FERRUCCIO TRIFIRÒ



## FERTILIZZANTI: ESEMPI EMBLEMATICI DI UNA CHIMICA SOSTENIBILE

Nell'alimentazione la chimica è coinvolta soprattutto nella conservazione degli alimenti e nella loro produzione. In questi ambiti i fertilizzanti sono fra i prodotti più importanti, in particolare quelli a base di azoto e fosforo, realizzati con processi storici della chimica industriale, sin dalla nascita dell'industria chimica. Questi processi, oggigiorno, sono caratterizzati dall'esistenza di impianti giganti, sia per le necessità delle diverse popolazioni, sia per abbattere i costi, sfruttando l'economia di scala. Le grandi dimensioni degli impianti hanno caratterizzato le problematiche di innovazione di questi processi, determinando emissioni inquinanti inaccettabili, rendendo le fermate per manutenzioni e per ricambio dei catalizzatori cause di forti perdite economiche, al pari degli elevati costi energetici; la soluzione di questi problemi ha caratterizzato i grandi sforzi di ricerca di questi ultimi anni. I processi di produzione di ammoniaca, di acido nitrico ed acido solforico sono emblematici per il miglioramento dei problemi ambientali e sono degli esempi quasi unici di chimica sostenibile, ma anche di soluzioni esemplari nel campo della catalisi industriale.

L'acido solforico è usato per il 50% nella produzione di fertilizzanti, essenzialmente come reagente per la sintesi di fertilizzanti fosfatici: solo in minima parte è utilizzato per produrre  $(NH_4)_2SO_4$ , usato per i terreni che hanno bisogno di zolfo. Lo zolfo utilizzato per la sua sintesi è in gran parte un rifiuto tossico della produzione di energia, a seguito della sua quasi completa eliminazione da combustibili e carburanti per evitare emissioni inquinanti; alla fine dell'utilizzo dell' $H_2SO_4$  lo zolfo viene trasformato in un rifiuto meno inquinante, il  $CaSO_4$ , per ora ancora accettato. La produzione di acido solforico è stata modificata in que-



sti ultimi anni per arrivare ad emissioni quasi zero di SO<sub>2</sub>, responsabile della formazione di piogge acide distruttrici di vegetazioni, di costruzioni storiche e influenzanti la salute della popolazione umana e animale. Infatti nell'ossidazione di SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, la reazione principale, si è raggiunta una conversione del 99,9%, con una selettività del 100%. Queste alte rese, e quindi emissioni quasi nulle di SO<sub>2</sub>, sono state raggiunte realizzando reattori con molti strati di catalizzatore diversi, da cinque a sette, sempre a base di  $V_2O_5$  supportato su  $SiO_2$ , ma con promotori, forme, dimensioni e composizione diverse e con un adsorbimento intermedio della SO<sub>3</sub> prodotta per spostare ulteriormente l'equilibrio a valori unici nell'industria chimica. Nell'ossidazione di NH3 per la produzione di acido nitrico i problemi ambientali sono legati all'emissione di NO<sub>x</sub> e N<sub>2</sub>O, il cui abbattimento è stato la maggiore spinta all'innovazione in questi ultimi anni. Attualmente l'80% della produzione di acido nitrico va in fertilizzanti, con impianti fino a 1.800 t/d. L'abbattimento delle emissioni di NO, è motivato dalla necessità di eliminare nella troposfera la formazione di piogge acide (sintesi di acido nitrico) e la produzione di ozono (della cui formazione è catalizzatore). Ciò può essere conseguito migliorandone la trasformazione, in fase liquida, ad HNO3 negli impianti di adsorbimento ed anche introducendo catalizzatori di

riduzione a valle della sua produzione, prima delle emissioni nel camino. Per le emissioni del gas serra  $\rm N_2O$ , 310 volte più potente della  $\rm CO_2$ , ci sono diverse innovazioni da scegliere, a partire dalla modifica del catalizzatore di ossidazione di  $\rm NH_3$  per formarne meno quantità e alla sua distruzione prima e dopo la formazione di acido nitrico con sistemi catalitici di riduzione o di decomposizione.

La sintesi dell'ammoniaca, la cui produzione va per l'80% in fertilizzanti (urea, ammoniaca, nitrato di ammonio e altri sali di ammonio), con impianti superiori ai 3.000 t/d. è caratterizzata dalla presenza di un treno di reazioni in serie a partire dalle materie prime per ottenere gas di sintesi e poi idrogeno pulito ed azoto da aria con processi diversi. La sintesi di ammoniaca è stata contraddistinta nel corso degli anni da una forte diminuzione del consumo di energia, e quindi di emissione di gas serra, che ha portato anche ad un abbattimento dei costi. In aggiunta, la sintesi di  $\mathrm{NH}_3$  è uno dei pochi processi chimici che evita le emissioni di CO2, utilizzandola per ottenere in situ, per reazione con ammoniaca, urea, il fertilizzante ammoniacale più usato. Un altro esempio di innovazione si è avuto nella water gas shift, a bassa temperatura, per la quale sono state realizzate modifiche del sistema catalitico allo scopo di ridurre le elevate emissioni di VOC, in particolare di metanolo, sottoprodotto principale della reazione.