



$\Delta H > 0 \rightarrow$  reazione endotermica

$\Delta G = 0 @ 700^\circ C$



$\Delta H < 0 \rightarrow$  reazione esotermica

$\Delta G = 0 @ 800^\circ C$

FORMAZIONE DI NERO FUOCO:



Prevengo la formazione di nero fumo lavorando un eccesso di acqua:



DRY-REFORMING: uso  $CO_2$  invece di  $H_2O$  e ottengo un diverso syngas



DESOLFORAZIONE:  $ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$

Riassumendo, un usate dal reattore di S.R. (in % vol):

- $H_2$ : 71,4
- $CO$ : 5,5
- $CO_2$ : 14,4
- $CH_4$ : 8,7
- Arg: 0,3

- Reforming Autotermico ATR
- ossidazione Parziale POX

PURIFICAZIONE SYNGAS: UNITA' CO-SHIFT



$\Delta H < 0 \rightarrow$  reazione esotermica

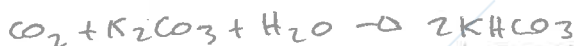
Un usate lo 0,5% di CO (NON accettabile, poi lo rimuove)

Sistemi catalitici ad alta T (360-530° a base di ferro-cromo-magnesio)  
Sistemi catalitici a basse T (210-270°) un rame-zinco su base di alluminio

$\rightarrow$  Nuovo sistema con le due fasi in serie

ASSORBIMENTO ANIDRIDE CARBONICA  $CO_2$ :

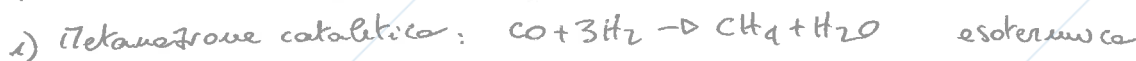
Assorbimento chimico con carbonato di potassio  $K_2CO_3$  in soluzione acquosa al 20-40% che permette di avere un usate solo lo 0,1% di  $CO_2$ , che è accettabile



(reazione esotermica)

2 colonne  $\rightarrow$  rigenerazione del carbonato.

ELIMINAZIONE CO:



$\rightarrow$  reazione parassita:  $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$  ma può prevenirsela ed evitarsi che avviene, utilizzando opportuno catalizzatore



$\rightarrow$  reazione parassita:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$  ma lo riduco al minimo frizionando e immersione di aria.

~~Reattori~~

Catalizzatore con siti attivi di nichel su un Washcoat in alluminio. Il nichel viene avvelenato dallo zolfo.

REATTORI S.R.

- Side Fired o - Top Fired

Recupero termico:

- ad alta T (pot-former)
- a media T
- a basse T (gas di combustione)

3) **Pressure Swing Adsorption (PSA)**: il gas viene raffreddato, il vapore condensa, si forma acqua, e questo viene rimosso. Il resto del gas viene allora fatto passare su un adsorbente contenente reticoli molecolari ed ottengo  $H_2$  praticamente puro.

d) **Lavaggio con azoto liquido ( $N_2$ )**:  $CO, Ar, O_2$  e  $CH_4$  vengono rimossi per lavaggio con azoto liquido.

### SINTESI AMMONIACA



$\Delta H < 0$  reazione esotermica

$\Delta G = 0 @ 200^\circ C$

no però lavoro ad alte P e alte T, per aumentare la velocità di conversione

**Catalizzatore**: ferro metallico, ottenuto dalla riduzione della magnetite

$Fe_3O_4$  (precursore) da parte dell'idrogeno.

Velegno del catalizzatore è  $CO$ , che però lo rimosso prima.

\*

### UTILITÀ DELL'AMMONIACA

Produzione di  $HNO_3$ , che avviene in tre stadi

• Processo  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Single pressure} \\ \text{Dual pressure} \end{array} \right.$



combustione di  $NH_3 \rightarrow$  catalizzatore = rete di Platino.



ossidazione di  $NO$  e dimerizzazione

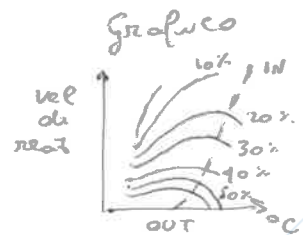


Absorbimento degli ossidi di azoto in acqua



\* **Reattore per la sintesi di  $NH_3$**

- Raffreddati indirettamente (3 modelli)
- Raffreddati direttamente (quench reactor)



**LOOP DI SINTESI** (4 possibilità):

- prima c'è il reattore, poi il separatore
- compressore tutto  $\rightarrow$  separatore  $\rightarrow$  reattore  $\rightarrow$  compressore  $\rightarrow$  separatore ecc...
- due compressori
- condensazione dell'ammoniacale in due stadi



$K_2CO_3 =$   
carbonato di  
potassio

ELIMINAZIONE CO:



- PSA

- Lavaggio con Azoto liquido, a rimuovere  $CO$ ,  $Ar$ ,  $O_2$  e  $CH_4$



UTILIZZI AMMONIACA:



↓ 3 fasi: Combustione di  $NH_3$  e dare  $NO$ :  $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$

Ossidazione di  $NO$  a  $NO_2$  + dissociazione:  $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$

Assorbimento di  $N_2O_4$  in acqua:  $N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$

e  $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.unidocs.it

## STEAM REFORMING PER LA PRODUZIONE DI GAS DI SINTESI (SYNGAS)

Syngas non identifica solamente un unico tipo di miscela di idrogeno e monossido di carbonio, ma posso avere idrogeno e monossido di carbonio in proporzioni variabili. Tutte le miscele idrogeno e CO sono chiamate syngas, ma esistono molti syngas diversi (sempre fatti da CO e idrogeno), ma con rapporti diversi.

Perché si formano miscele con rapporti diversi? Questo dipende dalla materia prima che usi per produrre il syngas. Se tu prendi materie prime ricche in carbonio (tipo idrocarburi a catena lunga come ad esempio gli olii) alla fine avrai una miscela syngas ricca in CO. Di solito, ~~la regola vuole che~~, più la materia prima di partenza è pulita, (nel senso formata da catene di idrocarburi corte) più hai un syngas ricco in idrogeno. (maggiore è l'idrogeno, più è pregiato il syngas). La condizione ideale sarebbe ottenere syngas dal gas naturale (propano, butano..), perché è la materia prima meno "sporca".

Natural gas e heavy oil sono tutti prodotti derivanti dalla lavorazione del petrolio; il 90% circa della produzione di syngas deriva da frazioni provenienti dalla lavorazione del petrolio: prodotti meno pregiati che corrispondono alla frazione più volatile (natural gas) e a quella più pesante (oli) perché nel mezzo ci sono le benzine e i diesel, più pregiati e utilizzati per l'autotrazione e i motori.

Il processo per produrre syngas è lo STEAM REFORMING: una combustione in carenza di ossigeno, ad alta temperatura e pressione, e con la presenza di vapore acqueo, per ottenere una **combustione parziale**. *Se tu bruci il natural gas a condizioni ambiente ottieni CO<sub>2</sub> ed acqua, che sono i classici prodotti di una normale combustione.*

La reazione desiderata è, nel caso del metano:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

È una combustione balorda perché bruci il metano con l'acqua!!! Non è appunto una combustione, ma è un **reforming**

In generale la reazione di steam reforming è data da: idrocarburo + vapore acqueo a dare monossido di carbonio + idrogeno (da bilanciare a seconda dell'idrocarburo usato).

### Considerazioni importantissime:

lo steam reforming ha un  **$\Delta H$  di reazione positivo**, il che vuol dire che la reazione è **endotermica** cioè, necessita di calore per avvenire. La reazione, per innescarsi, deve ricevere dall'esterno energia (calore). Devo bruciare qualcosa per fornire calore e far avvenire la reazione.

Altra cosa: il  **$\Delta G$  di reazione = 0 a circa 700°C**.  $\Delta G$  negativo vuol dire che la reazione è spontanea in quelle condizioni; più faccio andare il  $\Delta G$  in negativo, più favorisco la reazione, quindi io vorrei il  $\Delta G$  molto negativo. Per favorire ancora la reazione in questo caso potrei quindi lavorare a 800°C, in modo da abbassare il  $\Delta G$  di reazione ed averlo negativo. Più alzo la temperatura, più abbasso il  $\Delta G$ , più la reazione è spostata verso i prodotti. Riassumendo: il  $\Delta H$  mi dice che la reazione è endotermica, mentre il  $\Delta G$  mi dice dove devo lavorare (cioè sopra i 700°C).

Il problema è che oltre alla reazione principale che è quella che mi interessa, ci sono anche delle **reazioni parassite**; in questo caso è la water gas shift **WGS** che è l'inversa: il CO che è stato prodotto reagisce con uno dei reagenti (acqua) a dare sì idrogeno, ma soprattutto mi dà anche CO<sub>2</sub> che io non voglio.

