

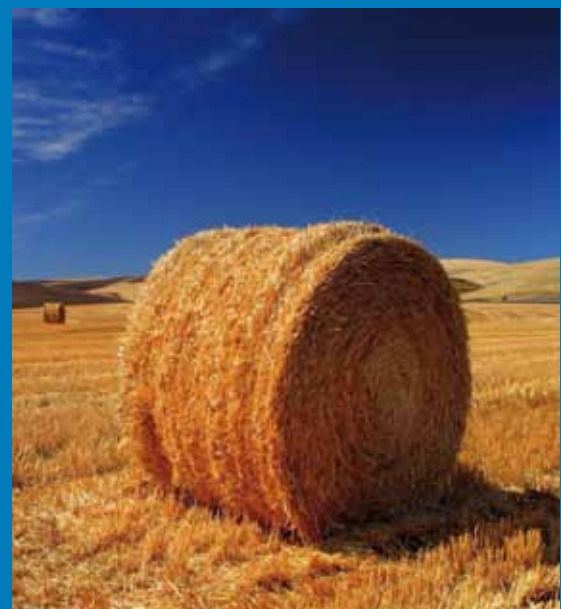
Le innovazioni dell'industria dei fertilizzanti azotati



Si è tenuto a marzo a Berlino il convegno Nitrogen+syngas dedicato alla produzione di fertilizzanti azotati, durante il quale le principali aziende mondiali del settore hanno presentato le loro più recenti innovazioni.

a cura di Ferruccio Trifirò

I fertilizzanti azotati più importanti sono l'ammonica, l'urea, l'ammonio nitrato, UAN (una soluzione di urea ed ammonio nitrato), UAS (urea e ammonio solfato) e US (urea e zolfo). Le reazioni principali coinvolte nella sintesi dei fertilizzanti azotati, oltre a quelle della loro specifica produzione che saranno descritte in questa nota, sono l'ottenimento del gas di sintesi, la sua trasformazione ad azoto e idrogeno, la sintesi di ammoniaca e la sua ossidazione ad acido nitrico. Il 66% della produzione attuale di gas di sintesi va in ammoniaca, di questa, 80% va in fertilizzanti così come l'80% della produzione di acido nitrico va in fertilizzanti. Tutte le reazioni coinvolte nella sintesi dei fertilizzanti azotati hanno almeno 100 anni di vita, pur tuttavia numerose innovazioni sono avvenute in questi ultimi vent'anni e recentemente. Le forze trainanti dell'innovazione sono motivate dalla elevata capacità degli impianti che vanno da 1000 a 5000 t/d, dall'esigenza di abbassare i consumi energetici e le emissioni inquinanti, di ridurre i tempi di fermata degli impianti durante le manutenzioni, di allungare la vita degli impianti e la possibilità di realizzare revamping degli impianti esistenti (aumento della produzione e/o produttività) a basso costo. L'urea è il maggior fertilizzante azotato utilizzato, per questo saranno riportate di seguito, per semplicità, solo le innovazioni presentate durante il convegno in questo settore, che sono comunque un esempio emblematico delle forze trainanti dell'innovazione in tutto il campo dei fertilizzanti azotati.



Produzione di Urea

Al mondo si producono 150 milioni di t/a di urea ed è il prodotto chimico che va sul mercato in maggiori quantità (escludendo i carburanti, l'acido solforico e l'ammoniaca questi ultimi due che sono degli intermedi) di conseguenza sono più di 500 gli impianti di produzione al mondo, distribuiti praticamente in tutti i paesi, e molti degli impianti, soprattutto quelli più recenti, sono giganti, vanno da 2000 a 4000 t/d e sono in progetto impianti da 5000 t/a.

La produzione di urea avviene in due stadi: la sintesi del carbammato ammonico da NH_3 e CO_2 , reazione esotermica che avviene fra 150-210°C e sotto pressione 140-250 atm con un rapporto $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 3/1 - 4$, e la decomposizione del carbammato a urea e acqua, reazione leggermente endotermica che è favorita abbassando la pressione e per riscaldamento. I problemi della sintesi di urea sono che questa seconda reazione non è completa e quindi il carbammato residuo deve essere di nuovo decomposto nei reagenti, che poi vengono riciclati al reattore. I diversi processi si differenziano proprio nel metodo utilizzato per strappare (stripping) NH_3 e CO_2 dalla soluzione di urea e carbammato per riciclarli al reattore, quindi gli impianti di produzione di urea sono costituiti, oltre che dal reattore di sintesi, dagli stripper dei reagenti gassosi che operano a diverse pressioni, da un concentratore dell'urea e da un granulatore dell'urea fusa. La chimica del processo è quindi molto semplice, gli unici problemi sono la sintesi di alcuni sottoprodotti come il bioureto, che è tossico per le piante, e la corrosione da parte del carbammato degli acciai austenitici del reattore, degli stripper e delle diverse tubazioni.

