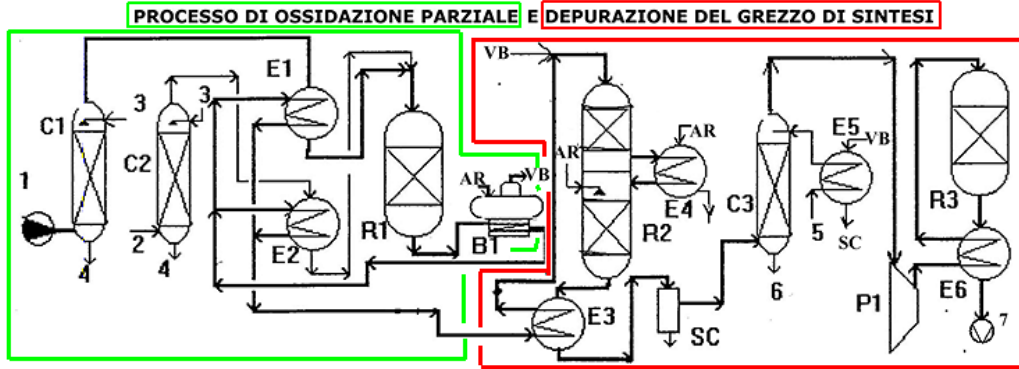
- MATERIALI: vedi al p.to 3 precedente; NH3 corrosiva → reattori in acciaio [no Cu Zn...]
- STOCCAGGIO AMMONIACA: serbatoi criogenici a T=-33°C p=1bar; piccole capacità a p=3bar T= 25°C; sfiati protetti e all'abbattimento;
- SCARICHI PRODUZIONE GAS SINTESI: depurazione, abbattimento, riciclo [vedi composizione fase gas]; [NH3 gas volatile irritante infiammabile];
- uso ind.carbone: smaltimento ceneri, polveri, catrami; depurazione gas da composti S; depurazione di condense da metalli pesanti e NH3;
- uso idrocarburi: paricolati e nerofumo riciclati nei forni; condense di processo strippate con riciclo di vapore e gas strippati;
- emissioni gassose da caldaie e forni: depolverizzazione e depurazione= vedi docum. **depolverizzazione gas e fumi** a parte;
- abbattimento NOx = conversione a N2 con processi termici-catalitici di riduzione con CH4 o NH3; [NOx + NH3 → N2 + H2O].
- desolfurazione fumi-gas:
 - idrodesolfurazione: per i composti solforati (disolfuri,mercaptani, tiofeni, COS...) su catalizzatori a base di ossidi di Co e Mo con formazione di H2S. [vedi documento a parte **ind.petrolifera**-desolfurazione e recupero S - forni Claus];
 - assorbimento in colonna riempita, con soluzioni alcaline alcanolammine (MEA,DEA MDEA) se presente H2S in alte concentrazioni; le soluzioni vengono rigenerate a caldo; [vedi **gas naturale**].
 - adsorbimento su C attivo.
- TOSSICITÀ dei gas: in particolare CO, NH3;
- INFIAMMABILITA' – SCOPPIO di APPARECCHI in PRESSIONE: sistemi di sicurezza-allarme opportuni;
- RIGENERAZIONE- SOSTITUZIONE CATALIZZATORI; prevista fermata impianto;
- MANUTENZIONE: bonifica delle apparecchiature con gas inerte;

APPENDICE

[INIZIO]



SCHEMA DI PROCESSO PRODUZIONE GREZZO per OSSIDAZIONE PARZIALE E DEPURAZIONE:



by Prof.A.Tonini

LEGENDA:

- 1 CARICA IN PRESSIONE
- 2 ARIA IN PRESSIONE
- 3 ACQUA
- 4 SCARICHI
- 5 SOLUZIONE ALCALINA
- 6 SOLUZIONE ESAUSTA
- 7 PURO DI SINTESI

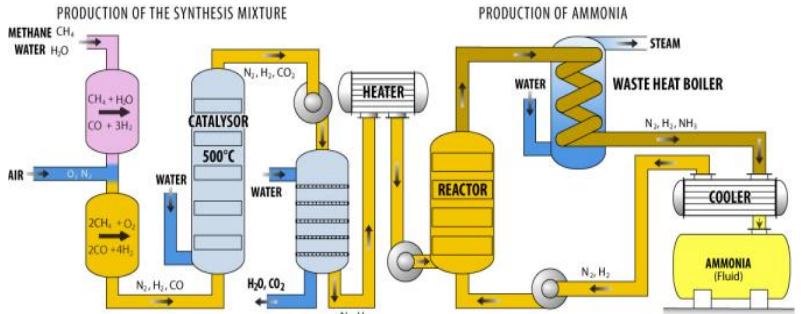
- C1,2 COLONNE DI SATURAZIONE
- E1,2 PRERISCALDATORI
- R1 REATTORE OSSIDAZIONE PARZIALE
- B1 CALDAIA RECUPERO CALORE
- E3 PRERISCALDATORE
- R2 REATTORE CONVERSIONE DELLA CO
- E4 RAFFREDDATORE
- C3 COLONNA ASSORBIMENTO DELLA CO2