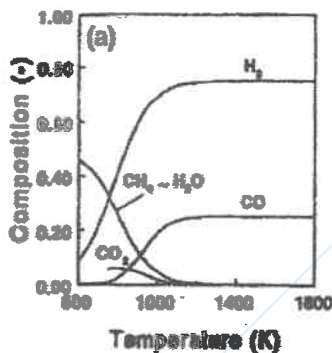
WGS:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

La WGS è una reazione esotermica, produce calore quando avviene; il suo  $\Delta H$  è negativo  
 Il suo  $\Delta G$  di reazione è zero a 800°C

Allora perché non lavorare a 700°C in modo da sfavorirla? Qui la situazione è opposta al caso precedente: se abbasso la temperatura io la favorisco perché la reazione è esotermica e non endotermica come prima!

Spiegando la cosa con un esempio: se io lavoro a 800°C in una reazione endotermica, più salgo di temperatura più il  $\Delta G$  è negativo; in reazioni esotermiche è il contrario: più lavoro a temperature superiori a quelle in cui il  $\Delta G$  si annulla, più questo diventa positivo (non diventa come prima ancora più negativo); reazioni endotermiche ed esotermiche vanno "al contrario".

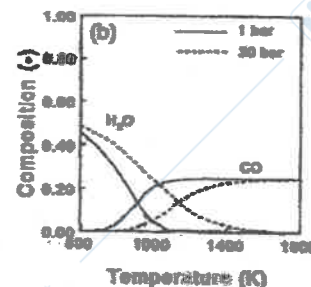
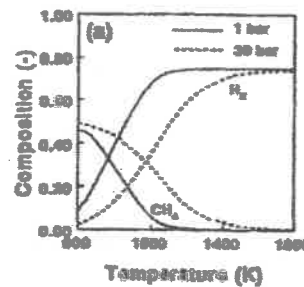
Perciò la soluzione per avere il mio prodotto e non avere conversione di CO in CO<sub>2</sub> (WGS), è lavorare ad alte temperature. Ad alte temperature favorisco la mia reazione principale ( $\Delta H$  <sup>positivo</sup> negativo) e allo stesso tempo sfavorisco la WGS ( $\Delta H$  <sup>negativo</sup> positivo). La "fregatura" è che la reazione di WGS non la posso togliere del tutto. Ad esempio: perché non lavoro a 2000°C? Ci sono delle limitazioni dal punto di vista meccanico, strutturale e dei materiali; il reattore non regge quella temperatura e magari inizia a fondere. Altra considerazione è che magari mi costa di più scaldare per far avvenire il processo a 2000°C piuttosto che lasciar formare la CO<sub>2</sub> per poi rimuoverla successivamente.



Composizione del gas all'equilibrio termodinamico:  $H_2O/CH_4=1$   $P=1$  atm

→ Conversione completa a  $T > 900^\circ C$

➤ La situazione diventa più critica all'aumentare della pressione (il processo avviene con un aumento del numero di moli).



$$K_p = \frac{p_{CO} \cdot (p_{H_2})^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} = (P_{tot})^{-2} \cdot X_{CO} \cdot (X_{H_2})^3 / X_{CH_4} \cdot X_{H_2O}$$

Dal primo grafico vediamo che: più lavora ad alta temperatura, più il mio natural gas (CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O) si converte a dare H<sub>2</sub> e CO; inoltre più la temperatura sale, meno CO<sub>2</sub> si produce.

Dagli altri due grafici: la situazione diventa più critica all'aumentare della pressione

Il processo avviene con un aumento del numero di moli (da 2 a 4). Nei grafici si vedono due curve, una a 1 bar e una a 30 bar. Si vede che la reazione avviene ugualmente, ma a 30 bar, pressione più alta, la reazione avviene più lentamente. Perché la pressione influisce così tanto? Perché la reazione è in fase gas (sia i reagenti che i prodotti) e in più è una reazione che avviene con un aumento del numero di moli, per cui se io aumento la pressione, sfavorisco i prodotti (in parole brutte, per avere più moli serve più spazio, un aumento di moli vorrebbe un aumento di volume e invece io cerco di comprimerli e quindi sfavorisco la reazione).

Nella realtà però si lavora a pressioni elevate, per produrre H<sub>2</sub> già pressurizzato per produrre in seguito ammoniaca (poi vedremo meglio).

Sotto pressione non è possibile ottenere una conversione completa di  $\text{CH}_4$  all'uscita dal reattore in quanto la temperatura non può essere spinta al di sopra dei  $900^\circ\text{C}$  per problemi legati alla resistenza dei materiali.

Per favorire la conversione si opera quindi in **eccesso di vapore**; se io fornisco più reagenti, avrò più prodotti. Semplicemente non lavoro in eccesso di  $\text{CH}_4$  perché mi costa più del vapore, ed è più facile fornire acqua che metano!

(non sto lavorando in eccesso di ossigeno, ma di vapore, è diversa la cosa),

Inoltre lavorare in eccesso di vapore acquo contribuisce ad evitare l'accumulo di nero fumo; l'acqua pulisce il catalizzatore.

Il metano ad alta temperatura reagisce con se stesso formando idrocarburi più lunghi, idrocarburi più lunghi formano catene più lunghe che, una volta bruciate parzialmente sporcano il catalizzatore perché lasciano residui.

Reazioni parassite, inevitabili, che portano alla **formazione di nero fumo**:



Visti i  $\Delta H$ , la prima è la reazione più favorita delle tre.

Tutte e tre le reazioni comunque derivano dai miei reagenti ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) o dai miei prodotti della reazione principale ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ). (nero fumo è  $\text{C}$ , idrocarburo lungo incombusto o parzialmente incombusto).

Questa reazione  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$  sembra fatta apposta perché, lavori ad alta temperatura, e allo stesso tempo favorisci la tua reazione e sfavorisci la reazione parassita di WGS; lavori in eccesso di acqua e da una parte favorisci il prodotto perché fornisci più reagenti, e dall'altra parte prevengo lo sporcamento (riduco la formazione di nero fumo) perché l'acqua reagisce con il nero fumo e ottengo lo steam reforming  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

La formazione di nero fumo porta a:

- Fouling del catalizzatore (disattivazione del catalizzatore)
- Intasamento dei tubi del reformer (aumento del  $\Delta P$ )

**Altre possibili condizioni di processo**

Solo poche installazioni industriali utilizzano idrocarburi a maggior peso molecolare del metano (ad esempio gli olii pesanti) a causa del costo generalmente maggiore e della minore quantità di idrogeno che viene prodotta. Inoltre hanno una maggiore tendenza a formare nero fumo.

In alcuni casi posso volere del syngas con un alto contenuto di  $\text{CO}$ , e allora si alimenta  $\text{CO}_2$  (dry-reforming del metano; dry perché non metto il vapore; Steam = vapore)



In sintesi posso lavorare sulla composizione del syngas (rapporto  $\text{CO}/\text{H}_2$ ), intervenendo sui reagenti.

### Condizioni di processo

Dalle considerazioni teoriche fatte fino ad ora, le condizioni ottimali a cui lavorare sarebbero:

-Bassa pressione totale

-Alta temperatura

-Elevato rapporto vapore/carbonio in ingresso

-Alta temperatura perché la mia reazione, quella che voglio ottenere è endotermica e quindi devo fornire calore. Più calore fornisco e meglio è. Oltre a favorire la mia reazione, sfavorisco le reazioni parassita, in particolare quella di WGS (che mi frega i prodotti).

-Bassa pressione perché i miei reagenti sono gas e inoltre la reazione porta ad un aumento del numero di moli; l'aumento del numero di moli è favorito dalle basse pressioni.

-Elevato rapporto Vapore/Carbonio, è per sfavorire la formazione di nero fumo, e inoltre l'eccesso di vapore vuol dire avere più reagente e quindi più prodotto finale ("se metto più roba ottengo più roba").

Tuttavia le condizioni più comunemente utilizzate negli impianti sono:

P = 30-40 atm (medio-alta pressione)

T = 800°C (non superiori agli 850°C)

Rapporto vapore/carbonio compreso fra 3:1 e 3,5:1

Lavorare ad alte pressioni vuol dire diminuire le dimensioni dell'impianto, altrimenti per contenere dei gas non sotto pressione, dovrei avere delle mega cisterne. Inoltre ad alte pressioni riesco anche a "stoccare" meglio il gas. Inoltre lavoro a pressioni elevate per favorire le lavorazioni successive (così ho già H<sub>2</sub> in pressione).

