



Centro Stampa

ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

N° 4490

CHIMICA INDUSTRIALE

TEORIA ESERCIZI TEMI ESAME

2021-22

DI INNOCENTI CHIARA

PRODUZIONE IDROGENO

INTRODUZIONE

Con il termine *syngas* si indicano le miscele di idrogeno e monossido di carbonio in vari rapporti oppure le miscele azoto-idrogeno. Vengono usate per la sintesi di nuove molecole, produzione di H_2 o CO puri, ma anche ammoniaca, gas naturali sostitutivi (SNG), benzine, gasoli, metanolo, aldeidi e acidi. Esse vengono inoltre impiegate con finalità energetiche. I principali processi di produzione industriale sono:

- **STEAM REFORMING (SR)**: produce sia azoto che idrogeno partendo da gas naturali o idrocarburi leggeri
- **OSSIDAZIONE PARZIALE (POX)**: produce idrogeno a partire da idrocarburi pesanti con vapore o ossigeno puro
- **GASSIFICAZIONE DEL CARBONE**: caso particolare dell'ossidazione parziale
- **AUTOTHERMAL REFORMING**: processo ibrido a metà tra un SR e un POX

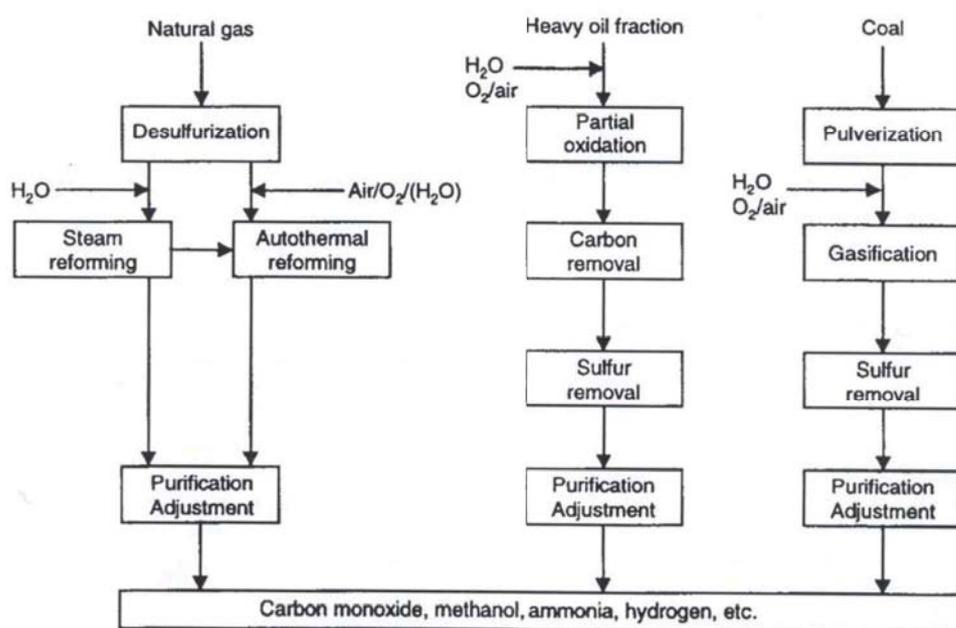
PRODUZIONE IDROGENO

Su scala mondiale vengono prodotte industrialmente circa $50 \cdot 10^6$ tonnellate/anno di idrogeno, ottenuto quasi interamente da combustibili fossili (circa 90%). L'obiettivo è quello di ridurre la produzione da fonti nucleari o fossili in modo da diminuire le emissioni di sostanze inquinanti, soprattutto nelle zone ad elevata urbanizzazione, caratterizzate da un'elevata circolazione di veicoli. L'idrogeno ottenuto viene impiegato sia nell'industria dei fertilizzanti che in quella petrolifera.

MATERIE PRIME:

- **IDROCARBURI**: principale fonte su scala industriale. Gli idrocarburi liquidi pesanti sono usati nella reazione di ossidazione parziale
- **ACQUA**: usata in parte per lo Steam reforming, richiede troppa energia
- **ENERGIA ELETTRICA**: il 3% dell'idrogeno viene prodotto tramite elettrolisi. È un processo sostenibile ma la richiesta energetica è estremamente forte, in più uso comunque combustibili fossili per creare energia elettrica.
- **GAS NATURALI**: usati nello Steam reforming
- **CARBONE**: usato nella gassificazione

Partendo da materie prime non pregiate (carbone o idrocarburi liquidi) se rimuovo la fuliggine/particolato/polveri carboniose posso creare il syngas grezzo. Una volta ottenuto il raw gas mi muovo verso processi comuni a tutte e tre le vie: purifico l'idrogeno per ottenere ammoniaca.



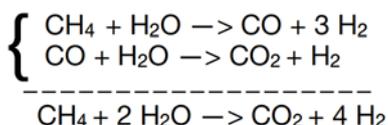
REAZIONI PER LA FORMAZIONE DI IDROGENO DA GAS NATURALE:**Table 5.2** Reactions during methane conversion with steam and/or oxygen.

Reaction		$\Delta_r H_{298}$ (kJ/mol)	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	STEAM REFORMING	206	—> endotermica (favorita ad alte T)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	WATER GAS SHIFT	-41	—> esotermica (favorita a basse T)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	DRY REFORMING	247	—> conveniente a livello energetico, ma
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$		75	non voglio la formazione di carbonio solido
$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$		-173	
$\text{CH}_4 - \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$		-36	
$\text{CH}_4 - 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$		-803	
$\text{CO} - \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$		-284	
$\text{H}_2 - \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		-242	

STEAM REFORMING

Obiettivo primario: convertire CH_4 in H_2
 Obiettivo secondario: convertire CO in CO_2

Lo steam reforming è un'insieme di reazioni in cui, quella di maggiore interesse, prevede la formazione di idrogeno e monossido di carbonio a partire da metano e acqua vapore (SR), mentre la secondaria descrive l'equilibrio termodinamico che si instaura tra CO , CO_2 , vapore acqueo e H_2 (WGS).



Queste due reazioni accoppiate producono 4 molecole di idrogeno (50% arriva dal metano, 50% dall'acqua). Se ne aggiungono altre per avere il processo completo:

- Dry Reforming (DR): produce CO e H_2 con CO_2 . È fortemente endotermica
- Pirolisi del metano (PY)
- Equilibrio di bouduard (BN)
- Combustioni delle specie chimiche delle prime reazioni.

Tra tutte la reazione la più desiderata è la DR anche se per motivi termodinamici avvengono più frequentemente lo Steam reforming e il water gas shift.

TERMODINAMICA:

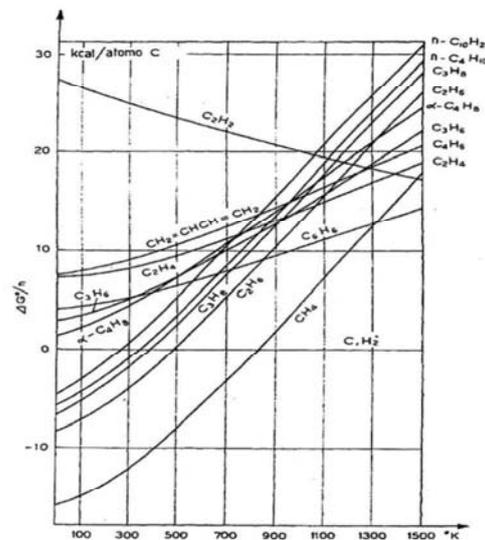
Quando studiamo la termodinamica di un processo è importante capire a che temperatura il ΔG si annulla. $\Delta G=0$ implica infatti che la costante di equilibrio è uguale ad 1 e che quindi abbiamo equilibrio tra reagenti e prodotti. In generale:

- $\Delta G > 0$ reazione favorita $keq \gg 1$
- $\Delta G < 0$ reazione sfavorita $keq \ll 1$
- $\Delta G = 0$ equilibrio $keq = 1$

Lo Steam Reforming si trova in equilibrio a circa 700°C , ciò implica che la formazione di idrogeno è favorita a temperature molto più alte ($\Delta H > 0$), il Water gas shift invece, si trova anch'esso in equilibrio a 800°C ma per favorire la formazione dei prodotti è necessario lavorare a temperature basse ($\Delta H < 0$). L'ottenimento di CO_2 da CH_4 in un solo step è quindi impensabile (SR+WGS), in quanto per favorire la formazione di monossido di carbonio da metano dovremmo lavorare a temperature molto superiori ai 700°C , in questa condizione la reazione di water gas shift sarebbe solo parzialmente avviata e avremmo uno sbilanciamento verso i suoi reagenti piuttosto che verso i prodotti.

DIAGRAMMA DI FRANCIS

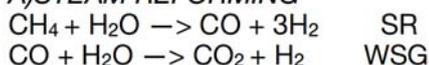
Diagramma usato per studiare la stabilità di alcuni idrocarburi. Esso presenta sulle ascisse la temperatura, mentre sulle ordinate il ΔG normalizzato rispetto al numero di carboni presenti nella molecola studiata. Se consideriamo il metano, il suo ΔG cresce con la temperatura. Finché è negativo la molecola non si decompone, dopo, a circa 550°C, tende a scindersi nei suoi elementi costituenti (C e H₂). Più la temperatura aumenta più la decomposizione è favorita. Questa via per l'ottenimento dell'idrogeno non è mai quella favorita, in quanto si ha la formazione di nerofumo (particelle di carbonio non combuste molto inquinanti) e si spende inoltre moltissima energia ottenendo solo due molecole di idrogeno (contro le 4 dello Steam reforming). Da qui possiamo definire un nuovo limite di temperatura per l'ottenimento di H₂.