Per evitare questa corrosione a umido, in passato si è lavorato in presenza di ossigeno che provoca diversi problemi, mentre recentemente sono stati proposti per i nuovi impianti diversi nuovi materiali.

Le aziende principali attive nelle tecnologie di produzione di urea sono la Stamicarbon, l'Uhde, l'Urea Casale, la Saipem, e la Toyo, ma ci sono altre aziende che forniscono materiali e apparecchiature per la produzione di urea come la Sandwik, la Kimre e l'Est Group.

I problemi specifici della produzione di urea sono quelli tipici degli impianti giganti, come la necessità di abbassare il costo dell'energia, delle emissioni liquide e gassose inquinanti, di diminuire le fermate degli impianti per manutenzione, di realizzare revamping degli impianti esistenti facilmente e a basso costo.

C'è un problema specifico nella sintesi di urea che è quello legato ai problemi di corrosione dei materiali da parte del carbammato liquido e dell'uso di ossigeno come agente anticorrosivo. Le soluzioni di carbammato sciolgono il cromo ossido che copre l'acciaio austenitico favorendo la sua corrosione e per questo gran parte degli impianti introducono ossigeno con i reagenti per favorire la ri-ossidazione del cromo disciolto a ossido e questa aggiunta dell'ossigeno con i reagenti, oltre a problemi di sicurezza, porta a una maggiore complessità e costo dell'impianto.





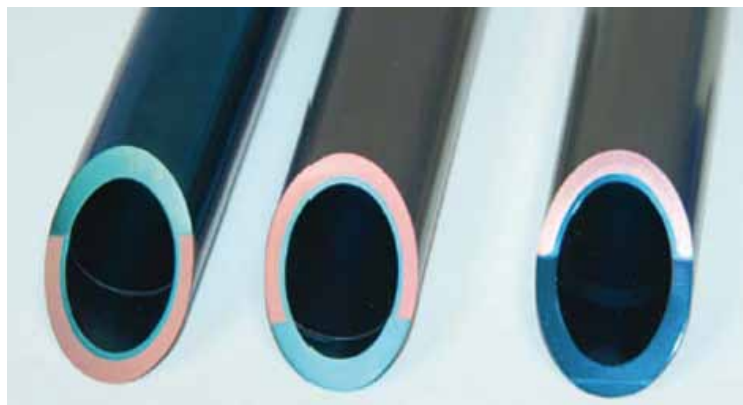
Urea-Casale l'azienda svizzera ha messo a punto una serie di tecnologie per il revamping di impianti di urea realizzandone più di 100 per aumentarne la produzione e ridurre i costi energetici. La tecnologia di Urea-Casale utilizza lo stripping del gas dalla soluzione dopo reazione con CO_2 per poi riciclarlo al reattore. È stato recentemente realizzato con successo un revamping di un impianto

nell'area del golfo portandolo da 1500 t/d a 2300t/d. Le tecnologie utilizzate sono quelle dello "Split flow" e del "full condenser loop" per il reattore e dello "split flow" per l'impianto di stripping a media pressione. La tecnologia dello "split flow" realizza lo stripping del gas che proviene dal reattore di sintesi alla stessa pressione con elevata efficienza, parte del gas separato dal liquido viene riciclato al reattore e parte va al "full condenser", in questa maniera si riescono a eliminare gli inerti presenti a seguito della passivazione dell'acciaio con l'ossigeno. Il vantaggio della eliminazione degli inerti è di ottenere nel reattore una elevata conversione della CO_2 , una elevata efficienza di stripping e un'alta efficienza di condensazione. Il "full condenser" ha un'efficienza maggiore del 50 % rispetto ai tradizionali condensatori a film cadente. L'impianto "split flow" per lo stripping dei gas permette una miscelazione ottimale del liquido e del vapore e un ottimo trasferimento di massa e di calore per il tipo di piatti che sono utilizzati nel reattore. In particolare il revamping nell'impianto citato è stato realizzato accoppiando il vecchio stripping con il nuovo, messo a punto dalla Casale, aumentando così l'efficienza e la produzione. Quindi la tecnologia Urea-Casale si è dimostrata ideale per modernizzare impianti di stripping di CO_2 aumentandone la capacità fino quasi a un raddoppio e riducendo i consumi di energia.