Lavorando nelle condizioni appena descritte ottengo:

Composizione tipica di gas da steam reforming (% vol)	
H <sub>2</sub>	71,4
CO	5,5
CO <sub>2</sub>	14,4
CH <sub>4</sub>	8,7
Argo	0,03%

molto H<sub>2</sub> e CO, che sono i prodotti che volevo, ma ottengo anche CO<sub>2</sub>, metano che non ha reagito, e Argo perché il vapore acqueo è spesso miscelato all'aria, e l'Argo è uno dei gas rari presenti nell'aria

Alla T di lavoro impiegata la reazione deve essere catalizzata perché ad alta temperatura avrei troppo metano che non mi brucia. Io lavoro ad alta pressione, e l'alta pressione mi sfavorisce la reazione, quindi mi rimane tanto metano; per cui per spingere ulteriormente la reazione, visto che non posso più intervenire sulla temperatura (sono già a 800°C, oltre non reggono i materiali), l'unica via che rimane da percorrere è catalizzarla, cioè spingerla per via chimica.

Si utilizzano catalizzatori a base di nichel (il nichel è il sito attivo), nichel depositato su supporto inerte. Il supporto di solito è alfa-allumina, polvere bianca estremamente porosa. Il catalizzatore è ottenuto per precipitazione del metallo sulla superficie del supporto. L'allumina sarebbe il washcoat. C'è il supporto (di solito mattoni forati), sul supporto viene messa l'allumina (il washcoat) e sull'allumina vengono messi i siti attivi di nichel.

L'attività catalitica può essere deteriorata irreversibilmente da qualcosa che reagisce col nichel, principalmente lo zolfo.

lo zolfo da dove viene? Perché dovrebbe esserci dello zolfo?? ricordati da dove si parte per fare lo steam reforming, si parte dal natural gas o dagli idrocarburi pesanti. Questi non sono miscele perfette, ma sono "roba" che arriva dalla raffineria. Quindi il natural gas non mi viene fornito puro, ma lo pulisco io prima di fare il syngas. Lo zolfo avvelena il nichel! → **desolforazione**

Per evitare il progressivo avvelenamento, l'alimentazione viene in genere desolforata.

L'idrogeno solforato viene eliminato in un apposito reattore contenente un letto fisso a base di ZnO:



Oltre allo zolfo, con altri processi, vengono rimossi anche l'ossisolfuro di carbonio (COS) e mercaptani.

L'alimentazione così purificata viene addizionata del vapor d'acqua e inviata al reattore di steam reforming.

### Reattore

Prima cosa da dire è che la reazione desiderata, cioè il processo di steam reforming, è endotermica, quindi richiede calore per poter avvenire. L'energia la devo recuperare da qualche parte: brucio il combustibile per fornire calore. Il calore necessario per la reazione viene fornito dalla combustione di una certa quantità di idrocarburo che è solitamente lo stesso avviato allo steam reforming ma senza desolforazione.

Se guardiamo la tabella sopra, si vede che in uscita dalla steam reforming abbiamo anche una certa quantità di CH<sub>4</sub> non reagito. Questo, tramite un ricircolo, può essere mandato alla camera di combustione (reazione autotermica)

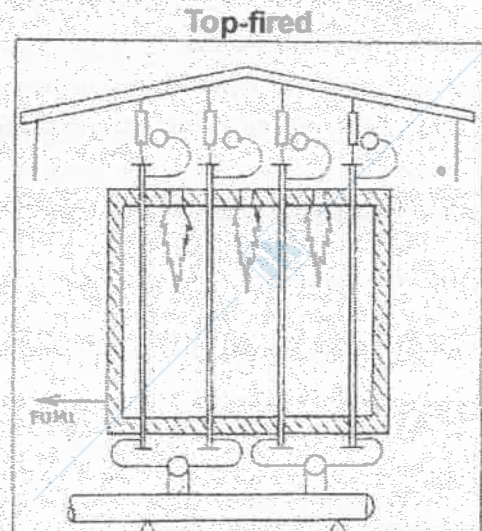
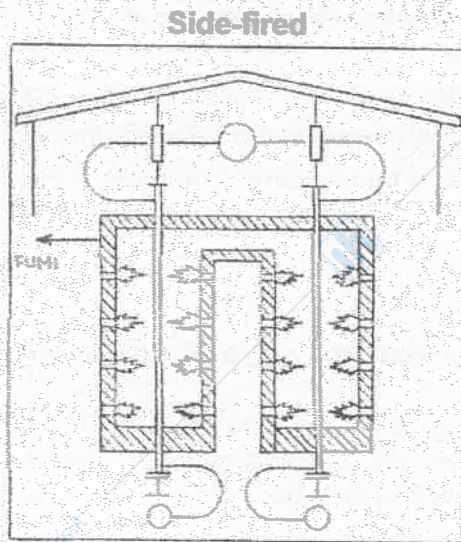
-Il calore può essere convenientemente fornito solo per irraggiamento da fiamma.

-Il volume del reattore è frazionato in un numero elevato di tubi contenenti il catalizzatore, ciascuno dei quali è di fatto un minireattore. Ciò consente di aumentare notevolmente la superficie di scambio termico e di diminuire il cammino di trasferimento del calore nella massa di catalizzatore, che ha una modesta conducibilità termica.

-I tubi catalitici sono inseriti in camere di combustione (celle) costituite da un'ossatura in travi di acciaio, rivestita con mattoni refrattari e equipaggiata con bruciatori.

-I tubi hanno diametro ridotto, per realizzare un efficace scambio termico, e lunghezza elevata, per garantire un tempo di contatto sufficiente.

La camera di combustione ha due prevalenti configurazioni, con bruciatori localizzati sulle pareti laterali (side fired o wall fired) o con bruciatori inseriti sul tetto (top fired).



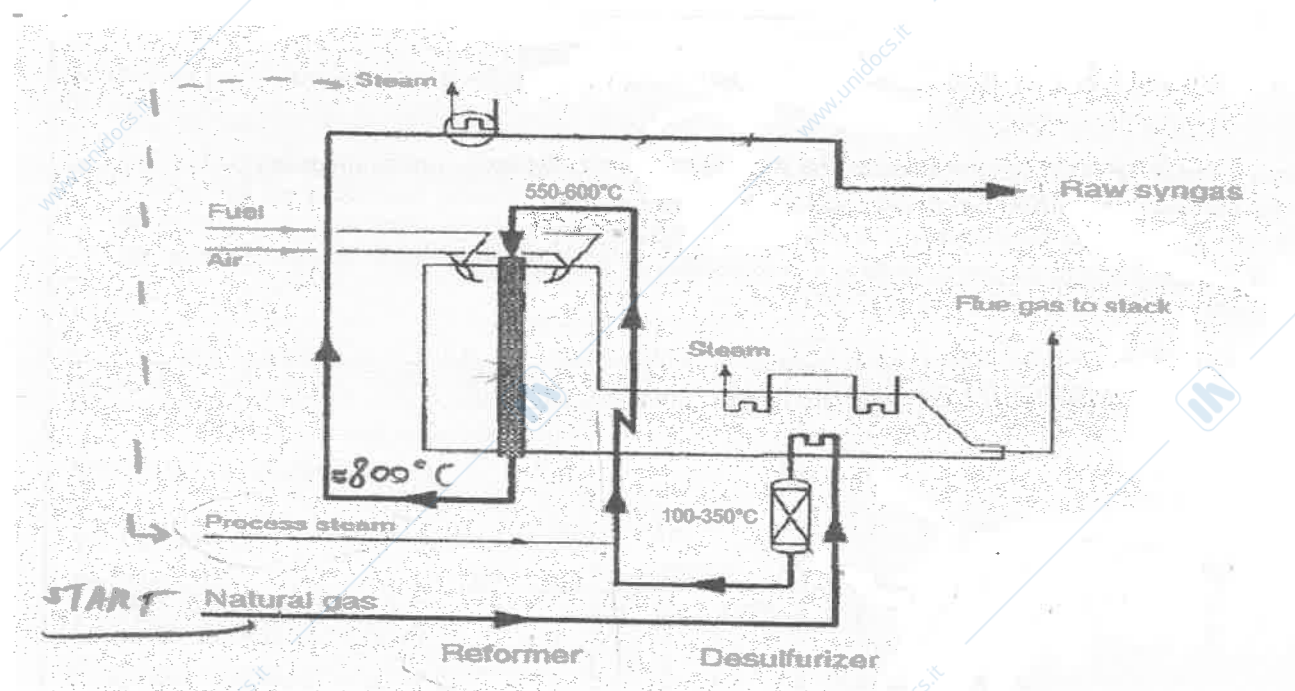
**Vantaggi:**

- Regolazione precisa del profilo termico longitudinale
- Minori sollecitazioni termiche
- Profilo termico variabile nel tempo
- Prolungamento della vita dei tubi e del catal.