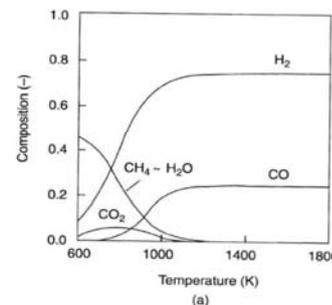
DIAGRAMMI TEMPERATURA/COMPOSIZIONE

Grazie ai diagrammi termodinamici temperatura/composizione delle reazioni di Steam reforming (a) e di parziale ossidazione (b), possiamo vedere quanto sia meglio l'ottenimento di H₂ da queste ultime piuttosto che dalla decomposizione del metano. In entrambi i casi infatti otteniamo i prodotti desiderati (in proporzioni diverse) senza produrre nerofumo

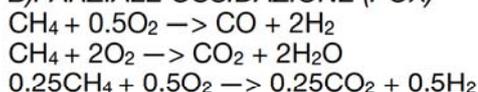
A) STEAM REFORMING



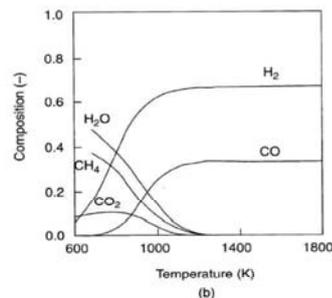
Queste due reazioni sono fondamentali per la formazione delle quattro molecole di idrogeno. Se utilizziamo la tecnica dello Steam Reforming, con proporzione H₂O/CH₄=1 mol/mol possiamo vedere come sopra una certa temperatura, circa 1400K, dalla prima reazione si ottiene solo l'idrogeno e monossido di carbonio in rapporto 3:1. Ad alte temperature però, la seconda reazione, è spostato totalmente sui prodotti per cui non avviene. Per migliorare la situazione non posso abbassare la temperatura in quanto verrebbe sfavorita la SR, devo quindi trovare un catalizzatore che catalizzi solo WSG. Alla fine ottengo 75% H₂ 25% CO



B) PARZIALE OSSIDAZIONE (POX)



Le ossidazioni hanno deltaH negativi ovvero sono esotermiche. Attuando questa strategia i 3/4 del metano restano inutilizzati mentre l'ossigeno viene usato tutto. Quest'ultimo elemento non compare nel grafico di fianco in quanto la combustione è estremamente veloce. Alla fine ottengo gli stessi prodotti dello Steam reforming ma in proporzioni diverse. Ottengo infatti: 66% H₂ 33% CO

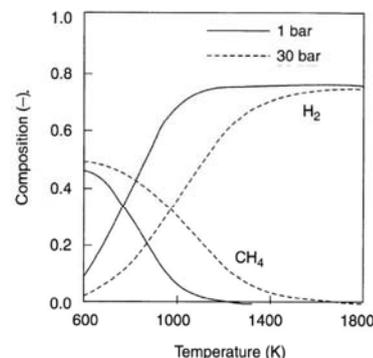


EFFETTO DI TEMPERATURA E PRESSIONE

Se considero di lavorare nello stesso reattore, più è alta T e più è difficile che WGS avvenga. In questo modo non ottengo CO₂ ma CO. Se considero invece l'effetto della pressione, al crescere di P sono sfavorite le reazioni che avvengono con incremento del numero di moli. Una di queste è lo Steam Reforming, infatti a parità di temperatura si ottiene quantità di H₂ minori. Avremmo una composizione confrontabile tra la reazione a 1 bar e quella a 30 solo a T molto elevate (1700K). Nonostante sembri favorevole lavorare a 1 bar, di solito si lavora intorno ai 30/40 bar in quanto l'idrogeno prodotto serve a pressioni alte:

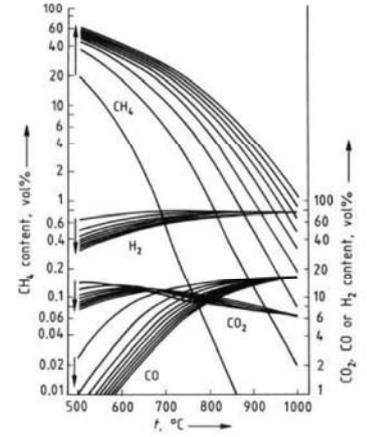
- Sintesi ammoniacca : 80-1000 bar
- Sintesi metanolo: 80 bar
- Lo stoccaggio si fa con gas compresso

Non conviene infatti comprimere l'idrogeno dopo aver fatto Steam Reforming a pressione ambiente, è molto più costoso che avere idrogeno già compresso. La spesa di compressione è proporzionale al numero di moli: se lavoro con metano e acqua già compressi ottengo idrogeno compresso. Per portare l'acqua in pressione il lavoro della pompa che la trasporta liquida è trascurabile rispetto a quello di compressione di un gas.



COMPOSIZIONE DI EQUILIBRIO

Per il metano sono individuate 9 curve diverse a pressioni crescenti da 0.1 a 4 MPa. La sua percentuale in volume può essere letta sull'asse di sinistra, mentre per gli altri tre elementi, CO₂, CO e H₂, sull'asse di destra. L'obiettivo è quello di ottenere la minor quantità possibile di metano nella miscela prodotta. Da grafico possiamo vedere che percentuali intorno allo 0.01 e 0.02 si ottengono intorno a 850°C per pressioni molto basse (1 bar), mentre lavorando alle pressioni di esercizio (circa 40 bar) si ottiene dei prodotti con minimo l' 1,5% di metano. Per capire a che temperatura si deve lavorare, dobbiamo capire come è strutturato il processo.



SCHEMA GENERALE DI PROCESSO

Lo produzione di idrogeno da steam reforming avviene in un impianto formato da varie strutture:

1. ZONA RADIANTE

Lo Steam Reforming per funzionare ha bisogno di un catalizzatore, in quanto il metano è una molecola estremamente stabile. Come abbiamo visto dobbiamo lavorare ad alte temperature ma devo anche fornire calore, in quanto, essendo la reazione endotermica, il suo decorrere raffredda l'ambiente di reazione. Per questa serie di necessità si utilizza vari tubi con all'interno il catalizzatore, posti in una fornace. Le tubature vengono alimentate con metano, che viene combusto solo per il 75%, e vapore, mentre le fiamme della fornace derivano dalla miscelazione di un fuel di basso pregio con aria. La zona radiante viene sfruttata principalmente nella parte alta, in quanto è quella a più grande richiesta energetica e a più alta velocità di reazione.

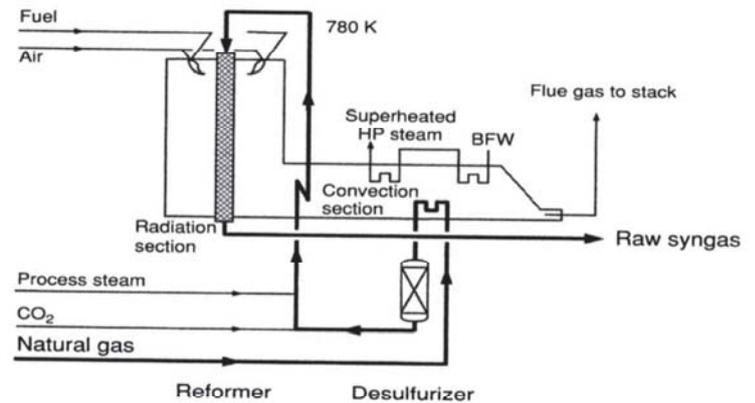


Figure 5.4 Simplified flow scheme of the steam reforming process.

SCELTA DEL MATERIALE DELLE TUBATURE:

Esso deve soddisfare vari aspetti:

- Deve resistere ad alte temperature: nel centro del tubo devo avere la T più alta possibile, nel resto ho bisogno di un gradiente di temperatura che mi inneschi un flusso di calore. Cioè implica, che se nel cuore sono a circa 1100°C, la tubatura deve resistere almeno a 1300°C
- Deve condurre calore abbastanza bene
- Deve resistere ad alte pressione
- Deve resistere all'idrogeno
- Non deve rompersi a pressione ne formare cricche

Un materiale che rispetti tutte queste caratteristiche non esiste. Il compromesso economico e termodinamico migliore è scendere di temperatura e prendere un materiale che mantenga il catalizzatore intorno agli 850°C. Il materiale prescelto sono gli acciai speciali di Ni-Cr.

STRUTTURA BRUCIATORE E TUBAZIONI

Tali tubature vengono prodotte con speciali lavorazioni che garantiscono grazie alla rimozione dello strato poroso interno elevata resistenza alla corrosione ed elevata resistenza meccanica ad alte temperature. Le tubature devono contenere il catalizzatore e devono essere tali sia da minimizzare il ΔT tra esterno e cuore sia da massimizzare lo scambio termico per mantenere alta la produttività del processo. Per questi ultimi due obiettivi si sceglie rispettivamente di usare tubi lunghi e sottili (7-12 m e 70-130 mm) ma in gran numero (fino a 600 tubi). Lo spessore di parete è calcolato sulla base della differenza tra pressione interna del gas (40 bar) e quella del gas di combustione (pressione atmosferica).

Devo considerare vari fattori per garantire l'omogeneità della trasmissione di calore interna:

- Fattore di vista
- Posizione dei tubi
- Geometria del bruciatore
- Lunghezza e diametro fiamma

Le disposizione degli elementi in un bruciatore possono essere varie, una è quella in figura, con le fiamme disposte nella parte alta. Per non perdere calore esternamente si usa del materiale refrattario. Le tubature non poggiano su di esso ma lo attraversano. Sono presenti inoltre degli exit pigtail e degli inlet pigtails i quali tengono conto delle dilatazioni termiche a cui andranno incontro le tubature a seguito del riscaldamento.