Saipem insieme all'azienda americana ATI e alla GPIC del Bahrain, dove è localizzato l'impianto di urea, oggetto della presente innovazione, hanno realizzato il primo impianto che utilizza la tradizionale tecnologia di stripping dei gas dalla soluzione di carbammato non reagito con ammoniaca sviluppata dalla Snamprogetti nel passato, utilizzando nuovi materiali per le tubazioni degli impianti di stripping recentemente sviluppati dall'ATI. La tecnologia Snamprogetti che è stata adesso migliorata consiste di tre stadi di stripping ad alta media e bassa pressione, utilizzando ammoniaca.

I tubi forniti dall'ATI, detti Omega-bond, sono costituiti da una parte interna a base di zirconio e da una esterna a base di titanio. Il vantaggio dello zirconio è di non essere soggetto a erosione e corrosione da parte della soluzione di carbammato e il vantaggio dell'uso del titanio è di non essere soggetto a corrosione e di avere un'elevata resistenza.

Il vantaggio dell'uso di questi materiali sono i seguenti: il non uso dell'ossigeno, quindi semplificazione del processo, l'assenza di corrosione ed erosione che permette di avere una vita dell'impianto prevista fino a 25 anni con poche manutenzioni, la possibilità di operare fino a 212°C (con gli acciai si deve lavorare al massimo a 204°C per diminuire i problemi di corrosione), con il vantaggio di aumentare la resa dal 10 al 15% e la diminuzione dei consumi di vapore di 120Kg/ton di urea prodotta. Le tubazioni in oggetto sono state costruite dall'officina Luigi Resta di Bergamo. L'impianto così modificato è andato in marcia nel 2010 e il pay back time di tutta la modifica è stato di soli due anni.



Nuovi materiali per le tubazioni degli impianti di stripping

Uhde Fertilizer Technology

azienda con sede in Olanda, è da anni impegnata a mettere a punto dei granulatori adatti per impianti di produzione di urea da 2.500t/d a 5.000t/d. Uno dei problemi di questi impianti sono le emissioni di ammoniaca in fase gas e di gocce liquide, di polveri e di aerosol di urea (polveri con $d < 1\mu\text{m}$) a valle del granulatore. L'ammoniacca è presente come impurezza nella soluzione di urea, mentre l'urea è trascinata dal grande flusso di aria utilizzata nel granulatore.

Uhde ha messo a punto insieme all'azienda americana KIMRE un sistema di lavaggio orizzontale del gas uscente dal granulatore con abbattimento in due stadi: prima vengono abbattute le polveri di urea in soluzione diluita di urea e separate con gli assorbenti messi a punto da Kimre, e quindi viene effettuato un lavaggio acido per abbattere l'ammoniacca.

La separazione dei due abbattimenti è fondamentale per evitare contaminazioni. Gli aspetti positivi di questa procedura di abbattimento sono anche il riciclo dell'urea al granulatore e dell'ammoniacca abbattuta come solfato ammonico utilizzato come additivo dell'urea, quindi non ci sono sottoprodotti o emissioni liquide. Per capire le difficoltà delle abbattimenti delle impurezze provenienti dal granulatore e quindi l'innovazione di questa nuova tecnologia basta ricordare che in un impianto da 3500 t/d la quantità di aria utilizzata è 700.000 -800.000 nm^3 e questa tecnologia riduce le perdite di carico del 50% consentendo diminuzioni dei costi di impianto e operativi.

È stato messo a punto anche un impianto "Aerosep" per abbattere anche gli aerosol di urea (che contengono anche isocianato) facilitando il loro accrescimento nell'assorbitore e l'isomerizzazione dell'isocianato a urea.



Stamicarbon

azienda acquistata dalla **Maire Technimont** ha realizzato il 50% degli impianti di urea esistenti al mondo. La strategia della Stamicarbon è stata sempre quella di abbassare i costi energetici e i costi di impianto semplificando il processo, diminuendo il numero di apparecchiature utilizzate.

Sono ben noti gli ultimi processi sviluppati dall'azienda, l'Urea 2000 plus e poi "Avancore" sviluppato nel 2009 che modifica il precedente processo utilizzando nuovi materiali anticorrosivi per le apparecchiature messi a punto dall'azienda tedesca Sandvik.