**Svantaggi:**

- Numero elevato di bruciatori
- Sono necessarie più celle di combustione (maggiori costi di investimento)

**Configurazione di processo convenzionale**



**Vantaggi:**

- Maggiore numero di tubi per cella di combustione

**Svantaggi:**

- Profilo termico rigido
- Non è possibile seguire il deterioramento termico temporale del catalizzatore

È fondamentale il **recupero termico**: i fumi di combustione a temperatura elevata (circa 800°C) che lasciano le celle contenenti i tubi catalitici cedono il loro calore all'acqua che diventa così vapore. Questo vapore viene inviato all'alimentazione insieme all'idrocarburo e la miscela viene quindi introdotta nei tubi catalitici.

Esistono diverse configurazioni per l'ulteriore recupero di calore con l'obiettivo finale di ottimizzare il processo di steam reforming dal punto di vista energetico.

### Recupero ad alta temperatura

I gas in uscita dal reattore a 850°C sono inviati a uno scambiatore di calore (~~pot-former~~) i cui tubi, contenenti catalizzatore di steam reforming, sono alimentati anche con una porzione della miscela di idrocarburo/vapore prelevata prima del reformer principale (prima del reformer principale e <sup>dopo</sup> la desolforazione). Lo scambiatore funziona in effetti come un secondo reattore di reforming in cui il calore necessario per la reazione è fornito dai gas caldi in uscita dal reformer principale. (POT FORMER)

### Recupero a media temperatura

La miscela idrocarburo/vapore desolforata e preriscaldata a 550°C anziché essere inviata ai tubi catalitici, viene fatta reagire in un reattore catalitico adiabatico. La miscela risultante a 450-470°C è successivamente preriscaldata e alimentata ai tubi catalitici dove la conversione del metano si completa. In questo modo si risparmia sulle dimensioni del reformer principale e si minimizza la produzione di vapore, diminuendo i costi.

### Recupero a bassa temperatura

L'idrocarburo viene miscelato con condensato grezzo di processo che viene vaporizzato a spese del calore dei fumi di combustione del camino (fonte termica a bassa T). Successivamente la miscela vapore/idrocarburo passa attraverso un separatore della fase liquida residua e procede quindi verso il reformer.

### Steam reforming con metanolo

È un processo particolare di steam reforming: si usa come idrocarburo il metanolo (CH<sub>3</sub>OH).

Dovrò usare un diverso tipo di catalizzatore (in questo caso rame-zinco) e ottengo un syngas diverso:  
CO + 2H<sub>2</sub>

Il classico steam reforming è difficilmente applicabile perché richiederebbe T troppo elevate. Il processo che invece si utilizza avviene a basse temperature, e permette quindi di risparmiare sui bruciatori.

### Reforming autotermico

In molte configurazioni di processo non si ottiene la conversione completa del metano nella fornace multi tubolare in cui avviene lo steam reforming, e quindi i gas riformati vengono inviati al reattore ATR (reattore secondario) in cui vengono sottoposti a reazioni di post-combustione e ulteriormente riformati.

In parole povere, brucio il metano in uscita dal mio reattore principale, quello che non ha reagito, e lo uso per scaldare il reattore, o per una seconda reazione di reforming.

L'alimentazione viene inviata ad un bruciatore (nella parte superiore del <sup>reattore ATR</sup> reattore) e ossidata in presenza di ossigeno (o aria). L'esotermicità delle reazioni di combustione determina l'innalzamento della temperatura che favorisce le successive reazioni endotermiche di reforming che avvengono nella parte sottostante del reattore in cui è posizionato il catalizzatore di reforming.

(gli idrocarburi vengono fatti reagire con H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> in rapporto tale da garantire l'autosostentamento energetico del processo in condiz. adiabatiche)

Col reattore ATR si può lavorare a temperature più elevate, perché la T di lavoro non è limitata dal materiale dei tubi, ma solo dalla stabilità del reattore. Maggiori temperature permettono una conversione del metano maggiore. Si può lavorare a pressioni più elevate (circa 100 bar).

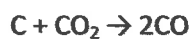
### Ossidazione parziale (POX)

Posso fare syngas anche bruciando parzialmente il natural gas; non uso il vapore, ma utilizzo **ossigeno in largo difetto**. Il processo avviene in condizioni molto severe: altissime temperature (1250-1500°C), pressioni medio-alte (30-120 bar), **senza l'ausilio di catalizzatori** perché a queste temperature i catalizzatori si sinterizzano.

Il processo POX è interessante perché è possibile alimentare idrocarburi pesanti come olii combustibili, olii pesanti residui dalle lavorazioni del grezzo, ecc. Per gli idrocarburi pesanti rimane la sola tecnologia praticabile: dal momento che si opera in assenza di catalizzatore, il processo non è limitato alle alimentazioni idrocarburiche leggere e pulite richieste dallo SR. In particolare la POX è particolarmente interessante per trattare le correnti ad elevato contenuto di zolfo.

Anche in questo caso la **formazione di nero fumo** rappresenta un importante problema.

Una volta formato il nero fumo, può essere gasificato, ma con difficoltà, attraverso le seguenti reazioni (solido-gas):



Per contrastare in origine la formazione di nero fumo, è necessario garantire condizioni di buona miscelazione nella fiamma, in modo che il carbone possa reagire con i prodotti di combustione  $CO_2$  e  $H_2O$ . Ne consegue che è particolarmente critica la progettazione del bruciatore.

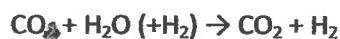
Inoltre è opportuno garantire un tempo di permanenza nel reattore sufficientemente elevato così da favorire le reazioni di gassificazione del nerofumo (lente in quanto trattasi di reazioni gas-solido).

### PURIFICAZIONE DEL SYNGAS – CONVERSIONE DELL'OSSIDO DI CARBONIO (unità di CO-shift)

L'unità per la CO-shift è essenziale per l'aggiustamento del rapporto  $H_2/CO$  in uscita dagli stadi primari di produzione dei gas di sintesi.

Bisogna purificare il raw syngas in uscita dallo SR, perché per la sintesi dell'ammoniaca  $CO$  e  $CO_2$  non servono a niente, anzi danno proprio problemi ( $CO$  avvelena il catalizzatore).

La reazione è debolmente **esotermica** (cede calore):



Nei reagenti ci sarebbe anche  $H_2$  prodotto nel reforming; nei reagenti ci sono: syngas ( $CO_2+H_2$ ) e vapore.

Il mio obiettivo è convertire il  $CO$  (che fa parte del syngas) in uscita dal reforming, in qualcos'altro in modo da facilitarne l'eliminazione. Devo convertirlo perché avere il  $CO$  da solo mi crea grossi problemi (è

velenoso, infiammabile, dannosissimo per l'ambiente) e quindi conviene farlo reagire per smaltirlo poi in maniera più semplice.

Visto che la reazione è esotermica, questa sarà favorita dalle basse temperature :

- La conversione aumenta al diminuire della T (è conveniente operare a  $T < 250^\circ\text{C}$ )
- La conversione aumenta incrementando il rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  (se ho più reagenti, ho più prodotti)

La reazione procede in assenza di catalizzatori con velocità apprezzabili a temperature superiori a  $1200^\circ\text{C}$ , condizione inaccettabile per avere una elevata conversione dell'ossido di carbonio. Diventa quindi **necessaria la presenza di catalizzatori**.

La temperatura minima di esercizio è legata alla disponibilità di catalizzatori attivi a bassa temperatura.

Esistono due tipi di catalizzatore a seconda della temperatura alla quale si vuole lavorare

**Sistemi catalitici di alta temperatura**, a base di Ferro-Cromo-Magnesio, attivi a  $360 - 530^\circ\text{C}$  (sono ossidi perché l'ambiente è ossidante; l'acqua ossida i metalli, se uso degli ossidi non avrò il problema della disattivazione; se invece uso non ossidi, l'acqua me li ossida e quindi disattiva).

Per questi catalizzatori temperature più basse non vanno bene, perché sarebbero scarsamente attivi, mentre temperature più alte non vanno bene perché altrimenti sinterizzano.

**Sistemi catalitici di bassa temperatura**: Rame-Zinco su base di Allumina, attivi a  $210 - 270^\circ\text{C}$

Per questi catalizzatori temperature più elevate non sono idonee perché il rame (Cu) ricristallizza, mentre temperature più basse non vanno bene perché il catalizzatore non sarebbe attivo, e inoltre temperature così basse porterebbero alla condensa dell'acqua nella miscela che devo trattare, danneggiando il catalizzatore.

Essendo metalli di transizione, vengono quasi tutti **avvelenati dallo zolfo**.

Ricapitolando: lavoro a bassa temperatura perché la reazione è esotermica (lo vedo dal segno del  $\Delta H$  di reazione che è negativo a temperatura ambiente). Lavorando a bassa temperatura, devo lavorare con dei catalizzatori; se è medio alta userò un tipo di catalizzatore, se è bassa invece userò un altro catalizzatore.

Ma allora, perché non lavorare insieme? Perché non utilizzare i due catalizzatori in serie? E infatti si fa così.