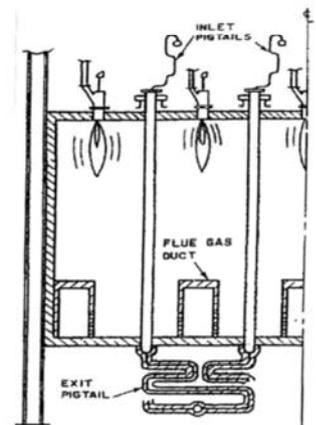
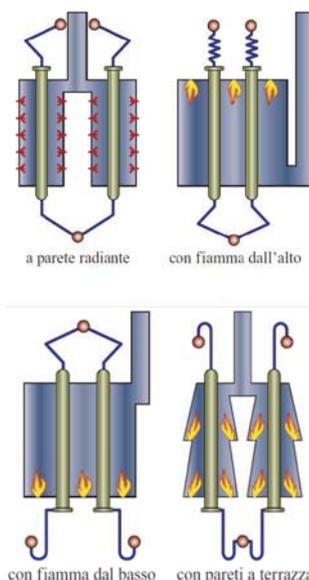


FIG. 6. ICI refc

DISPOSIZIONE DEI TUBI E DEI BRUCIATORI

I tubi e i bruciatori sono disposti in modo da permettere la regolazione e il controllo della temperatura e del flusso di calore per tutta la lunghezza del tubo. Esistono quattro tipi di reattori di reforming:

1. **REATTORE A PARETE RADIANTE O CON RISCADAMENTO LATERALE:** contiene tubi montati in un'unica fila lungo la linea centrale della fornace. Essi sono riscaldati per irraggiamento dalle pareti della fornace e dal gas di combustione e, in misura minore, per convezione.
2. **REATTORE CON FIAMMA DALL'ALTO:** presenta una camera di combustione dotata di molteplici file di tubi. Essi sono riscaldati per irraggiamento dalle fiamme e dal gas e per convezione.
3. **REATTORE CON FIAMMA DAL BASSO:** consente un facile accesso ai bruciatori e fornisce un profilo di flusso termico quasi costante per tutta la lunghezza del tubo. Dato che i tubi sono molto caldi sul fondo, è necessario prevedere un margine significativo nell'impostazione della disposizione dei tubi, limitando la temperatura di uscita.
4. **REATTORI CON BRUCIATORI A PARETE A TERRAZZA:** la temperatura della parete del tubo è leggermente inferiore a quella del caso precedente. Possono insorgere dei problemi nel punto di convergenza (pinch point) al centro della fornace, dove i tubi sono soggetti sia alla radiazione proveniente dai bruciatori, sia a una maggior convezione del gas di combustione.



PROFILO TERMICO

A 850°C, sul diagramma di Francis, possiamo vedere come il metano sia totalmente convertito in idrogeno e nerofumo. Se ci mettiamo in condizioni termodinamiche e cinetiche favorevoli, riusciamo però a far avvenire la reazione di Steam reforming piuttosto che quella di decomposizione del metano. Per questo il metano viene trasportato a temperature inferiori (circa 780K) miscelato con il vapore. Una volta all'interno della zona radiante inizio il riscaldamento e lo spingo al massimo per arrivare il più velocemente possibile alla temperatura di reazione. A livello termodinamico le temperature interne alle tubature favoriscono lo steam reforming, così come a livello cinetico, la presenza del catalizzatore lo favorisce rispetto alla reazione di decomposizione.

Le tre curve corrispondono a:

1. **GAS DI PROCESSO:** gas che entra nel bruciatore. La temperatura di ingresso è relativamente bassa, intorno ai 500°C, quella di uscita deve essere il più alta possibile (800-850°C).
2. **SUPERFICIE ESTERNA DEL TUBO**
3. **FLUE GAS:** gas utilizzato per produrre calore. La fiamma corrisponde al picco presente nella parte alta.

Il calore è dato da $Q=A*U*\Delta T$. Il ΔT in questione è possibile leggerlo in orizzontale considerando una stessa altezza tra gas di processo e flue gas. Nella zona iniziale del bruciatore esso deve essere massimo, in quanto il calore richiesto per riscaldare il gas in ingresso è maggiore rispetto a quello finale in cui la temperatura è già alta. Aumentando T inoltre, la reazione procede e la concentrazione di CH_4 diminuisce facendo diminuire di conseguenza la richiesta di energia. Nel secondo diagramma è possibile avere una visione più accurata di tutti i profili termici delle varie sezioni del bruciatore.

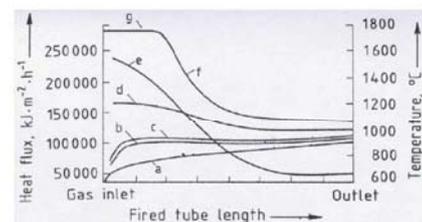
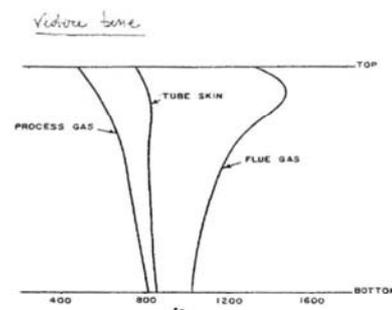


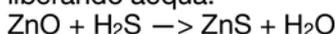
Figure 7. Approximate temperature profiles across a reformer
 a) Reformed gas (average over tube cross section); b) Tube wall inside; c) Tube wall outside; d) Heater wall; e) Local heat flux; f) Flue gas; g) Flame

2. ZONA CONVETTIVA

In uscita dal tubo di reazione, si passa da una zona radiante a una convettiva, ovvero caratterizzata da un fumo caldo che ha scambiato in precedenza calore con i tubi di reazione. Per sfruttare il calore ancora presente, ma non più sufficiente per scaldare il catalizzatore, questi fumi vengono usati per lambire altre tubature. In questo modo si raffreddano fino ad arrivare a circa 140-80°C. Il prodotto ottenuto (raw syngas) sarà a base di CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄

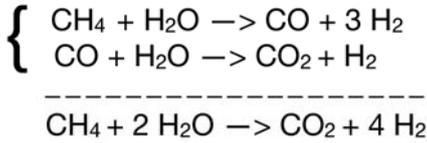
3. ZONA DI DESOLFORAZIONE

Lo zolfo è molto utile per scegliere tra steam reforming e ossidazione parziale quando si vuole produrre idrogeno. Nei fossili idrocarburici leggeri la rimozione dello zolfo è molto facile in quanto contenuto come H₂S (acido solfidrico). Nel caso di steam reforming lo zolfo è molto pericoloso per i catalizzatori. In questi casi si usano dei letti di ossido di zinco impaccati a forma di cilindri o in configurazioni a letto fluidizzato a 200-400°C. Essi consentono di rimuovere lo zolfo in maniera stechiometrica: ZnO si converte in ZnS liberando acqua.

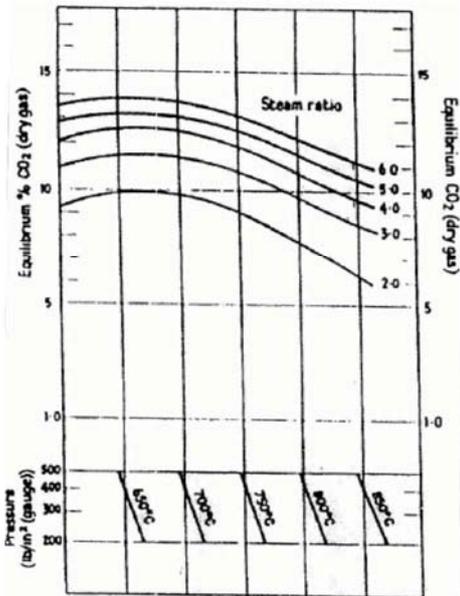
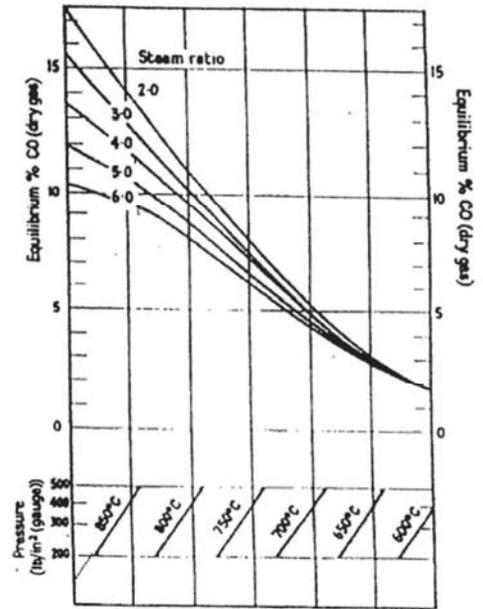


CONCENTRAZIONE DI CO e CO₂ ALL'EQUILIBRIO

Un parametro fondamentale è lo *steam ratio*, ovvero il rapporto vapore/carbonio. Studiando questo parametro, insieme alla temperatura, è possibile predire quanto CO e CO₂ ci sarà nel raw syngas in uscita. Nei diagrammi forniti, si entra con temperatura, pressione e steam ratio e otteniamo il risultato. Generalmente nel caso dello steam reforming abbiamo 800-850°C, 30-40 bar (circa 400 psi) e steam ratio desiderato. Dalla stechiometria deduco che lo steam ratio è come minimo 2, in quanto la reazione ideale è la seguente:



Nelle reazioni chimiche quando ho un componente pregiato e uno più economico, spingo sull'eccesso di quello economico per convertire il pregiato. In questo modo lo steam ratio aumenta da 2 fino a 6. A parità di temperatura (800-850 °C) la reazione di formazione del CO da CH₄ è favorita rispetto a quella di formazione di CO₂, nonostante questo aumentando lo steam ratio diminuisco la produzione di monossido di carbonio (si vede anche da grafico). Più la temperatura è alta, più vedo questo fenomeno, in quanto è maggiormente sfavorito il water gas shift. L'andamento della CO₂ è invece opposto, la sua produzione è infatti maggiore all'aumentare dello steam ratio. Guardando sul diagramma della CO₂ noto che a basse temperature non avviene bene lo steam reforming, ma quello che avviene produce CO₂. Man mano che la temperatura sale, converto più metano ma esso andrà a CO invece che a CO₂.



Più la temperatura è alta, più vedo questo fenomeno, in quanto è maggiormente sfavorito il water gas shift. L'andamento della CO₂ è invece opposto, la sua produzione è infatti maggiore all'aumentare dello steam ratio. Guardando sul diagramma della CO₂ noto che a basse temperature non avviene bene lo steam reforming, ma quello che avviene produce CO₂. Man mano che la temperatura sale, converto più metano ma esso andrà a CO invece che a CO₂.