Recentemente l'azienda ha proposto il 5XX, un nuovo processo caratterizzato da un'ulteriore riduzione dei costi energetici, in particolare da una diminuzione del consumo di vapore e di acqua di raffreddamento, infatti il nuovo processo rispetto all'Avancore riduce il consumo di vapore / ton di urea prodotta da 868 Kg /t a 558 Kg /t. Questa diminuzione è stata realizzata integrando il condensatore dello stripping della CO_2 ad alta pressione con quello dello stripping a media pressione. La Sandvik ha messo a punto un acciaio duplex (ferritico e austenitico) chiamato Safurex caratterizzato da un'elevata resistenza alla corrosione e alla erosione da parte del carbammato ed è costituito da 17,5% di Cr 14 % Ni, 2,6 % Mo 1% e il complemento a 100 di ferro.



Sandvik azienda tedesca ha sviluppato uno speciale tipo di pastigliatore, il Rotoform, che permette di produrre dei granuli di urea insieme ad ammonio solfato (UAS) o a S (US) o ad altri elementi necessari al terreno. Fino ad adesso ci si è preoccupati di fornire al terreno fertilizzanti NPK, ma è stato osservato che l'efficienza dell'utilizzo di questi elementi aumenta con la presenza di tutti gli altri e soprattutto dello zolfo, che è il quarto elemento, in quantità, necessario al terreno dopo N, P e K. Lo zolfo è stato fino a ora fornito come S elementare o come ammonio solfato, quest'ultimo è sottoprodotto di molte industrie. È stato osservato che se si introduce nel terreno urea insieme allo zolfo aumenta l'efficienza di assorbimento di entrambi. Il Rotoform utilizza urea fusa insieme a granuli di ammonio solfato o zolfo permettendo di ottenere granuli di elevata resistenza meccanica, senza utilizzare formaldeide come legante. In questa apparecchiatura, che può avere una capacità di 120-150t/d, non ci sono emissioni gassose e liquide, non si forma biureto e diminuisce la sua concentrazione se fosse presente.



Toyo l'azienda giapponese ha almeno 120 impianti al mondo che utilizzano la sua tecnologia per la produzione di urea, con un impianto che ha raggiunto la capacità di 4000t/d. La tecnologia Toyo è nota come ACES 21 (Advanced Advanced Cost and Energy Saving) per la sintesi di urea e "Spout fluid bed" per il processo di granulazione. Queste due tecnologie garantiscono bassi costi di investimento a seguito della diminuzione del numero di apparecchiature utilizzate con uno stripping con CO₂ e operando a più bassa pressione di altri processi. Nel 2009 la Toyo aveva messo a punto un simulatore del processo di sintesi e recentemente ha completato la ricerca con un simulatore del processo di granulazione. Questi programmi di simulazione servono per preparare il personale, ottimizzare la produzione, controllare meglio la qualità del prodotto ed evitare condizioni anomale di processo per garantire operazioni ad alte rese e operare con maggiore sicurezza.

EST Group è un'azienda con sede negli Stati Uniti con uffici anche in Olanda specializzata in tubazioni e apparecchiature che operano sotto pressione e in ambienti corrosivi per impianti chimici, petrolchimici e nucleari in particolare per scambiatori di calore condensatori e impianti di raffreddamento.

L'Est Group ha messo a punto dei raccordi (Pop-Plug) che evitano la saldatura dei tubi per scambiatori di calore di impianti di urea che garantiscono elevati tempi di prestazione, riducono le fermate, mantengono il calore, sono veloci e semplici da introdurre. Per la Est l'introduzione di questi raccordi è stata una rivoluzione nell'industria dell'urea.

NIIK l'istituto russo della ricerca sull'urea ha messo a punto recentemente un granulatore chiamato "High speed drum granulator" per produrre granuli di urea con molti altri fertilizzanti NPK e in particolare con ammonio nitrate.

I granuli ottenuti con questa apparecchiatura sono molto resistenti, non collassano e non si agglomerano, non si utilizza formaldeide per dare resistenza meccanica o altri leganti ed è un impianto molto compatto.

Questo è il primo impianto al mondo che può produrre granuli direttamente da soluzioni di ammonio nitrate. La granulazione avviene spruzzando dei fertilizzanti fusi su cristalli di altri fertilizzanti che funzionano da semi della cristallizzazione. Questo granulatore ha il vantaggio di avere dimensioni molto più piccole rispetto a quelle di granulatori ed essiccatori tradizionali e quindi permette di produrre a minori costi e minore consumo di energia una vasta gamma di fertilizzanti. Per adesso è stato realizzato solo un impianto pilota.