Se l'obiettivo è quello di ottenere una conversione spinta di CO, occorre operare con **due reattori in serie con raffreddamento intermedio**. Il primo reattore ad alta T realizza una prima conversione proteggendo dalla disattivazione termica il secondo reattore dove a bassa temperatura si realizza la conversione spinta di CO.

Quando la temperatura è alta, uso il primo catalizzatore, quando poi la temperatura è scesa (perché raffreddato) uso il secondo catalizzatore, e ottengo una maggiore conversione di CO.

Il syngas usciva dal reforming attorno agli  $800^\circ\text{C}$ , ma col recupero termico (facevo evaporare l'acqua per produrre vapore), la temperatura del syngas scendeva attorno ai  $500^\circ\text{C}$ , cioè temperatura idonea per entrare nel reattore di CO-shift. Alla fine il monossido di carbonio è inferiore allo 0.5%.

Adesso però ho il problema della  $\text{CO}_2$ , che non mi interessa proprio avere; voglio togliere anche quella.

La  $\text{CO}_2$  non può reagire ulteriormente, per cui la rimuoverò tramite assorbimento (chimico o chimico-fisico) su filtri.

### Assorbimento di anidride carbonica

L'anidride carbonica formatasi nei reattori di SR, ATR e CO-Shift deve essere eliminata per poter ottenere idrogeno con purezza adatta al successivo utilizzo.

La  $\text{CO}_2$  è assorbita reversibilmente in un solvente mediante assorbimento chimico o fisico.

L'assorbimento fisico (con acqua o metanolo) è basato sulla solubilità della  $\text{CO}_2$ , come accade per ogni gas in un determinato solvente: la solubilità segue almeno in prima approssimazione la legge di Henry.

L'assorbimento chimico prevede l'utilizzo di un liquido basico in grado di reagire con gas acidi come la  $\text{CO}_2$ : la capacità di assorbimento è determinata dalla concentrazione della specie basica nella fase liquida. La scelta del solvente dipende dalla pressione parziale di  $\text{CO}_2$  nel gas grezzo (ossia il grado iniziale di impurezza) e la pressione parziale di  $\text{CO}_2$  nel gas trattato (ossia il grado di purezza desiderato).

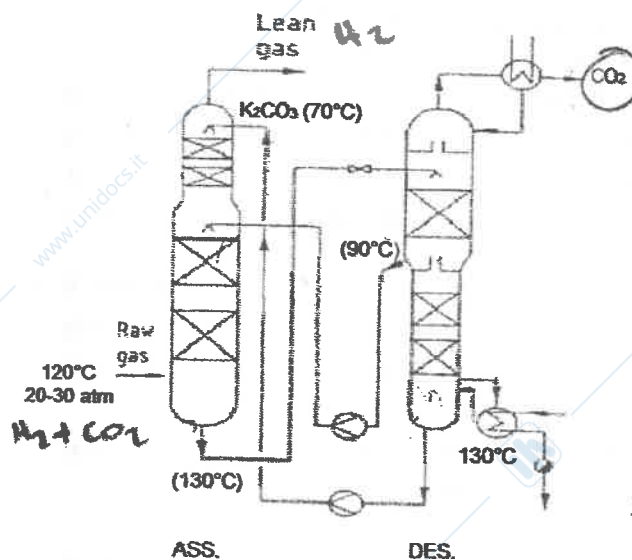
Uno dei trattamenti più utilizzati in grado di garantire un tenore di  $\text{CO}_2$  nei gas purificati inferiore allo 0.1% consiste nel processo basato sull'assorbimento chimico con carbonato di potassio.

Questo processo utilizza una soluzione acquosa al 20-40% in peso di carbonato di potassio e sfrutta la reazione di equilibrio:



-Per aumentare la superficie di contatto tra fase liquida e gas, la colonna di assorbimento contiene materiale inerte costituito da cilindretti sostenuti da griglie e inframezzati da piatti di redistribuzione del liquido.

-Per favorire la rigenerazione del solvente la soluzione esausta viene decompressa e alimentata al desorbitore.



I gas dopo l'unità di CO-Shift e l'assorbimento di  $\text{CO}_2$ , contengono quantità residue di CO (fino allo 0.5%) e di  $\text{CO}_2$  (circa 100-1000 ppm) a seconda del solvente di assorbimento utilizzato.

Mentre piccole concentrazioni di  $\text{CO}_2$  sono tollerabili per molti processi, il CO ha una sostanziale azione avvelenante per molti catalizzatori industriali e deve essere eliminato.

## Purificazione dell'idrogeno: eliminazione CO

Esistono 4 possibili vie per la rimozione della CO

### 1) Metanazione catalitica

Si basa sostanzialmente sull'inverso della reazione dello steam reforming: converto la CO in metano



Ma può avvenire anche la seguente reazione:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Entrambe le reazioni sono esotermiche ed è possibile tramite alcuni catalizzatori, far decorrere solo la prima. Dal punto di vista termodinamico l'equilibrio delle due reazioni è spostato verso la formazione del metano, grazie alla bassa concentrazione di metano, all'alta concentrazione di idrogeno, e dalla temperatura che è mantenuta sopra i 400°C. Bisogna evitare T troppo basse perché con catalizzatori a base di Ni, si possono formare  $\text{Ni}(\text{CO})_x$  che sono dannosi.

La reazione sviluppa poco calore, in quanto le concentrazioni sono ridotte, ma può comunque essere recuperato in uno scambiatore per preriscaldare i reagenti.

Il processo è molto efficace e riduce la concentrazione di CO; gli unici inconvenienti sono:

- Il consumo (seppur ridotto) di idrogeno
- La produzione di metano

### 2) Ossidazione selettiva catalitica

La reazione esotermica viene condotta a 50-90°C in un reattore a letto fisso:



Brucio la CO a formare  $\text{CO}_2$ ; non intacca l'idrogeno perché avviene a bassa temperatura, e quindi non viene favorito il consumo di idrogeno.

Il catalizzatore è costituito da metalli del gruppo del platino (che fanno reagire selettivamente la CO). Il problema sta nel fatto che non si riesce ad evitare che una parte dell'ossigeno iniettato come aria reagisca con l'idrogeno ( $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ).

Per minimizzare questo inconveniente, l'iniezione di aria viene frazionata lungo il reattore, in modo da mantenere a bassi livelli la concentrazione di ossigeno.

### 3) Pressure Swing Adsorption (PSA)

Il gas grezzo contenente idrogeno viene raffreddato a temperatura ambiente e l'acqua di conseguenza condensata e separata. Il gas viene quindi fatto passare attraverso un assorbitore costituito da un recipiente tipicamente contenente setacci molecolari (es. zeoliti di tipo silico-alluminati). All'uscita del recipiente si avrà idrogeno praticamente puro, ovviamente fino al momento in cui i setacci molecolari raggiungono la saturazione. Questi poi vengono rigenerati tramite depressurizzazione (rigenerazione fisica).

Ho due reattori in parallelo; quando in uno i setacci sono saturi, mando l'alimentazione all'altro reattore (che è identico), faccio la rigenerazione al primo reattore, e intanto il processo non viene fermato perché sta procedendo nel secondo reattore. Mentre in un reattore avviene il processo, nell'altro si sta facendo la rigenerazione del catalizzatore (che è un letto fisso e non mobile).

#### 4) Lavaggio con azoto liquido

Richiede la disponibilità di N<sub>2</sub> liquido, ovvero di un impianto frazionamento aria. L'idrogeno che viene alimentato allo stadio di lavaggio con azoto liquido contiene metano residuo non reagito, CO non convertito, ma anche tracce di ossigeno e di Ar.

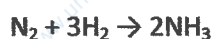
-CO, Ar, O<sub>2</sub>, e CH<sub>4</sub> hanno una T di ebollizione superiore a quella di N<sub>2</sub> e vengono rimossi per lavaggio con azoto liquido.

-Occorre preventivamente depurare la corrente da CO<sub>2</sub> ed H<sub>2</sub>O, che solidificherebbero in colonna.

Alla fine ho una miscela che è praticamente idrogeno puro. Questa miscela è ottimale per fare l'ammoniaca.

#### SINTESI AMMONIACA

L'ammoniaca è prodotta, nel processo Haber-Bosch, secondo la reazione:



$\Delta H < 0$ , quindi la reazione è **esotermica** (cede calore).

$\Delta G = 0$  a  $T = 200^\circ\text{C}$

Bisogna lavorare sotto i 200°C; essendo la reazione esotermica, questa vuole cedere calore. Se io lavoro ad alte temperature quindi la sfavorisco.

-La reazione è **favorita dalle basse temperature**

-La reazione è **favorita ad alte pressioni** (avviene con diminuzione del numero di moli)

La cinetica di reazione è particolarmente lenta (è caratteristica di questa reazione) e velocità di interesse industriale si realizzano solo in presenza di catalizzatori e a temperature prossime ai 400°C. Si deve operare in queste condizioni per avere una velocità di reazione decente.