RIASSUNTO

Aumento steam ratio:

- Diminuisce la produzione di CO
- Aumenta la produzione di CO₂

Alte temperature:

- La diminuzione di CO con l'aumentare dello steam ratio è accentuato
- Favorisco la produzione di CO

Basse temperature:

- La diminuzione di CO con l'aumentare dello steam ratio è meno evidente
- Favorisco la produzione di CO₂

NEROFUMO E MISURE DI PREVENZIONE

La formazione di carbonio nei reattori deve essere prevenuta in quanto la presenza di nerofumo sui siti attivi del catalizzatore può portare alla disattivazione del sistema catalitico o all'otturazione delle sezioni di passaggio. Il problema principale è che una volta formato il carbonio è difficile rigassificarlo, in quanto la reazione sarebbe in fase eterogenea (solido+gas) e l'interfaccia tra i due elementi è sempre minore rispetto a quella di una reazione tra due gas che si miscelano. Per prevenire la formazione di carbonio solido si lavora con rapporti di steam ratio superiori allo stechiometrico (2) e con temperature maggiori agli 800°C.

REAZIONI CHE VORREMMO FAR AVVENIRE:

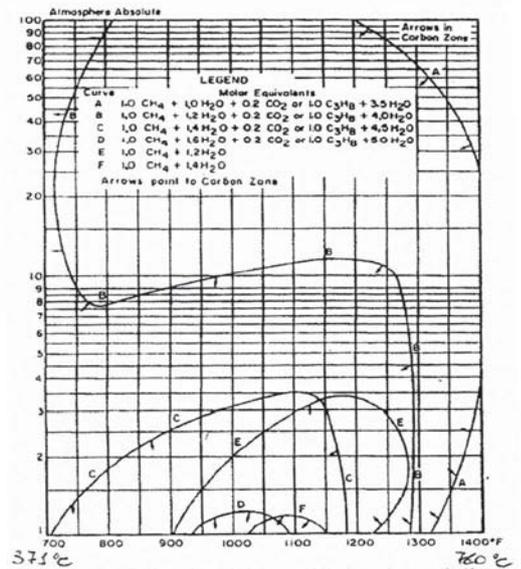
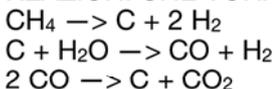


FIG. 1. Carbon deposition equilibria. Arrows indicate carbon zones.

CATALIZZATORE

Nonostante le alte temperature, la reazione per avvenire ha bisogno di un catalizzatore in quanto il metano è una molecola stabile e il vapore non è molto reattivo. Il catalizzatore prescelto è l'ossido in nichel (NiO) presente con una percentuale in peso del 15-25%. Esso viene posto su un supporto inerte poco poroso di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, allumino-silicati e magnesia o MgAl_2O_4 . Prima dell'inizio della reazione il nichel viene ridotto a nichel metallico con idrogeno o gas naturali, in modo da renderlo poi in grado di catalizzare lo steam reforming. Il complesso catalitico viene depositato su degli anelli rashig ovvero anelli cavi a parete spessa. Al catalizzatore si aggiungono, come promotore, gli ossidi di cromo o uranio, così da rendere il nichel il più resistente possibile all'avvelenamento da zolfo. Nel caso in cui i reagenti siano diversi da GPL e nafta i catalizzatori al nichel devono essere supportati con supporti alcalini o su magnesia.

AVVELENAMENTO DEL CATALIZZATORE

Il catalizzatore viene avvelenato dallo zolfo anche se presente in percentuali bassissime (0.1 ppm). Un recupero parziale dell'attività catalitica è ottenibile alzando la temperatura di reazione, in questo modo i siti di solfuro di nichel si convertono in nichel metallico attivandoli per il reforming. Per evitare il problema dello zolfo è però preferibile rimuoverlo direttamente dall'ambiente di reazione. Per fare questo si usa una guardia di ZnO a 350-400°C. Questo sistema risulta efficiente per la rimozione di H_2S , COS e mercaptani. I composti ciclici organici vengono rimossi tramite idrogenazione in unità apposite in cui i catalizzatori sono Co-Mo o Ni-Mo. Altri veleni per lo steam reforming sono gli alogeni e i metalli pesanti come piombo, arsenico o vanadio.

METHANE SLIP E REFORMING SECONDARIO

Dall'analisi termodinamica, se lavoriamo a 850°C e in pressione, la percentuale di metano che rimane è circa del 10% (conversione del metano non completa). Per ovviare leggermente a questo problema si tende a lavorare in eccesso di vapore, cioè alti valori di steam ratio (tra 3,5 e 4,5) e a temperatura massima (circa 1000°C). Questo metano non convertito viene mandato in un reforming secondario catalitico, dove si cerca di raggiungere temperature il più alto possibile per aumentare la conversione. Per rendere questo possibile il reattore viene realizzato con un materiale ceramico. Esso non permette di scambiare calore con l'esterno, per cui il riscaldamento avviene dall'interno grazie alla presenza di una fiamma. Per fare avvenire la combustione devo inserire dell'aria. Questo passaggio risulta estremamente pericoloso se si considera che nel reattore sono presenti metano, monossido di carbonio e idrogeno, i quali in presenza di ossigeno esplodono. Per mantenere il reattore in sicurezza la quantità di aria inserita è tale da rimanere al di sotto dei limiti di sicurezza delle varie sostanze. Le reazioni possibili sono:

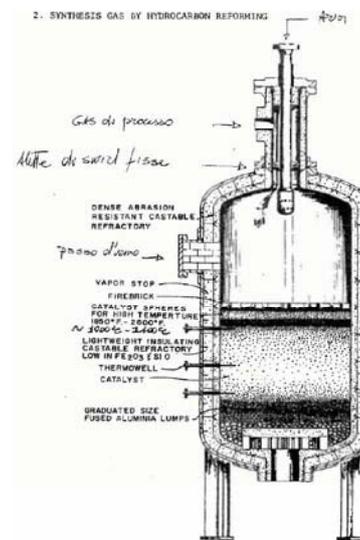
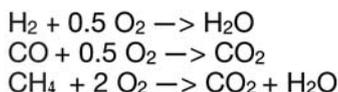
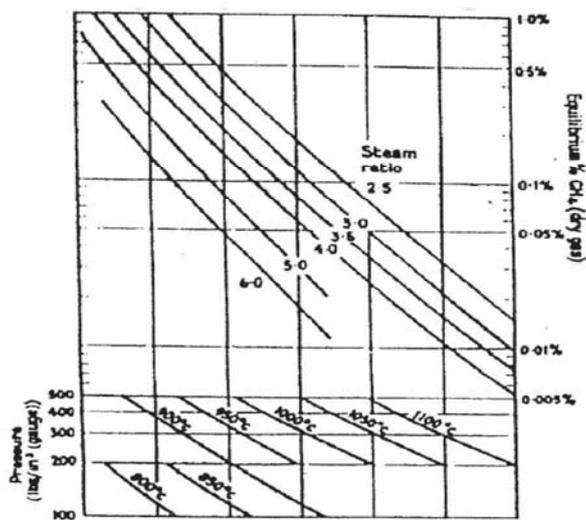


FIG. 1. Secondary reformer, design and operation.

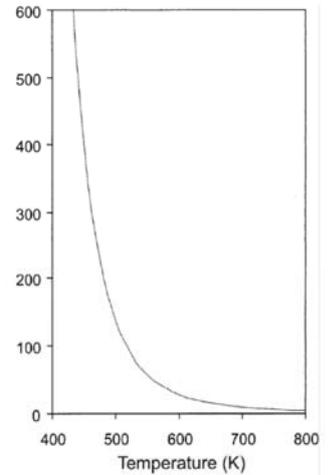


Inserendo aria nel reattore adesso abbiamo anche N_2 . Esso è fondamentale in quanto l'obiettivo del processo è quello di ottenere H_2 usando tutte le altre molecole presenti (CO , CO_2 ..). Alla fine ci troveremo in una condizione per cui nel reattore ci saranno solo H_2 e N_2 , ovvero le molecole necessarie per dare l'avvio alla sintesi dell' NH_3 . Il catalizzatore usato nel reforming secondario è simile al precedente ma meno attivo in quanto a 1000°C la reazione ha una velocità già significativa. In genere si mette meno nichel e una serie di promotori per resistere alle temperature più alte. Dal secondo reforming la miscela che otteniamo è molto meno ricca di metano. Se guardiamo sul diagramma a 1050°C con 3,5 di steam ratio abbiamo una concentrazione di CH_4 dello 0.08%

WATER GAS SHIFT [$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$]

Il water gas shift è una reazione usata per produrre altro idrogeno dopo lo steam reforming. Il suo ΔG si annulla a circa 800°C per questo, essendo una reazione blandamente esotermica, è favorita a basse temperature (<800°C). Il ΔH è molto basso quindi la reazione non dipende molto dalla temperatura. Diagrammando la costante di equilibrio in funzione di T, è possibile vedere una variazione nell'andamento a circa 450K. Essendo inoltre la cinetica lenta si deve usare uno dei seguenti metodi:

- CATALIZZATORI: attivi tra 400 e 500K
- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$: incrementandolo favorisco la reazione. Al più, con il vapore, posso arrivare a saturare la miscela (a 500K la tensione di vapore è 28 bar, se la pressione di lavoro è 40 bar, al massimo la P derivante da H_2O può essere 28 bar, con una pressione maggiore il vapore condensa). Spesso per realizzare questa condizione dopo il secondo reformer si usa una pioggia di acqua liquida ad una temperatura prescelta, in modo da saturare con il vapore il sistema. I rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ ottimali sono 3 o 4.