- E5 PRERISCALDATORE
- P1 COMPRESSORE
- E6 RECUPERATORE DI CALORE
- R3 REATTORE DI METANAZIONE

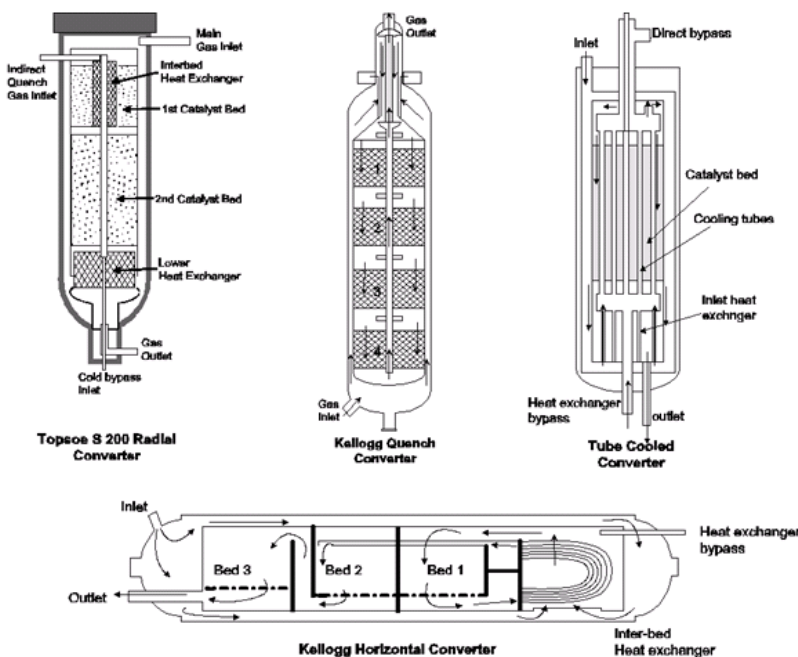
ALCUNE IMMAGINI DI PROCESSI DI PRODUZIONE:



The Haber Bosch Ammonia Process



Ammonia synthesis reactor designs



Source: P.L. Spath and D.C. Dayton, Preliminary screening—technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-34929, December, 2003.

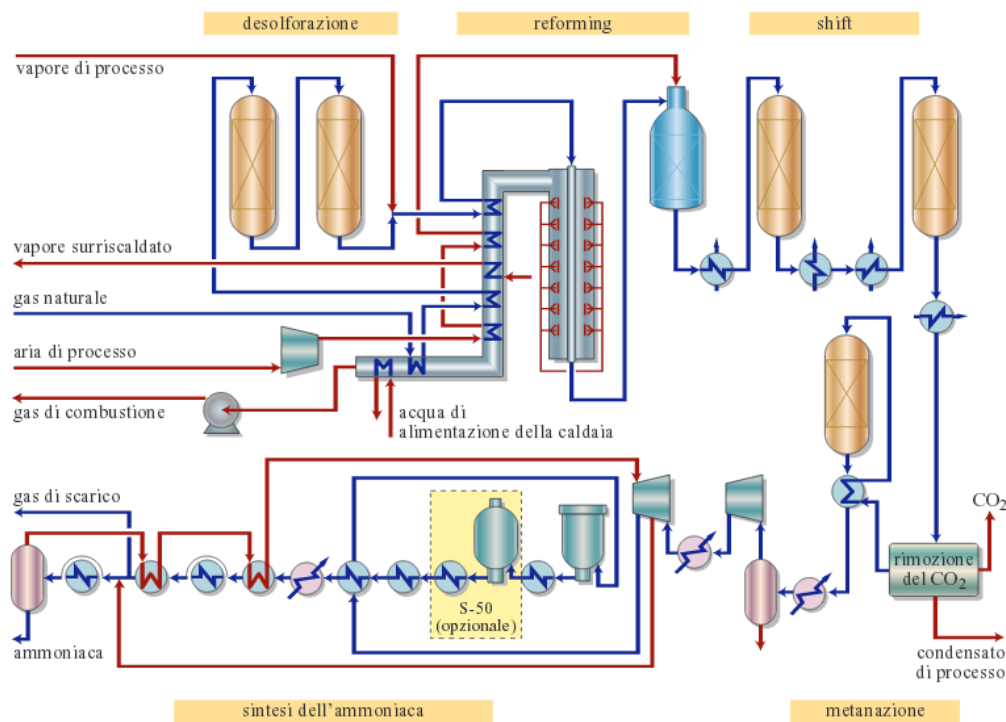


fig. 25. Schema generale del processo Topsøe a basso consumo energetico per la produzione di ammoniaca.

Enc.Treccani

PROPRIETA' AMMONIACA:

gas incolore, tossico, dall'odore pungente caratteristico; molto solubile in acqua (netta basicità). In presenza di O_2 (all'aria) può intaccare l'alluminio, il rame, il nichel e le loro leghe. È riducente, può reagire anche in maniera esplosiva con l'ossigeno, e si combina con gli alogeni per dare le alogenoammine; l'ammoniaca rispetto all'acqua ha minor conducibilità, minor permittività elettrica, minore densità e viscosità, punti di congelamento ed ebollizione molto più bassi.

L'applicazione più importante dell'ammoniaca è la produzione di acido nitrico e fertilizzanti. [vedi anche inizio docum.]

ALTRI USI:

- base per fertilizzanti agricoli; ■ intermedio nella sintesi del bicarbonato di sodio; ■ componente per vernici;
- refrigerante nell'industria del freddo; ■ produzione di esplosivi; ■ produzione di nylon e fibre sintetiche; ■ produzione di materie plastiche e polimeri; ■ solvente; ■ nell'industria cartaria come sbiancante; ■ nell'industria della gomma;
- detergente domestico per vari usi e su molte superfici; ■ tinture per capelli; ■ in metallurgia per avere atmosfere riducenti;
- nella combustione, in soluz. acquosa al 25 % per ragioni di sicurezza, come reagente per il controllo degli ossidi di azoto (NO_x); ■ nella lavorazione di carne per hamburger per sterilizzarla dal batterio E. Coli;.....

ASPETTI STORICI IND.AMMONIACA – vedi documento a parte – vedi inizio documento.

[\[INIZIO\]](#)