Sfavorisco la reazione dal punto di vista della temperatura, per avere una velocità di reazione accettabile. Almeno però lavoro ad alte pressioni, in modo da favorire almeno un po' la reazione. Infatti si lavora tra i 150-250 bar.

Lavorando a T ambiente è vero che potrei ottenere il 100% di conversione dell'ammoniaca (perché lavoro a basse T), però magari ci metto una settimana, e questo non va bene (ritmo troppo lento per la produzione industriale).

Sto quindi sacrificando le condizioni ottimali di temperatura → la reazione dovrà per forza essere catalizzata.

Dal momento che nelle condizioni di T e P adottate industrialmente **la conversione non è completa** (la conversione è bassa, anche col catalizzatore), è necessario separare l'ammoniaca e riciclare i reagenti non convertiti. La soluzione è il **ricircolo**.

Occorre limitare la percentuale di inerti presenti nel gas di alimentazione e prevedere uno spurgo periodico affinché gli inerti non si accumulino all'interno del ciclo di sintesi.

**Catalizzatori:** ricordano un po' quelli per la sintesi del syngas; sono ossidi di ferro.

Il ferro rappresenta il componente attivo, ottenuto a partire dalla magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La magnetite è il precursore, viene ridotta dall'idrogeno e si riduce a ferro metallico, che è il sito attivo della catalisi dell'ammoniaca.

Al catalizzatore vengono aggiunti dei **promotori**, cioè delle tracce di altri metalli, per migliorare le proprietà catalitiche. Di solito sono ossidi di alluminio, di potassio e di calcio.

Calcio e potassio, promotori strutturali, aiutano ad evitare che, quando il ferro viene ridotto, questo si aggrega a formare cluster di grosse dimensioni: sfavoriscono la sinterizzazione del ferro. L'ossido di alluminio invece è un promotore elettronico, e promuove l'attività del ferro.

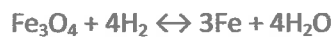
Forma e dimensioni dei granuli del catalizzatore influenzano le prestazioni catalitiche e la perdita di carico nel reattore.

-Granuli con diametro delle particelle maggiore, diminuiscono la produzione dell'ammoniaca (area superficiale minore)

-Aumentando le dimensioni diminuiscono le perdite di carico nel letto catalitico, perché aumenta il grado di vuoto del letto.

→ Bisogna trovare un compromesso, scegliere un ottimo tra dimensioni e perdite di carico.

È vero che il catalizzatore è il ferro, ma si preferisce mettere nel catalizzatore l'ematite (monossido di ferro) perché l'ambiente estremamente riducente fa sì che l'ossido di ferro si riduca. Infatti nel reattore avviene questa reazione:



La corrente di idrogeno reagisce col precursore, a dare i siti attivi (ferro) e acqua (il ferro metallico è troppo reattivo per averlo a disposizione puro, per questo si usano degli ossidi, come la magnetite).

Si lavora in eccesso di idrogeno, perché una parte di questo viene "usata" dal precursore.

### Veleni del catalizzatore

L'esposizione continua a sostanze contenenti ossigeno e ad alta temperatura comporta disattivazione irreversibile per sinterizzazione dei cristalli di Fe.

I gas di sintesi devono essere **preventivamente purificati** in modo efficiente.

Uno dei principali veleni del catalizzatore è ancora una volta il *Monossido di carbonio*.

Il CO viene rimosso durante il ciclo di purificazione dei gas di sintesi tramite:

- Metanazione catalitica
- Pressure Swing Adsorption (PSA)
- Ossidazione parziale catalitica
- Lavaggio con azoto liquido

Anche l'*acqua* può provocare la disattivazione del catalizzatore. Questa viene diminuita ai valori richiesti attraverso la condensazione nei vari stadi di raffreddamento.

L'attività catalitica può essere deteriorata anche da *composti solforati* come H<sub>2</sub>S e COS e mercaptani (si effettua quindi la desolforazione a monte del processo di SR).

Anche i *composti clorurati* sono nocivi per il catalizzatore.

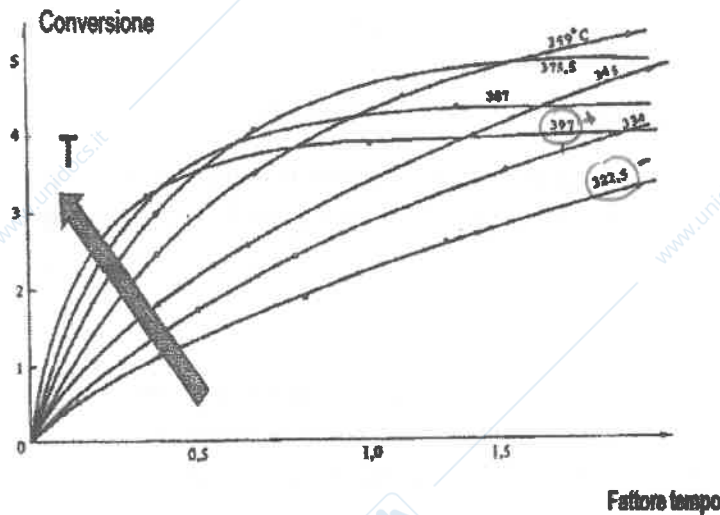
### Reattore

Il reattore non è come quello visto per la produzione dei gas di sintesi, cioè una serie di tubi scaldati da fiamme dal fianco o dall'alto in cui avviene la reazione.

Non ci sono fiamme, perché la reazione è esotermica: una volta partita la reazione, posso sfruttare il calore che genera per scaldare i reagenti.

La scelta del tipo di reattore dipende dalle caratteristiche della reazione che presenta due fattori contrastanti:

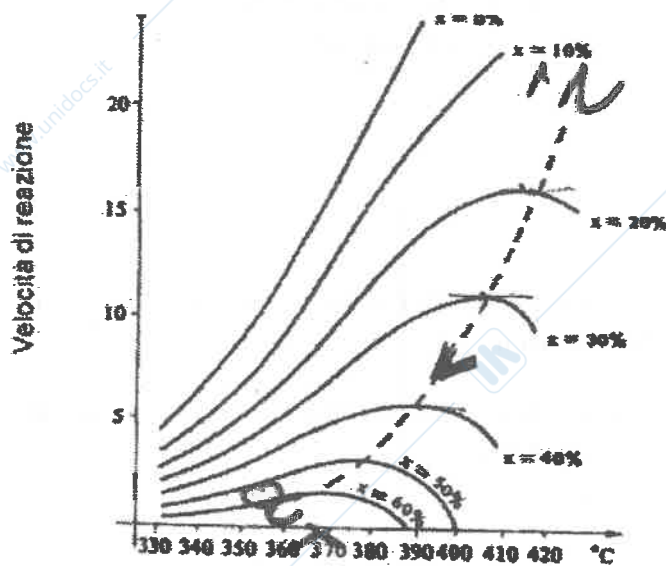
- All'aumentare della temperatura, la velocità di reazione aumenta (aumentano gli urti efficaci tra le molecole, le molecole hanno quindi più energia, più energia quindi velocità maggiore)
- La resa all'equilibrio diminuisce (perché la nostra reazione cede calore, e se alzo la temperatura non la favorisco, e i prodotti tendono a tornare reagenti).



**Grafico:** La conversione ha dei picchi all'inizio al crescere della temperatura, però va all'equilibrio in tempi molto più brevi, per cui i prodotti tornano reagenti. Le curve sono molto inclinate all'inizio = velocità di reazione elevata; la parte orizzontale è quando la reazione raggiunge lo stato stazionario, cioè l'equilibrio.

- La velocità di reazione, a bassi tempi di contatto, aumenta con la T
- La conversione asintotica a tempi di contatto molto elevati, corrisponde a quella dell'equilibrio termodinamico e pertanto diminuisce con la temperatura.

Quindi nel reattore si vuole andare a lavorare in condizioni in cui si, la velocità è elevata, ma c'è anche un'alta resa (alta conversione dei reagenti).

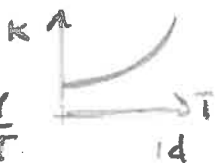


**Grafico:** Curve che mi rappresentano la conversione (% di conversione dei reagenti in prodotti) in funzione della temperatura (asse x) e della velocità di reazione (asse y). Si vede che le conversioni più elevate (x=60%) si hanno con basse velocità, perché basse velocità vuol dire che sto lavorando a bassa temperatura (notare che per x=60% la T massima è 390°C). Ho una conversione alta, ma la reazione è lenta. Non va bene. Il compromesso ideale sarebbe trovare una curva per cui ho sia velocità elevate, che una conversione buona.