COMPOSIZIONE DEL GAS IN USCITA DAL REFORMER

Dopo i due reformer, analizzato due casi diversi, uno in cui come alimentazione si ha natural gas e l'altro con nafta, ottengo le seguenti composizioni in uscita

Constituent, %	Feedstock	
	Natural gas	Naphtha
A	0.18	0.16
H_2	35.40	30.00
CO	8.08	7.65
CO_2	4.92	6.25
N_2	14.04	12.13
CH_4	0.21	0.18
H_2O	<u>37.20</u>	<u>43.63</u>
Total	100.03	100.00

- A= argon
- N_2 : deriva dall'aria immessa nel secondo reformer
- H_2O : deriva dal vapore immesso nel primo reformer

I valori con la nafta cambiano rispetto al gas naturale in quanto essa ha una percentuale di idrogeno inferiore rispetto a CH_4 .

CATALIZZATORE

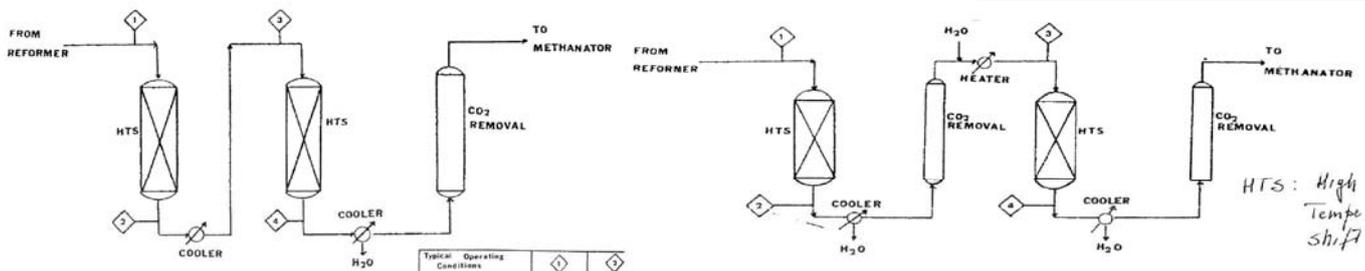
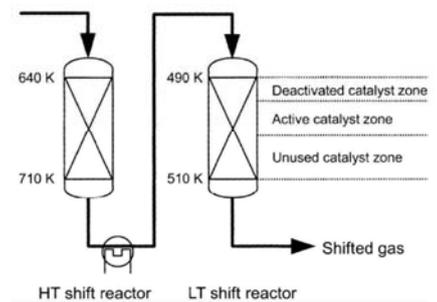
Abbiamo a disposizione due famiglie di catalizzatori:

- AD ALTA T: Catalizzatori a base di ferro della famiglia delle leghe ferro-cromo-magnesia. Sono attivi tra 360 e 530°C. L'estremo inferiore è un po' troppo basso ma sono molto facili da utilizzare
- A BASSA T: Catalizzatori di $\text{Cu-ZnO-AL}_2\text{O}_3$ hanno un range di lavoro tra 210-270°C. La soglia inferiore è migliore della famiglia precedente ma abbassandola ulteriormente può portare alla formazione di condensa indesiderata. L'estremo superiore è inoltre molto basso al di sopra di quel valore di temperatura infatti, la lega cristallizza. A causa di questi due limiti si tende quindi ad usare i catalizzatori a base di ferro.

CONFIGURAZIONI

La reazione viene condotta con un reattore a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi. Quando possibile si cerca di usare entrambi i sistemi catalitici.

1. CONFIGURAZIONE 1: la rimozione della CO_2 avviene solo alla fine. I due reattori impiegati sfruttano i catalizzatori ad alta temperatura. La qualità di CO in uscita è troppo alta
2. CONFIGURAZIONE 2: la rimozione della CO_2 avviene in due stadi previo raffreddamento. Si sfrutta sempre due reattori catalitici ad alta temperatura. La quantità di CO in uscita è minore del caso precedente
3. CONFIGURAZIONE OTTIMALE: si usa due reattori, il primo sfrutta catalizzatori ad alta temperatura, l'altro a bassa temperatura. Nel secondo reattore si mette molto più catalizzatore del necessario in quanto si da per scontato che il catalizzatori si disattivi (range di lavoro troppo piccolo).



PURIFICAZIONE GAS DI SINTESI

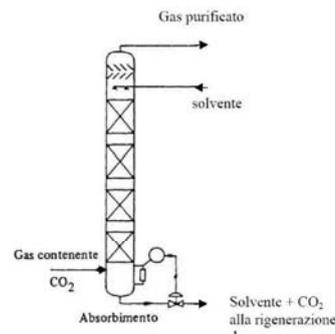
Nel gas di sintesi possono trovarsi varie impurezze:

- $CO_2/CO/H_2O$: veleno per la sintesi dell'ammoniaca
- H_2S/ COS : gas acidi, veleni per i catalizzatori.

Per eliminarle si utilizzano le torri di assorbimento.

L'assorbimento può essere di due tipologie:

- **ASSORBIMENTO FISICO**: rappresentato dalla legge di Henry è legato alla solubilità del componente (ciò che si scioglie nel solvente è direttamente proporzionale a ciò che ho in fase gas). Utile per la rimozione di impurità in correnti ad alta pressione. Per sfruttare questo assorbimento conviene effettuare una rigenerazione del solvente: si preleva l'assorbimento in uscita dal fondo della colonna e riducendo la pressione si reinserisce dall'alto.
- **ASSORBIMENTO CHIMICO**: assorbimento che vede la molecola in fase gas finire nel liquido e legarsi con quest'ultimo. Il limite di questo assorbimento è la saturazione del solvente. La rigenerazione del solvente per flashing (riduzione della pressione) non è utile, si dovrà utilizzare un incremento della temperatura.



SOLVENTE

Il solvente deve rimuovere la CO_2 dalla corrente di H_2 , è quindi importante abbia le seguenti caratteristiche:

- **Portata ricircolazione**: deve essere bassa altrimenti ho costi troppo elevati. Per l'assorbimento fisico la portata di ricircolazione è indipendente da quanta CO_2 devo rimuovere in quanto dipende solo dalla quantità totale del gas da trattare. Per l'assorbimento chimico invece il ragionamento è opposto, dipende da quanta anidride carbonica devo rimuovere (ho una stechiometria che lega CO_2 a solvente)
- **Selettività**: è definita come la capacità di assorbire uno o più componenti di una miscela gassosa, essendo l'obiettivo del processo quello di eliminare la CO_2 ma mantenere l'idrogeno, la selettività del solvente per H_2 deve essere il più bassa possibile, mentre deve essere alta per l'anidride carbonica
- **Reboiling/Flashing**: il solvente deve essere rigenerato e riportato dalla coda alla testa .
- Non deve essere inquinante, tossico o corrosivo

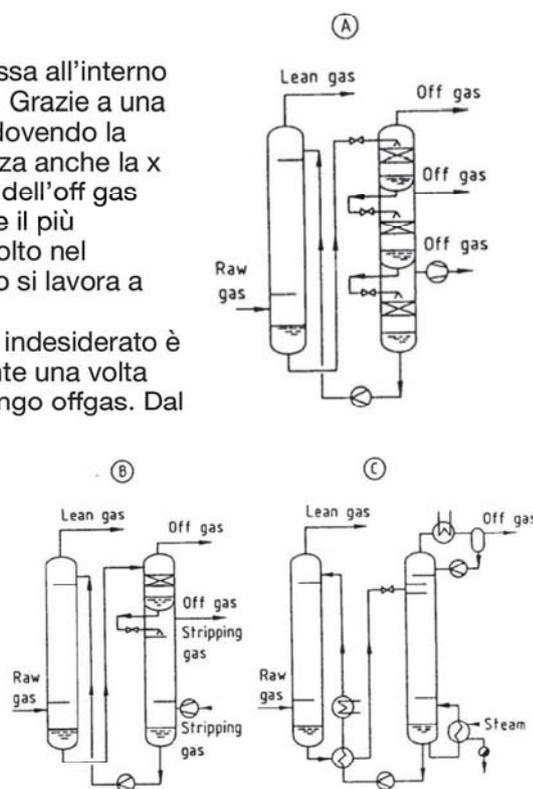
Per l'assorbimento fisico un potenziale solvente è l'acqua. Esso è un solvente economico, non occorre fornire calore nella rigenerazione del solvente e l'impianto da utilizzare sarebbe molto semplice. Come contro l'acqua ha però la perdita di una piccola parte di H_2 , alte portate di ricircolo e un conseguente bisogno di elevata energia per il pompaggio. L'acqua inoltre ha una bassa efficienza di rimozione, essa separa la CO_2 ma non purifica l'idrogeno (resta l'1% di CO_2). Quando parliamo di assorbimento fisico esistono altri due processi:

1. **PROCESSO DI RECTISOL**: si lavora a bassa temperatura ($-75^\circ C$) e il solvente è metanolo. Abbiamo una bassa portata di ricircolazione del solvente. Per la sintesi dell'ammoniaca è un processo troppo costoso
2. **PROCESSO DI PURISOL**: si lavora a basse temperature ($-20^\circ C$) e il solvente è l'N-metil-pirrolidone (NMP). Ha alta selettività con H_2S . Non viene molto usato per la sintesi dell'ammoniaca in quanto costoso

METODI PER LA RIGENERAZIONE

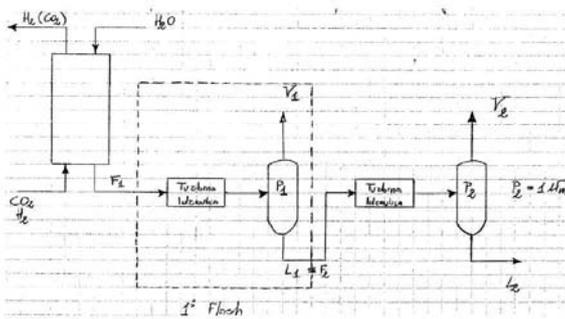
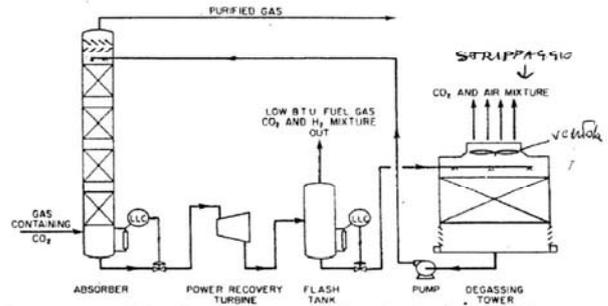
In generale i processi di rigenerazione più usati sono:

- FLASHING**: usato spesso per assorbimento fisico. Un solvente passa all'interno di una colonna, assorbe vari componenti da rimuovere e si satura. Grazie a una valvola si varia la pressione del sistema all'interno di un flashing: dovendo la corrente seguire la legge di Henry cala la P di CO_2 e di conseguenza anche la x di CO_2 (corrente più pulita). L'operazione successiva di estrazione dell'off gas (solvente rigenerato) viene divisa in tre stadi in modo da recuperare il più possibile del solvente. Il contenuto residuo del componente disciolto nel solvente dipende dalla pressione dell'ultimo stadio di flash. Spesso si lavora a pressioni inferiori a quella atmosferica (sottovuoto).
- STRIPPING CON GAS INERTE**: è un flashing in cui il componente indesiderato è ulteriormente rimosso con un gas inerte. Come nel caso precedente una volta che il solvente è saturo va nel flashig, abbasso la pressione e ottengo offgas. Dal basso invio uno stripping gas (generalmente aria) che si porta la CO_2 disciolta. Mettendo un grande eccesso d'aria la pressione parziale della CO_2 diventa circa zero, dovendo ancora seguire la legge di Henry, anche la concentrazione di anidride carbonica si abbassa molto.
- REBOILING**: usato principalmente nell'assorbimento chimico, sfrutta la diminuzione della solubilità di tutti i gas all'aumentare della temperatura. Faccio bollire il solvente alla base della colonna flashing creando vapore, il quale risale lungo il condotto. Salendo il vapore ricondensa e torna in basso sotto forma di liquido, il gas da rimuovere essendo incondensabile continua verso l'alto uscendo dalla testa della colonna. Questo vapore fa anche da strippante diminuendo la pressione parziale.



RIMOZIONE CO₂ DAL SYNGAS (ASSORBIMENTO FISICO)

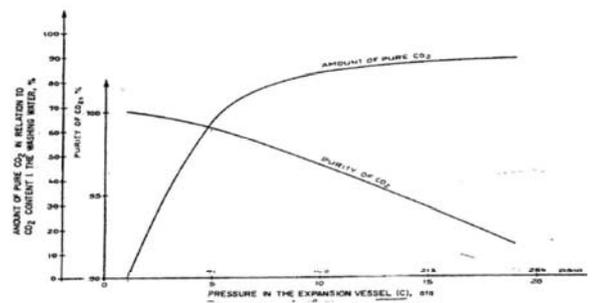
La CO₂ è presente in aria a 410 ppm, può essere sfruttata per la produzione di urea, nei fertilizzanti, come refrigerante o per le bevande effervescenti. Essa viene usata per lo steam reforming con concentrazioni del 15-20% mentre nell'ossidazione parziale al 22-25%. Per rimuoverla dal syngas spesso si usa nelle colonne di assorbimento e come solvente l'acqua in quanto è economica e ha delle costanti di Henry abbastanza basse per cui la CO₂ è maggiormente solubile degli altri composti. La pressione a cui si lavora è la stessa dello steam reforming, 30-40 bar, mentre le temperature sono quelle dell'acqua industriale. Al vertice della colonna di assorbimento troviamo in uscita il gas purificato il quale contiene H₂, N₂ più le eventuali altre impurezze ad esclusione dell'anidride carbonica, la cui concentrazione deve essere circa zero. Per arrivare a questa concentrazione facciamo colare dalla testa della colonna acqua, la quale assorbe CO₂ e fuoriesce satura dalla coda. Per rimuovere questo elemento dal solvente si usa una turbina idraulica in modo da recuperare anche un po' di energia. In uscita dalla turbina abbiamo una pressione di 1 bar, molto più bassa rispetto a quella in entrata di 30-40 bar. Successivamente l'acqua perde nel flash l'anidride carbonica a seguito della riduzione di pressione, in quanto diminuendo la pressione del liquido diminuisce anche la sua concentrazione di CO₂, la differenza esce sottoforma di gas. Nel gas in uscita dal flash (low btu fuel gas) circa il 90% è CO₂ mentre il restante 10% è idrogeno, questo dipende dal fatto che la selettività non è altissima, per cui insieme all'anidride carbonica di desorbe anche una piccola parte di idrogeno. L'altra corrente in uscita dal flash è invece principalmente composta da idrogeno con alcune tracce di CO₂ e va a finire nello stripping. Nello stripping l'aria viene risucchiata dall'esterno ed alimentata all'impianto da alcune feritoie laterali. L'aria arricchita con la CO₂ derivante dal flash viene espulsa dall'alto mentre l'acqua viene compressa da una pompa che riporta la corrente rigenerata a 30 bar. Quest'ultima non sarà ancora totalmente purificata ma presenterà una percentuale di CO₂ molto bassa.



Spesso però al posto di un singolo flash se ne usa due, con la conseguente produzione di due off gas a diverso tenore di H₂. I due flash si trovano a pressione diversa grazie all'uso di due turbine idrauliche, le quali dividono il salto di pressione totale in due step. Questa operazione viene fatta per ottenere dal primo flash una corrente con la maggior quantità possibile di idrogeno mentre dal secondo una portata di anidride carbonica possibilmente pura a pressione ambiente (P=1 atm). L'ottenimento delle due correnti è legato alla legge di Henry. I due gas infatti, nella corrente in entrata nella prima turbina hanno pressioni parziali totalmente diverse, quella dell'idrogeno è molto più alta di quella dell'anidride carbonica,

per cui dopo il primo salto di pressione, l'elemento che diminuisce maggiormente la sua concentrazione è H₂. A questo punto nel secondo flash avremo quasi esclusivamente anidride carbonica, la quale verrà espulsa applicando lo stesso principio.

È possibile valutare l'andamento di CO₂ puro in uscita dal secondo flash in funzione della pressione P1 del primo flash. "Amount of pure CO₂" (=ammontare di CO₂) corrisponde all'uscita V₂ ed è possibile leggerne il valore sull'asse verticale più esterno, per quanto riguarda invece "purity of CO₂" (=purezza CO₂) il valore si legge sull'asse verticale interno. Al crescere della pressione cresce la quantità di anidride carbonica prodotta, in quanto quella in uscita da V₁ diminuisce ma diminuisce anche la purezza del gas.



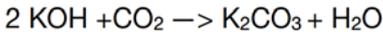
Questo metodo ha come vantaggi il fatto che è uno schema di processo molto semplice con costi d'investimento molto bassi rispetto ad altri impianti. Nonostante questo i costi di esercizio sono invece elevati in quanto la solubilità della CO₂ in acqua non è eccessiva, per questo si deve impiegare delle portate di ricircolo molto alte. Il valore di purezza di CO₂ del gas purificato è inoltre insufficiente, in quanto con valori ragionevoli di L/G si ottiene una pressione parziale di anidride carbonica superiore a quella consentita per la sintesi dell'ammoniaca, per cui si deve ricorrere all'utilizzo di ulteriori processi di abbattimento. Due ulteriori svantaggi sono legati alla selettività dell'idrogeno e all'umidificazione della miscela, la quale porta ulteriori composti ossigenati (acqua) da rimuovere prima della sintesi dell'ammoniaca.

RIMOZIONE CO₂ DAL SYNGAS CON CARBONATI A CALDO (ASSORBIMENTO CHIMICO)

La CO₂ ha un carattere debolmente acido, perciò se invece di lavare con acqua lavo con soluzioni basiche potrei ottenere risultati migliori. Le soluzioni usate principalmente sono:

1. LAVAGGI ALCALINI: queste basi rendono basica la soluzione liberando basi OH⁻. Si producono così i sali che possono derivare dall'anidride carbonica
2. LAVAGGIO A CALDO CON K₂CO₃: i carbonati possono reagire con la CO₂ per dar luogo ai bicarbonati.
3. LAVAGGIO CON ETANOLAMMINE: le molecole organiche a base di ammoniaca rendono possibile la basificazione della soluzione
4. PROCESSI CHIMICO FISICI

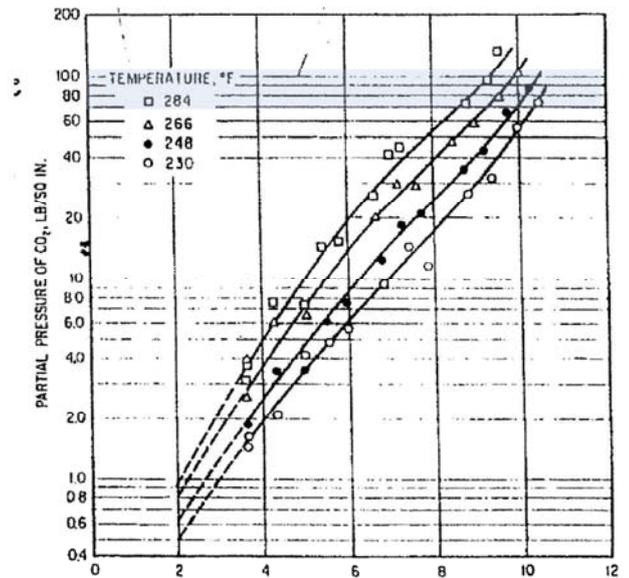
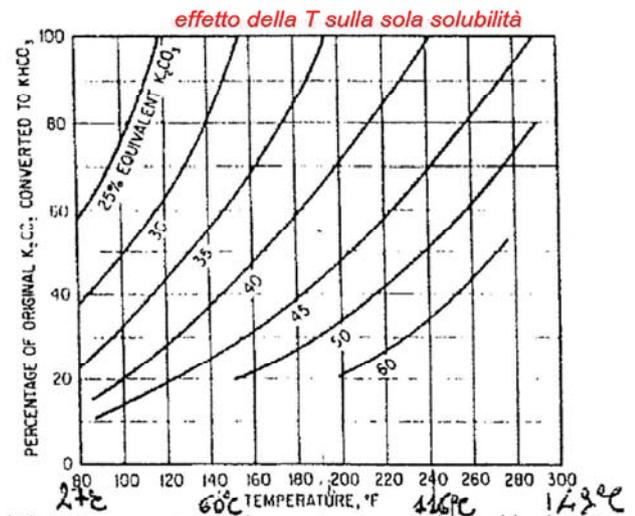
Un'altra soluzione è aumentare la basicità dell'acqua aumentando così la solubilità della CO₂. Usando basi forti come l'idrossido di sodio o di potassio, riesco ad eliminare totalmente l'anidride carbonica dalla corrente, la quale si trasforma in un sale solido facilmente separabile. Il problema di questo processo sono i costi estremamente elevati per alimentare in continuo gli idrossidi ed eliminare i sali.