MBS

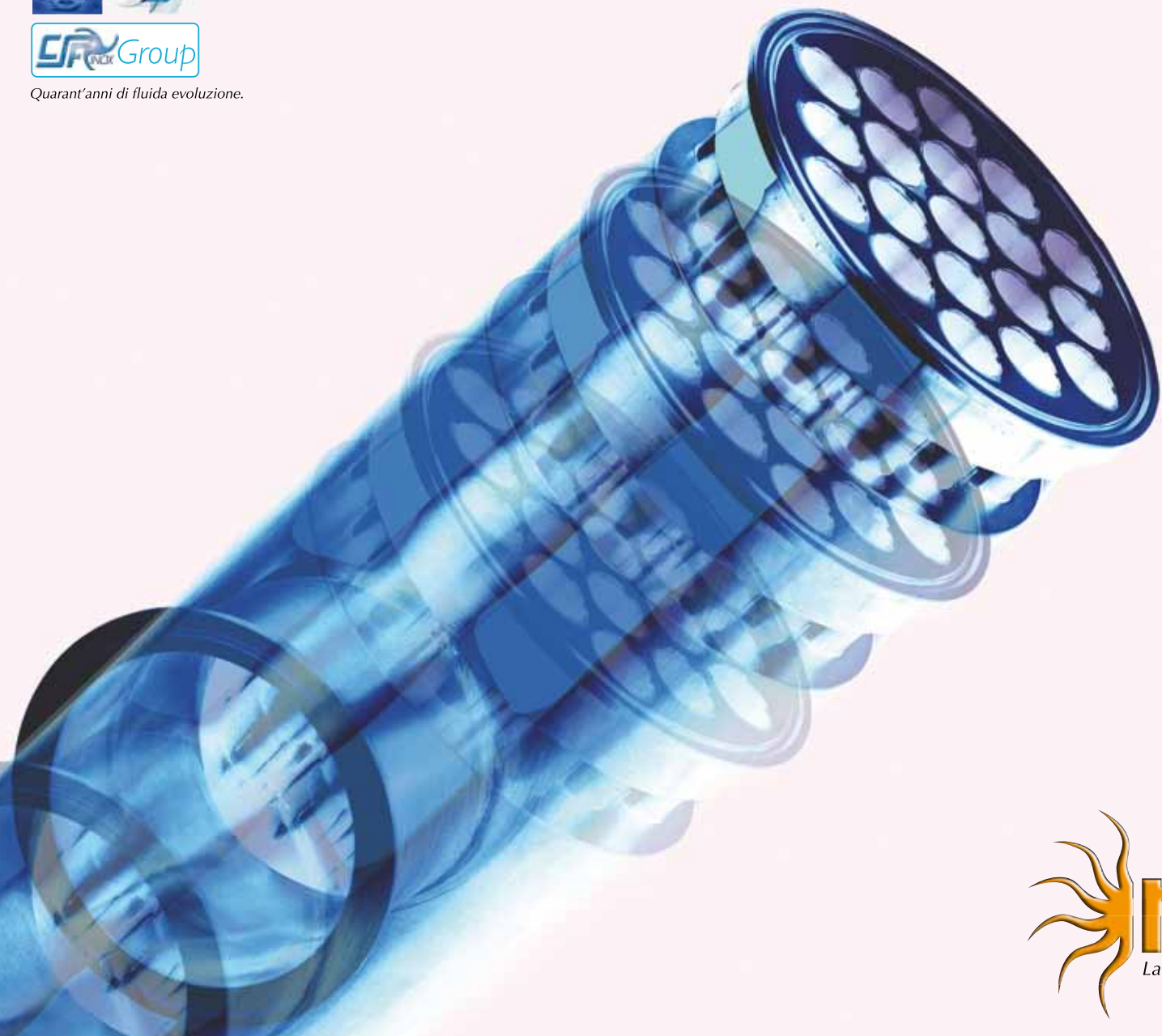
Forza della natura.

*Alta tecnologia per l'industria, basso impatto sull'ambiente:
gli scambiatori di calore MBS risolvono i problemi dell'azienda senza crearne alla natura.*



CFR Group

Quarant'anni di fluida evoluzione.



europa.it

MBS Srl - Strada Martinella, 96/b - 43124 Parma - Italy - UE

 **mbs**
La forza di evolversi sempre.