La linea tratteggiata passa nei massimi delle varie curve di conversione. Questi punti mi rappresentano la massima velocità di reazione per ogni curva di conversione. Quello che voglio simulare nel reattore è questa curva (quella tratteggiata). Questa curva non è una isoterma.

alta T, alta vel. di conversione:

→ Arrhenius  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  →  $\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$



La curva tratteggiata si legge "a scendere", cioè dall'alto verso il basso (vedi IN e OUT disegnati sul grafico). Io parto ad alte temperature (e quindi a velocità elevate), ma a basse rese; mano a mano che avviene la reazione, abbasso la temperatura, ma aumento la resa di conversione. Si costruisce un unico reattore diviso in sezioni. Io nel reattore cerco di simulare la curva tratteggiata.

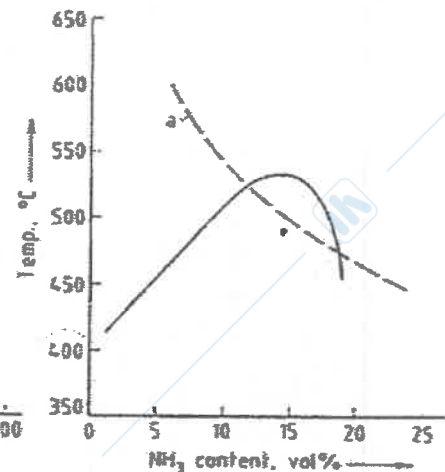
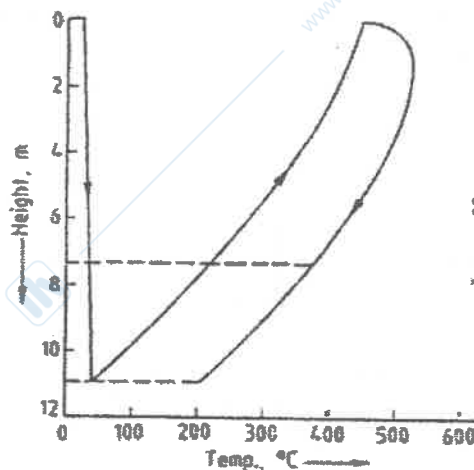
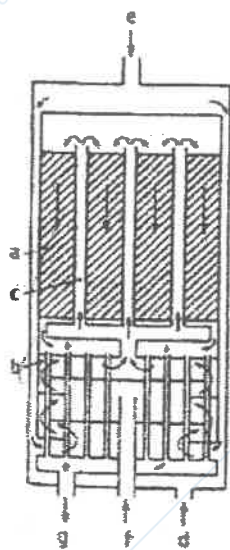
I reattori più idonei alla condotta di tale reazione dovranno quindi assicurare un adeguato raffreddamento della miscela reagente al progredire della reazione.

I reattori sono di due tipologie:

- Raffreddati indirettamente mediante scambiatori di calore
- Raffreddati direttamente mediante immissione di gas reagenti freddi (quench converters).

### Reattori raffreddati indirettamente (1)

Gas freschi e gas reagiti scambiano calore fluendo in controcorrente.

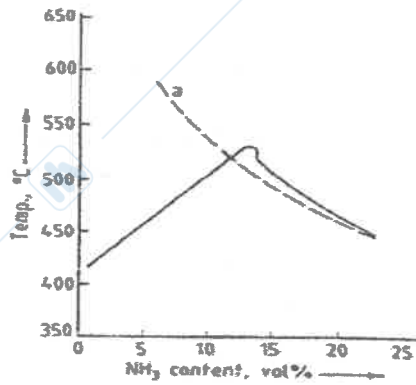
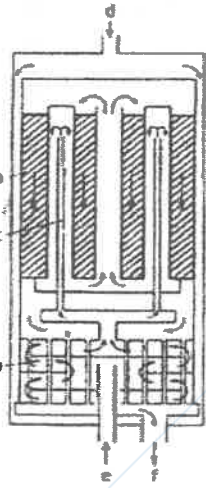


I gas (reagenti) entrano da sotto e passano in uno scambiatore di calore così da essere scaldati (fino a 200-250°C). Il calore arriva dai prodotti che hanno appena reagito. I reagenti riscaldati salgono, stando esternamente ai blocchi catalitici, arrivano in alto, e sgorgano nei tubi che contengono il catalizzatore. Reagiscono, si scaldano ulteriormente perché la reazione è esotermica, e intanto scendono verso il basso, e finiscono nei tubicini dello scambiatore di calore, per scaldare i reagenti. Una parte dei gas reagenti viene immessa dall'alto del reattore e circola all'esterno dello stesso come isolante. Questa frazione arriva in fondo e si unisce all'altra frazione di gas reagenti e va allo scambiatore di calore, sale, reagisce ecc...

Nel grafico: la curva tratteggiata è la condizione ideale a cui vorrei operare (come la curva tratteggiata di prima), quella non tratteggiata rappresenta il comportamento reale. Questa curva tratteggiata idealmente dovrebbe intersecare il massimo; in realtà con questa configurazione, non riesce ad intersecare il massimo. Questa configurazione consente al massimo la resa che si vede nel grafico (12% circa ad alta T, e 18% circa a bassa T) → Ho una conversione massima del 20% circa.

### Reattore raffreddato indirettamente (2)

Il reattore è simile al precedente. L'utilizzo di particolari tubi a baionetta ha consentito di realizzare reattori in cui il raffreddamento dei gas nel letto catalitico avviene in equi-corrente rispetto ai gas freddi, garantendo un controllo di temperatura più efficace del caso precedente.

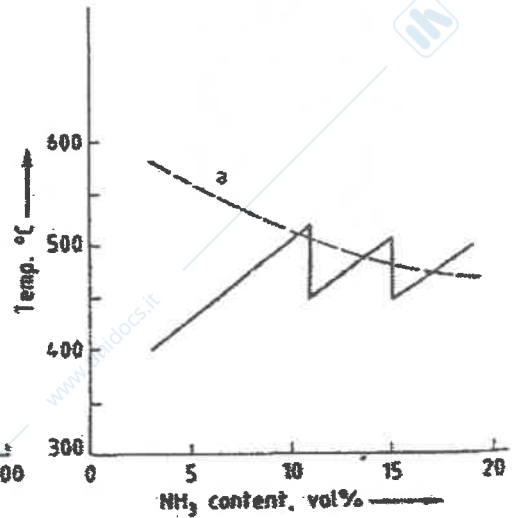
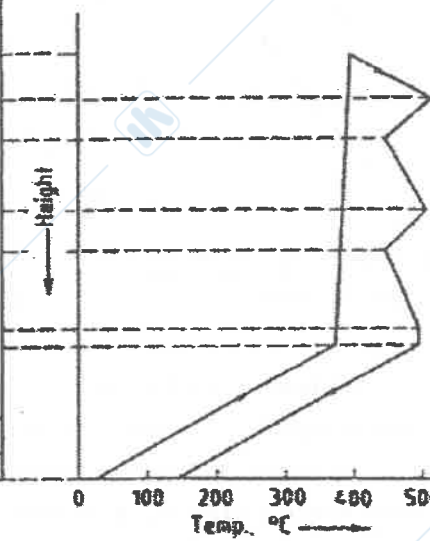
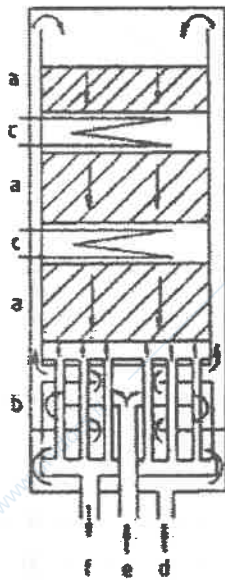


Prima, il gas che risaliva, saliva in maniera caotica, e riscendeva in maniera altrettanto caotica, qui invece il fluido viene guidato in maniera più controllata.

La curva tratteggiata è quella di prima, ma l'altra cambia. Ho una conversione migliore, grazie ad una gestione energetica migliore.

### Reattori raffreddati indirettamente (3)

In tempi più recenti la maggioranza dei convertitori catalitici a raffreddamento indiretto è del tipo a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi.



Questi reattori vogliono davvero simulare la curva tratteggiata, per cui c'è davvero un raffreddamento marcato tra uno stadio e l'altro. Il reattore è fatto a sezioni di riempimento.

I letti catalitici sono inframezzati da sezioni equipaggiate da serpentine di scambio termico destinate a raffreddare i gas in uscita dal letto sovrastante.