Un'altra opzione è l'utilizzo dei carbonati. Essi sono sali dell'acido carbonico (H₂CO₃) molto abbondanti in natura e derivano principalmente da rocce o minerali. Sono generalmente insolubili in acqua ad eccezione dei carbonati dei metalli alcalini e si decompongono grazie ad altri acidi liberando anidride carbonica. Per sfruttare questa classe di composti nella rimozione della CO₂ devo renderli solubili in acqua, per questo si tende a sfruttare il carbonato di potassio o di sodio (il primo è il migliore ma anche più costoso) aumentandone la temperatura. L'incremento di temperatura favorisce la solubilità del composto in acqua, ma bisogna stare attenti in quanto sia il carbonato reagente che il bicarbonato prodotto precipitano. In generale la reazione è favorita a basse temperature e via via che si riscalda il sistema diventa sfavorito. A bassa temperatura l'estrazione della CO₂ è limitata dalla quantità di carbonato che può essere disciolta. Per contrastare questo fenomeno dobbiamo studiare il diagramma temperatura/percentuale di carbonato alimentata convertita a bicarbonato. Le curve inclinate corrispondono al K₂CO₃ equivalente (limite di solubilità), se sto al di sotto della curva il bicarbonato non precipita. L'obiettivo è quello di aumentare la percentuale di carbonato equivalente. Generalmente si punta a soluzioni del 40%



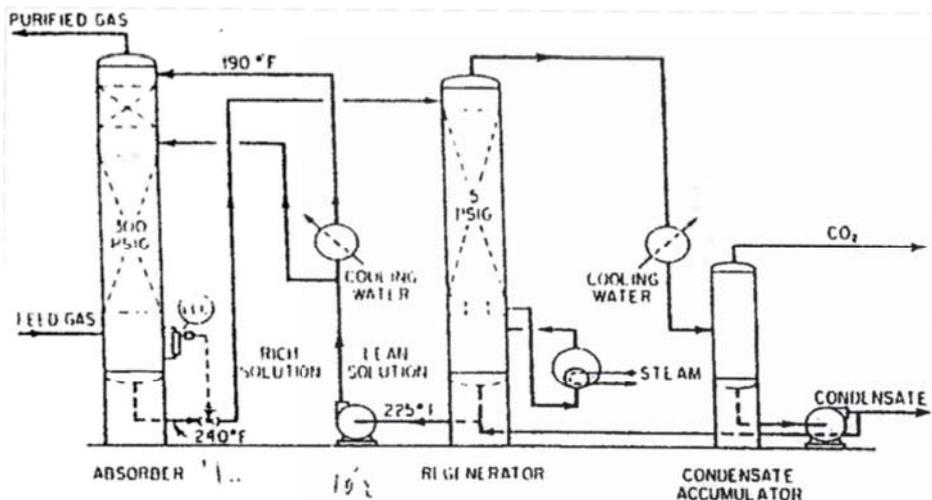
Questo processo è migliore di quello con sola acqua. Per vedere il perché dobbiamo usare il diagramma termodinamico CO₂ contenuta nella soluzione/pressione parziale CO₂. Sulle ascisse si ha come valore massimo 12 ft³/Gal in quanto essi corrispondono a una conversione del 100% del carbonato in bicarbonato. Le curve inclinate rappresentano la temperatura in °F. Maggiore è la temperatura peggio è per l'assorbimento, la T maggiore (?) corrisponde sempre a una minor quantità di CO₂ disciolta ma si può spingere a valori di conversione maggiore perché non precipita il bicarbonato come precipita sull'ultima curva, la quale non riesce a spingersi oltre i 10/10.5 ft³/Gal



Generalmente si utilizzano soluzioni acquose al 20-40% in peso di K₂CO₃. La presenza di questa percentuale di carbonato alza i costi di investimento rispetto al processo con la sola acqua ma allo stesso tempo essi risultano inferiori rispetto ad altri impianti, in quanto non sono richiesti scambiatori di calore. I costi di esercizio sono invece minori in quanto le portante di ricircolazione sono molto meno elevate.

SCHEMA IMPIANTO LAVAGGIO CON CARBONATI CALDI

In generale abbiamo come ingressi nella prima colonna di assorbimento il gas che sale dal basso e i solventi rigenerati che entrano dall'alto. Dalla testa esce il gas purificato, dalla coda quello esausto. All'interno della colonna abbiamo una pressione di 300 psig e un gradiente di temperatura verso il basso (si sviluppa calore). Considerando una soluzione al 40% di carbonato equivalente, la temperatura di uscita è di 240°F, corrispondente a una conversione del 100%. Per rigenerare la soluzione uso inizialmente un flash (diminuzione di pressione) che porta il sistema a 5 psig. Questo fa invertire l'equilibrio della reazione e da avvio alla rigenerazione in quanto il bicarbonato si converte a carbonato e libera anidride carbonica nella seconda colonna. Successivamente agisco sulla temperatura del sistema andando a prelevare una parte del liquido che scende e mandandolo in controcorrente con del vapore, il liquido viene così riscaldato ed esce a 225°F. Questa temperatura deriva dall'unione della corrente liquida della colonna a 5psig più una corrente di acqua anch'essa liquida a temperatura ambiente. L'acqua arriva dalla testa della seconda colonna, in quanto la corrente in uscita dall'alto è formata da CO₂ e H₂O. Tale portata viene prima raffreddata e poi divisa in un reattore. Dalla parte bassa del reattore esce così una corrente di acqua liquida, la quale verrà parzialmente espulsa e parzialmente ricircolata nell'impianto. La portata derivante a 225°F corrisponde al solvente rigenerato. Esso viene inviato nuovamente nella prima colonna di assorbimento ma in due linee diverse. Ciò dipende dal fatto che nella parte alta della colonna, per avere le condizioni migliori possibili di assorbimento, devo avere la temperatura più bassa possibile (190°F). A questa temperatura normalmente rischerei la precipitazione del bicarbonato, ciò però non avviene in quanto la quantità di CO₂ da assorbire è modesta (conversione inferiore al 60%).



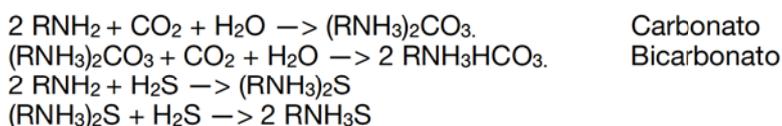
CARBONATO A CALDO VS ACQUA

La purificazione del gas con carbonati è leggermente migliore del processo con acqua:

- La percentuale di CO₂ nella corrente di uscita scende e arriva ad un valore simile alla percentuale di anidride carbonica che è già presente in aria.
- La selettività è molto migliore in quanto la maggior parte dell'anidride carbonica viene assorbita per via chimica dal carbonato che diventa bicarbonato, cosa che non succede per l'idrogeno.
- L'umidità è inferiore. Nel processo di lavaggio con carbonato a caldo, come quello con acqua, il gas purificato è ricco di umidità. Pur dovendo lavorare però con temperature più alte (maggiore umidità) la miscela acqua-carbonato è una miscela che vede crollare la pressione parziale dell'acqua. Alla fine l'umidificazione è quindi meno forte di un processo con acqua

RIMOZIONE CO₂ DAL SYNGAS CON ETANOLAMMINA (ASSORBIMENTO CHIMICO)

Essendo la CO₂ debolmente acida per rimuoverla possiamo usare una base. L'ammoniaca messa in soluzione con acqua e anidride carbonica forma il carbonatoammonio in maniera spontanea, nonostante questo non è una reazione che viene usata a causa della sconvenienza economica e per l'estrema volatilità dell'ammoniaca. Per questo si preferisce usare le etanolammine. Esse sono molto solubili in acqua e molto meno volatili dell'ammoniaca grazie alla presenza del gruppo ossidrilico mono- (MEA: la più usata), di- (DEA) o trisostituito (TEA). Le etanolammine riescono a rimuovere dalle soluzioni sia CO₂ che H₂S. La rigenerazione del solvente avviene sempre per assorbimento chimico, quindi con aumento di temperatura. Il gradiente di T fa bollire la soluzione e formare dei vapori di acqua ed etanolammina.



CONFRONTO CON IL PROCESSO A CARBONATI CALDI

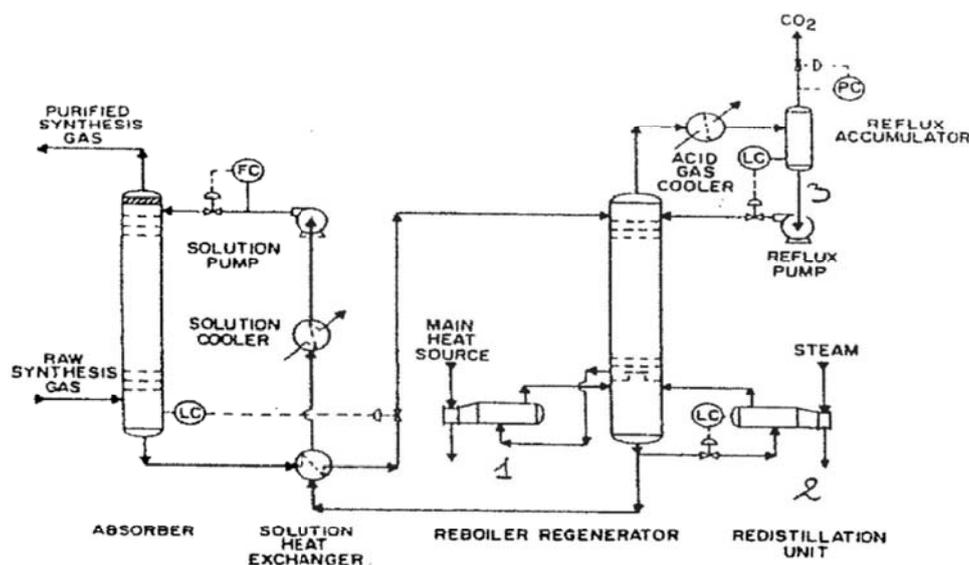
Il calore di assorbimento è maggiore rispetto a quello dei carbonati, bisogna stare quindi attenti all'innalzamento termico in quanto l'assorbimento funziona meglio a basse temperature e la reazione è esotermica reversibile, per cui aumentando T inverto l'equilibrio. In questo processo la solubilità non è un problema, le prestazioni sono simili a KOH, la selettività è molto alta, la cinetica è elevata. Come contro abbiamo i costi, infatti nonostante quelli di pompaggio siano bassi, quelli legati alla rigenerazione possono risultare molto alti, inoltre possiamo avere vari problemi con la corrosione dei materiali.

CARATTERISTICHE DEL PROCESSO

- **TEMPERATURE:** essendo l'assorbimento molto favorito può portare a problemi di innalzamento della temperatura, per questo si sceglie di lavorare a T relativamente basse del range di 25-60°C. La temperatura di rigenerazione, invece, è prossima a quella di ebollizione della miscela, intorno ai 100-140°C
- **CONCENTRAZIONE:** 15-20% in peso di ammina, giusto compromesso tra costo e prestazione
- **SEPARAZIONE:** buona, in linea con quella dei carbonati
- **PURIFICAZIONE:** migliore rispetto ai carbonati. Usando etanolamina arrivo ad avere una CO₂ residua di 500 ppm mentre con i carbonati era di 5000ppm
- **ECONOMIA:** processo più costoso a causa della spesa energetica e perdita di parte delle ammine a causa della loro volatilità

SCHEMA IMPIANTO

Come nel caso dei carbonati nella colonna di assorbimento entra dal basso il gas da purificare e dall'alto la soluzione con l'etanolamina mentre esce dalla testa il gas purificato e dalla coda quello esausto da rigenerare. La rigenerazione avviene prevalentemente per riscaldamento e con variazione di pressione. Il gas da rigenerare che esce dalla coda della prima colonna, si trova a circa 60°C, esso viene riscaldato mediante uno scambiatore testa coda e viene portato nella seconda colonna dove avviene la variazione di



pressione. Qui sono presenti un liquido che scende e un vapore che sale. Il vapore altro non è che la soluzione acqua + etanolamina liquida fatta passare in un ribollitore, usata anche come agente strippante. All'interno della seconda colonna abbiamo una temperatura di circa 150°C, il vapore in equilibrio con il carbonato libera CO₂ e rilascia etanolamina. La soluzione di CO₂ esce dalla testa della colonna e passa prima in un raffreddatore, poi in una terza colonna in cui avviene un'ulteriore separazione: dall'alto fuoriesce anidride carbonica, dal basso il resto della soluzione che rientra nella seconda colonna. Dalla coda della seconda colonna esce il liquido rigenerato, esso viene prima raffreddato in controcorrente nel solution heat exchanger, poi in un cooler per cercare di portare la corrente a temperatura ambiente. Il liquido rigenerato entra infine dall'alto della prima colonna dopo che anche la pressione è stata ripristinata in una pompa.

PROPRIETÀ DELLE DIFFERENTI MOLECOLE AMMINICHE

MEA è molto più performante di DEA, essa viene utilizzata però solo in assenza di molecole di zolfo in quanto porta alla formazione di prodotti corrosivi e non rigenerabili. MEA comporta inoltre un maggior consumo di energia per la rigenerazione. La concentrazione utilizzata è di solito tra il 10 e il 20% in acqua, in alcuni casi particolari però si può arrivare anche al 30% se si sfrutta degli inibitori di corrosione. Le ammine secondarie (DEA e TEA) sono meno influenzate dalle presenze di zolfo per cui vengono usati quando abbiamo COS o CS₂. Le concentrazioni di utilizzo di DEA sono superiori per compensare il deficit di performance (25-35%). DEA e TEA sono meno volatili e consumano meno energia. La TEA ha una minor tensione di vapore, un minore calore di reazione, una maggior stabilità e una maggior selettività ad H₂S in presenza di CO₂. La sua concentrazione è ancora maggiore 30-50%.

ELIMINAZIONE DEI CO_x RESIDUI

Esistono approcci diversi e meno utilizzati rispetto a quella trattati fino ad adesso per l'eliminazione dei composti ossigenati. I principali sono:

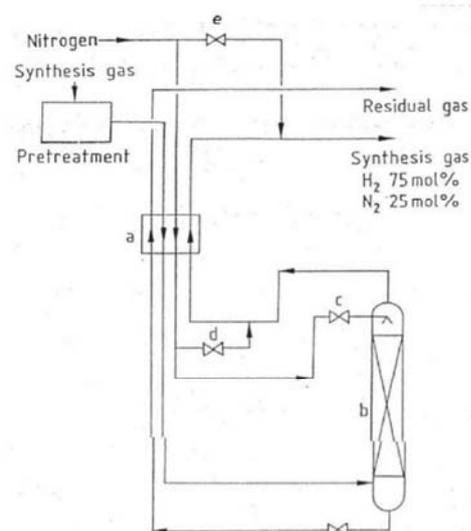
- LAVAGGIO CON SOLUZIONI CUPROAMMONIACALI: sono a base di Cu, riescono ad eliminare anche il CO
- LAVAGGIO CON AZOTO LIQUIDO: invece di lavare con una soluzione basica sfrutta un impianto di frazionamento di aria. È spesso usato in accoppiamento con processi di ossidazione parziale per la sintesi dell'ammoniaca
- METANAZIONE: conversione catalitica di CO_x a metano
- SETACCI MOLECOLARI: processi di adsorbimento conformazionale che eliminano l'acqua

1. LAVAGGIO CON AZOTO LIQUIDO

Quando si pratica l'ossidazione parziale si deve distillare l'aria (sfruttare la differenza di punto di ebollizione) in modo da produrre una corrente di N₂ priva di ossigeno. I due prodotti possono essere ottenuti in forma liquida, l'azoto liquido viene spesso usato come fluido di servizio e inviato in apposite colonne. All'interno delle colonne l'azoto liquido va a purificare la miscela di nostro interesse, trasformandola in una corrente di solo idrogeno. Questo avviene in quanto le sostanze con punto di ebollizione maggiore vengono rimosse dalla corrente. L'idrogeno derivante viene addizionato con azoto vapore durante il lavaggio per formare ammoniaca. Le pressioni di azoto e gas di sintesi sono uguali (30-40 bar) in modo da risparmiare a livello economico sulla produzione dell' NH₃.

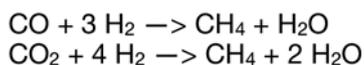
SCHEMA IMPIANTO:

Il gas di sintesi dopo un pretrattamento passa attraverso uno scambiatore reversibile in cui vari fluidi a diverse temperature scambiano calore. Il fluido di interesse si raffredda e viene portato poi in una colonna. Nella colonna, dall'alto, cola azoto liquido, il quale rimuove dal gas tutte le impurezze. Il liquido con le impurezze esce dalla coda e viene laminato in una valvola a 30-40 bar in modo da diminuirne la temperatura e poterlo sfruttare per il raffreddamento nello scambiatore multiplo. Il liquido scambia tutto il suo calore latente e fuoriesce dall'impianto sotto forma di gas. Dalla testa della colonna invece esce un gas di sintesi particolarmente freddo che viene riscaldato nello scambiatore. Il gas deve contenere 1/3 di azoto e 2/3 di idrogeno. Per avere l'esatta composizione, lungo la linea prima dello scambiatore, si trova un controllore. Nel caso in cui l'azoto non fosse a sufficienza esso va ad attingere nella corrente di azoto liquido usata per la rimozione dei residui nella colonna.



2. METANAZIONE

La metanazione è il modo più semplice ed economico per ridurre la concentrazione dei composti ossigenati sotto ai livelli desiderati (10 ppm). È rappresentata dalle stechiometria inverse rispetto allo steam reforming



La metanazione deve essere trattata con concentrazioni molto contenute, in modo sia da non sprecare idrogeno ma anche per evitare lo sviluppo di calore (l'1% di CO porta ad un incremento di temperatura adiabatica di 70°). Il catalizzatore utilizzato è molto simile a quello dello steam reforming, esso è sempre al nichel ma non deve resistere alle alte temperature in quanto si lavora a 250-350°C e 35 bar. questa volta deve essere ad alta area superficiale, per cui è un catalizzatore estremamente poroso.

SCHEMA IMPIANTO

La corrente di raw gas contiene 0.5-0.8% di CO e un valore simile di CO₂. Essa passa prima in uno scambiatore e poi in un bruciatore all'interno del quale, grazie a una fiamma, si riscalda. La portata entra successivamente in un convertitore catalitico, dove la CO viene trasformata in CH₄ riscaldandosi ulteriormente. Dopo un transitorio iniziale, delle valvole chiudono l'accesso della corrente al bruciatore. Questo dipende dal fatto che lo scambiatore di calore b è un testa coda, per cui una volta che la portata si è riscaldata nel reattore grazie all'innesco della reazione di metanazione, questa piccola variazione di temperatura basta a rendere il processo autotermico. L'idrogeno purificato viene privato di tutta l'acqua.