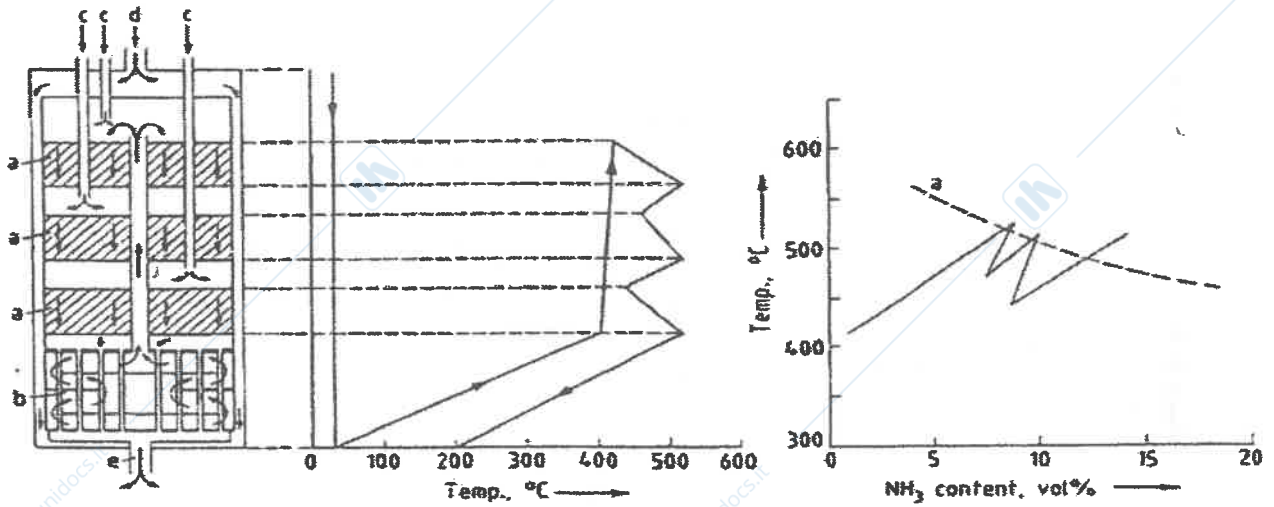
Questa è la configurazione ottimale, infatti la curva tratteggiata (ideale) tocca i massimi di conversione che avvengono nel processo.

Nel disegno si vedono tre letti, che non hanno tutti la stessa altezza, i tre letti col catalizzatore non sono uguali, ma sono via via che si scende sempre più grandi. Questo perché in basso la temperatura è più bassa che in alto e per far avvenire la stessa reazione serve più tempo e quindi molto più catalizzatore. La conversione si aggira sempre intorno al 20%, ma scendendo, aumenta la velocità di reazione (perché si abbassa la T).

*La aumenta la resa, ma diminuisce la velocità.*

*non diminuisce? diminuisce, quindi serve maggiore tempo di contatto e quindi la sezione di più grande*

### Reattori raffreddati direttamente (quench reactors)



Il gas di reazione è raffreddato per immissione di gas fresco freddo (c) tra gli strati adiabatici (a) del letto catalitico.

I vantaggi di questa configurazione sono:

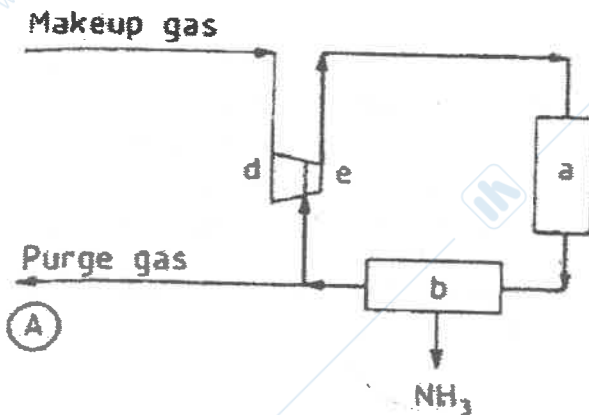
- Semplicità meccanica
- Buon controllo della temperatura
- Si risparmia lo spazio occupato dagli scambiatori di calore.

Dal momento che nelle condizioni di T e P adottate industrialmente la conversione non è completa (è bassa e si aggira attorno al 20%) è necessario separare l'ammoniaca e riciclare i reagenti non convertiti. Occorre limitare la percentuale di inerti presenti nel gas di alimentazione e prevedere uno spurgo periodico affinché gli inerti non si accumulino all'interno del ciclo di sintesi.

### Loop di sintesi

Esistono quattro configurazioni principali per il ricircolo dei reagenti non convertiti :

A) Prima c'è il reattore e poi il separatore.

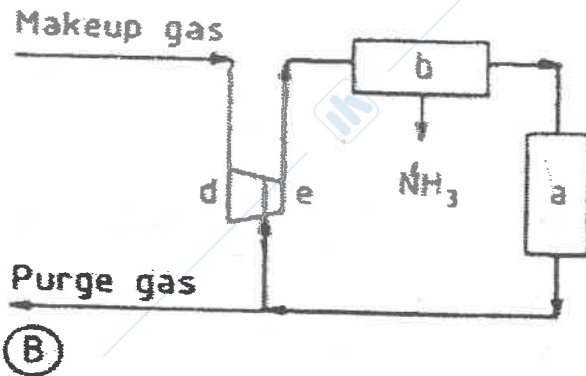


Makeup gas = miscela di gas reagente.

Comprimo perché, anche se il syngas è già compresso, io voglio lavorare a pressioni ancora più elevate (circa 250 bar).  
Comprimo il syngas; lo invio al reattore; nel reattore avviene una conversione del 20%; mando il tutto al separatore; separo l'ammoniaca che si è prodotta e intanto faccio anche uno spurgo per rimuovere gli inerti. Il resto lo rimando al compressore e ricomincia il giro.

Come faccio a separare l'ammoniaca nel separatore? La raffreddo → l'ammoniaca diventa liquida e riesco a separarla dal restante gas.

B) Tutti i gas in uscita dal reattore vengono mandati al compressore; prima c'è il separatore, e poi c'è il reattore.

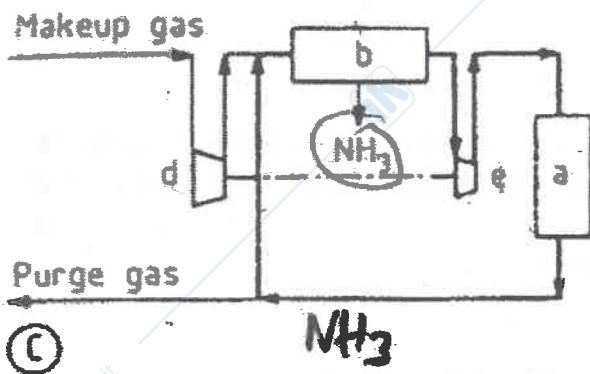


Il gas di makeup viene mescolato con i gas riciclati e alimentato al separatore dell'ammoniaca prima del reattore catalitico.

Questa struttura di loop sfrutta le proprietà dell'ammoniaca di agire da solvente per impurezze eventualmente presenti che vengono assorbite completamente nell'ammoniaca condensante.

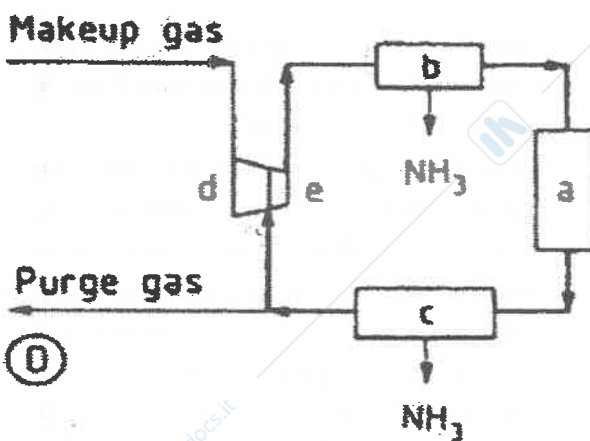
C) Minimizzo il lavoro di compressione, usando due compressori.

Il lavoro di compressione può essere minimizzato effettuando la compressione del gas di riciclo dopo aver condensato e separato l'ammoniaca.



Ci sono due compressori: il primo comprime solamente il gas puro che deriva dall'impianto del syngas, nel secondo comprimo la miscela di syngas e  $\text{N}_2$ , e quello che viene ricircolato (che contiene tracce di ammoniaca). In questo caso quello che passa in "e" è scarso di ammoniaca, perché è stata prima separata; nel caso B, quello che passava nel compressore "e" era ricco di ammoniaca perché ci arrivava direttamente dal reattore.

D) Condensazione dell'ammoniaca in due stadi.



Nel primo stadio (c), viene condensata gran parte dell'ammoniaca utilizzando acqua come fluido refrigerante; nel secondo stadio (b), si completa la condensazione dell'ammoniaca residua utilizzando ammoniaca condensata come refrigerante.

Comprimo un gas che non ha ammoniaca, perché è solo il gas di linea.

Una volta che esce, l'ammoniaca viene stoccata come soluzione acquosa. Principalmente viene impiegata per la produzione di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ).