

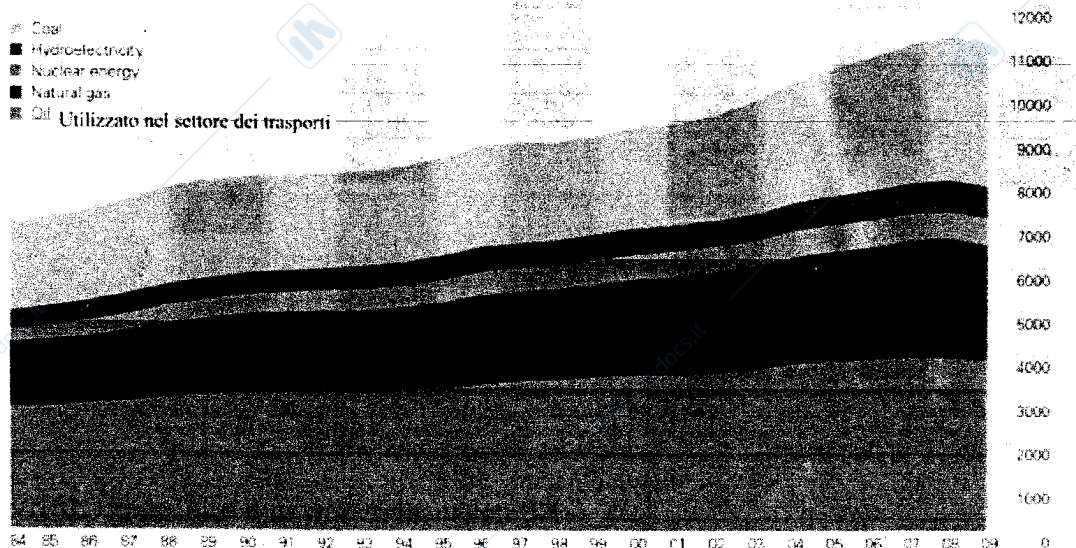
ASPETTI GENERALI DELLA RAFFINAZIONE

SITUAZIONE ENERGETICA MONDIALE

World consumption

Million tonnes of equivalent

- Coal
- Hydroelectricity
- Nuclear energy
- Natural gas
- Oil Utilizzato nel settore dei trasporti



World primary energy consumption fell by 1.1% in 2009, the first decline since 1962. Consumption was weaker than average in all regions. While oil remains the leading fuel (accounting for 34.8% of global primary energy consumption), it continues to lose market share. Coal's share of global energy consumption was the highest since 1970.

Consumi 2007

Petrolio: 3911 MTOE
 Gas Naturale: 2558 MTOE
 Carbone: 3042 MTOE

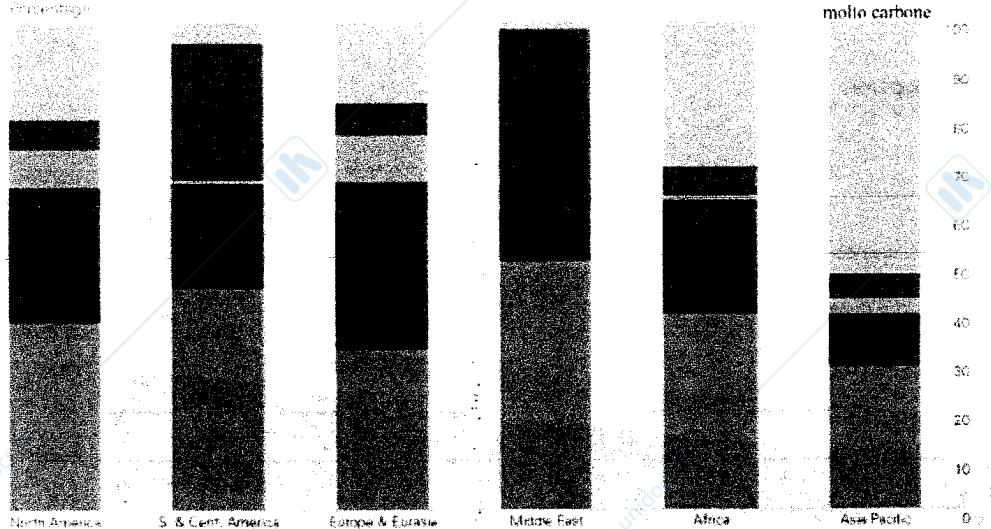
BP statistical review of world energy 2008

I combustibili fossili sono i più utilizzati per la produzione di energia.

Ultimamente si sta innescando una tendenza a favore del gas naturale, legata all'utilizzo di giacimenti che prima non venivano utilizzati: lo shale gas (gas di scisto), che si tratta di gas intrappolato in rocce argillose. In passato l'estrazione non era economica, perchè diversamente dai giacimenti in cui è presente sia gas che petrolio che hanno una porosità tale da garantire la spontanea fuoriuscita degli HC, per estrarre lo shale gas è necessario modificare la struttura della roccia, utilizzando il fracking (fratturazione idraulica): bisogna rompere le rocce in cui sono intrappolati gli HC. Nel caso di petrolio, si parla di sabbie bituminose. Negli USA è iniziato uno sfruttamento intensivo di tali risorse, che ha modificato in modo importante il mix energetico mondiale.

Il petrolio continua ad avere fattori di utilizzo molto importanti, perchè è l'unico idrocarburo ad essere utilizzato nel settore dei trasporti, mentre oggi non è più utilizzato per la produzione di energia elettrica, dove si utilizza gas naturale e carbone. La ragione di questo monopolio è semplice: i veicoli devono immagazzinare l'energia necessaria per il loro funzionamento. Pertanto il combustibile deve avere un elevato potere calorifico e deve soprattutto possedere determinate caratteristiche di densità e manipolabilità. Queste caratteristiche le ha solo un combustibile liquido come i derivati del petrolio (gasolio e benzina). Il carbone non sarebbe infatti utilizzabile a causa della difficoltosa manipolabilità, mentre il gas presenta problemi di densità, troppo ridotta. Si è comunque verificato un aumento della diffusione dei veicoli a metano.

Regional consumption pattern 2009



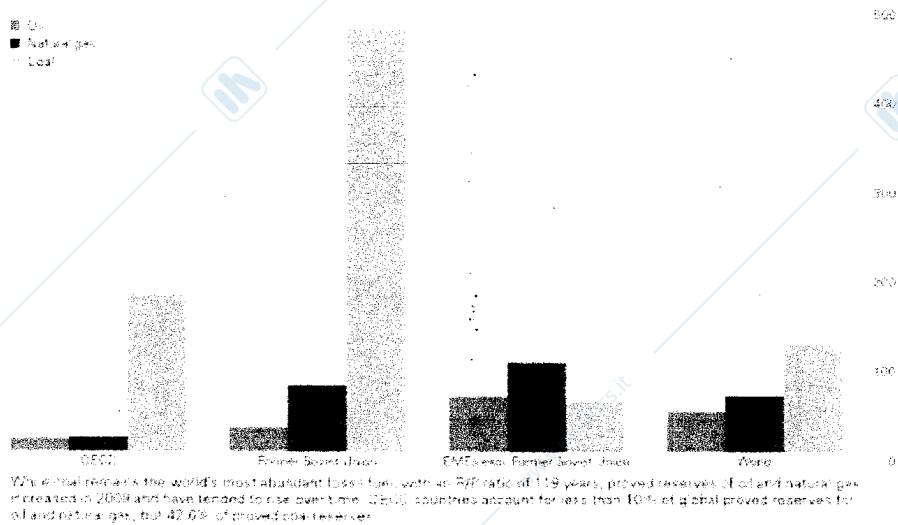
Oil remains the world's dominant fuel, although it has lost market share over the past decade – globally and in every region. Natural gas has the leading market share in Europe and Eurasia, while coal is the dominant fuel in Asia Pacific. Regionally, oil and natural gas have the highest market shares in the Middle East; coal in Asia Pacific; and nuclear and hydro in Europe and Eurasia.

BP statistical review of world energy 2010

Nel medio-oriente non si utilizza carbone, perchè hanno la gran parte delle risorse di HC (gas naturale e petrolio). All'opposto la situazione dell'Asia-Pacifico (Cina e India), dove il carbone è il combustibile più utilizzato perchè disponibile in loco. In tal caso la richiesta di energia è venuta prima della richiesta di mobilità. Esistono comunque importanti problemi legati all'impatto ambientale utilizzando il carbone.

Combustibili fossili: riserve provate/consumi

Fossil fuel reserves-to-production (R/P) ratios at end 2009



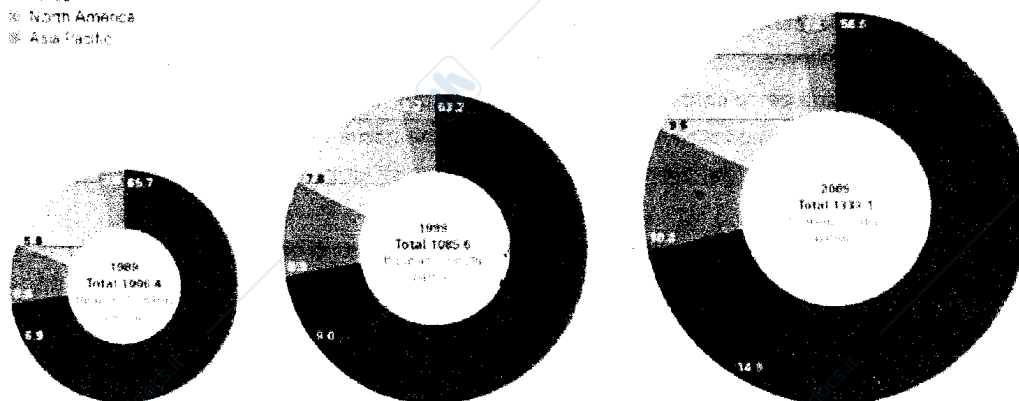
BP statistical review of world energy 2010

Il rapporto tra consumi e riserve fornisce gli anni rimanenti per l'utilizzo di una data fonte non rinnovabile. È da 60 anni che il petrolio presenta una decina di anni di utilizzo. La ragione di questa stabilità degli anni rimanenti è soprattutto il migliore sfruttamento dei giacimenti esistenti, anche a fronte di consumi sempre crescenti. Sicuramente la situazione rimarrà stabile ancora per qualche decina di anni. Evoluzione dinamica delle riserve provate. A dispetto dei fattori di consumi che dovrebbe ridurre il rapporto consumi/riserve provate (ovvero quelle economicamente sfruttabili), queste ultime sono cresciute del 30% dagli anni 90.

Petrolio: evoluzione riserve provate

Distribution of proved reserves in 1989, 1999 and 2009

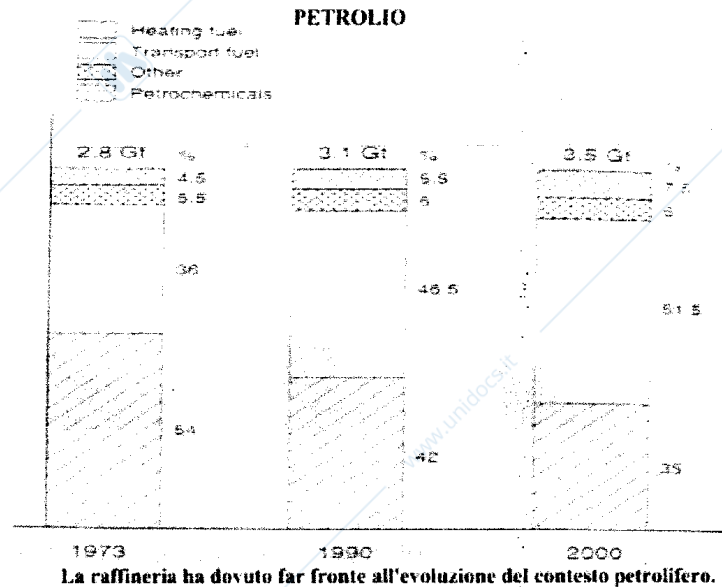
- Middle East
- S. & Cent. America
- Europe & Eurasia
- Africa
- North America
- Asia Pacific



BP statistical review of world energy 2010

RAFFINERIA

Evoluzione prodotti raffineria



Ragioni ambientali: limiti sulle emissioni

Ragioni economiche: carbone (basso costo), gas naturale (elevata efficienza)

A differenza di carbone e gas naturale, il petrolio necessita di una serie di operazioni chimico-fisiche per renderlo sfruttabile. Il complesso delle lavorazioni eseguite sul greggio per ottenere la gamma di prodotti desiderati viene definito, genericamente, raffinazione del greggio; le raffinerie sono di conseguenza gli stabilimenti industriali dove si svolgono queste lavorazioni. Nella accezione originaria il termine era più rispondente al significato di procedimento atto a depurare una materia prima (o prodotto grezzo), per renderla più idonea all'utilizzo. In passato, infatti, dal petrolio si otteneva, per distillazione ed eventuale trattamento chimico, un solo prodotto: il petrolio illuminante (cherosene). Queste operazioni, di impegno tecnologico modesto, costituivano appunto la raffinazione. Successivamente il termine raffinazione è stato usato per definire l'insieme delle attività tecnologiche sempre più complesse svolte per ottenere dagli oli grezzi minerali una serie di prodotti intermedi e di prodotti commerciali. Per la maggior parte degli usi pratici non sono richiesti composti puri, ma miscele aventi definite caratteristiche merceologiche. In altre parole, le caratteristiche di questi prodotti vengono definite più dall'idoneità all'impiego pratico che dalla composizione chimica. Ciò conferisce all'industria della raffinazione un certo margine di elasticità, non permesso a chi, come l'industria petrolchimica, produce composti puri di formula definita.

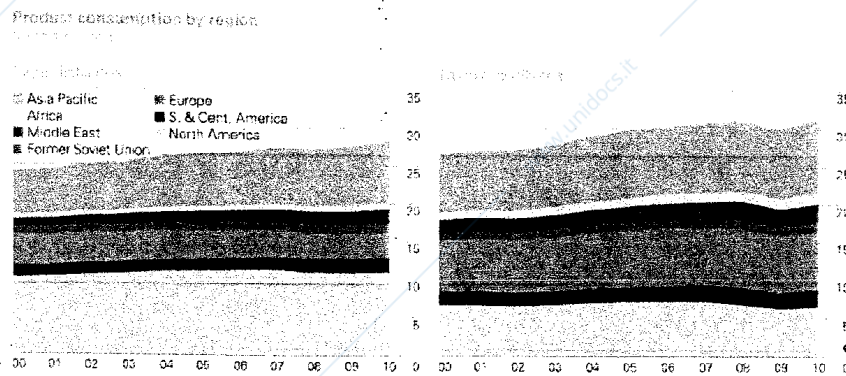
Se dal punto di vista dell'uso del consumo totale di petrolio la situazione non è cambiata radicalmente, molto di più è cambiato in termini dei prodotti derivati dal petrolio che utilizziamo. I prodotti della raffinazione del petrolio sono distinguibili in 4 categorie:

- **Heating fuel.** Combustibili utilizzati per il riscaldamento e per la produzione di energia elettrica. Esempi: gasoli, oli combustibili, GPL.
- **Transport fuel.** Combustibili utilizzati per l'autotrazione. Esempi: benzine, diesel, cherosene, GPL.
- **Petrochemicals.** Quella dei derivati petrolchimici è una categoria marginale. Questi prodotti non hanno un impiego energetico e sono gli intermedi con cui si fanno le materie plastiche, sono le basi per l'industria petrolchimica. Ad esempio si produce il polipropilene, che è un polimero derivato per aggregazione di più molecole del propilene.

- **Altri.** La categoria altri comprende gli oli lubrificanti, le cere (grassi minerali), asfalti per le strade, bitumi, solventi, zolfo, paraffine.

I grossi cambiamenti sono avvenuti nelle prime 2 categorie considerate. Fino agli anni 70, una quota importante del petrolio si usava per la produzione di energia elettrica e per riscaldamento (heating fuel). Una frazione minore invece veniva utilizzata nel settore dei trasporti. Nel corso degli ultimi decenni, è continuamente cresciuta la produzione dei combustibili per il trasporto e a subito un trend decrescente l'utilizzo di olio combustibile per la produzione di energia elettrica. Quest'ultimo aspetto è dovuto alla concorrenza del carbone e del gas naturale nella produzione di energia (il carbone è più economico, il gas naturale è più efficiente e pulito). La raffineria ha dovuto far fronte alla variazione della domanda dei prodotti, modificando la propria configurazione.

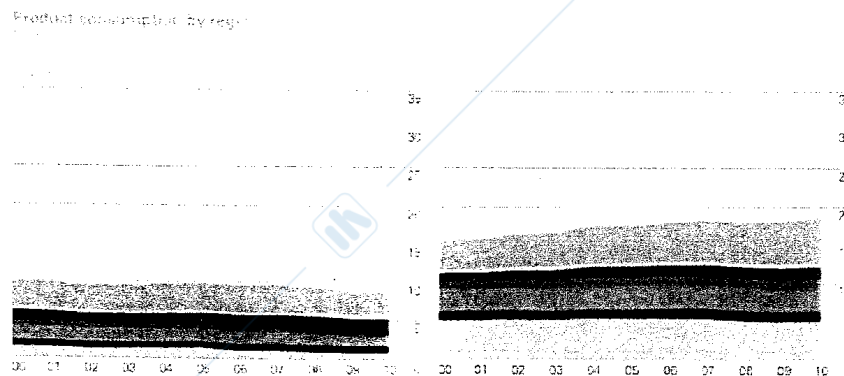
Distillati medi e leggeri (combustibili per trasporto)



BP statistical review of world energy 2011

I distillati medi e leggeri sono 2 derivati del petrolio che definiscono i trasport fuel. Trend a crescere ben evidente.

Olio combustibile ed altri (petrochemicals, lubricants..)



BP statistical review of world energy 2011

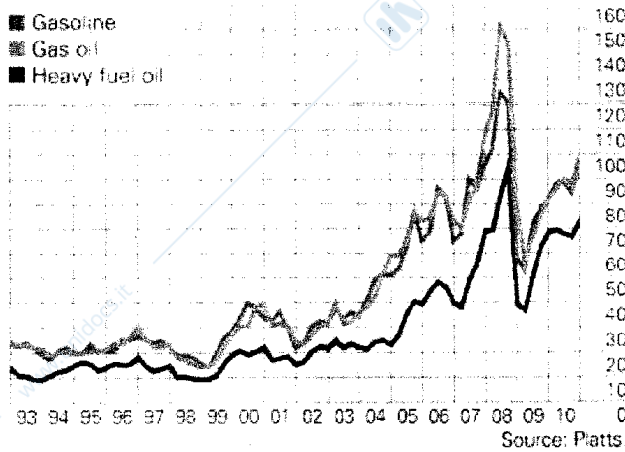
Trend decrescente del fuel oil, utilizzato per riscaldamento o in modo residuale per la produzione di energia.

Costi di vendita: benzina, gasolio ed olio combustibile

Rotterdam product prices

US Gulf Coast product prices

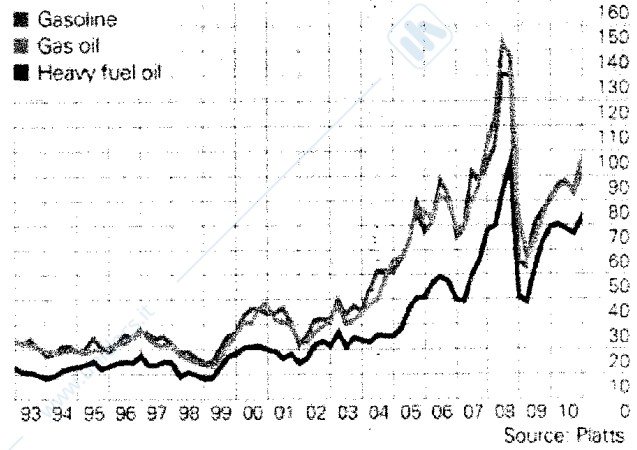
- Gasoline
- Gas oil
- Heavy fuel oil



US Gulf Coast product prices

US Gulf Coast product prices

- Gasoline
- Gas oil
- Heavy fuel oil



BP statistical review of world energy 2011

Drivers economici. Picco negativo immediatamente precedente alla crisi finanziaria del 2008 (discesa del prezzo del petrolio). L'olio combustibile è il più economico. Trend simili per tutti, determinati dal prezzo del barile del petrolio.

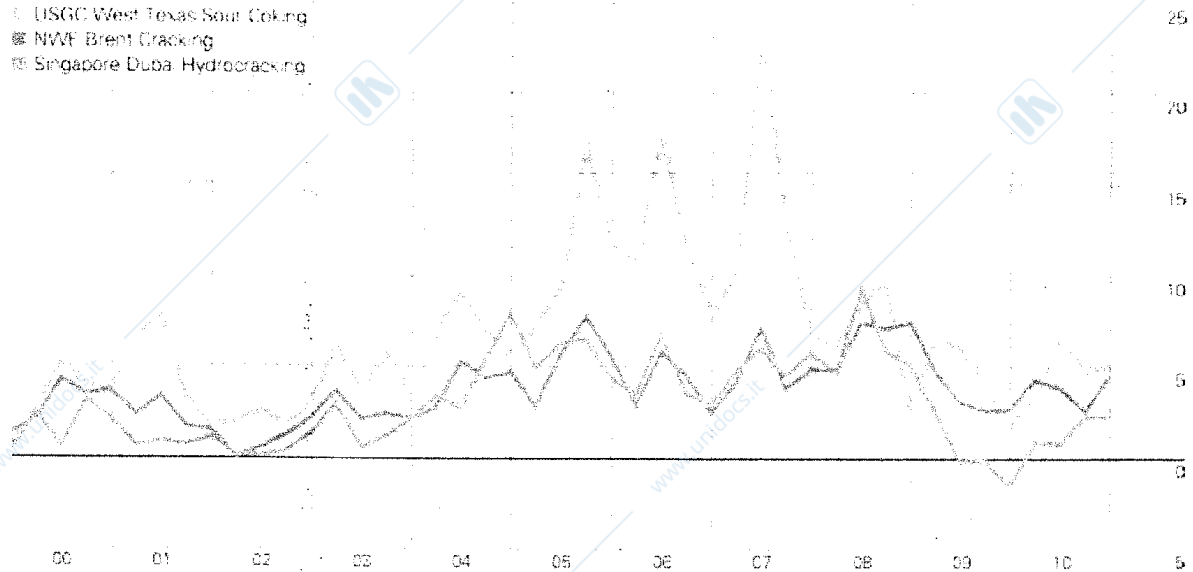
Margini di profitto

Regional refining margins

(US\$ per barile)

- USGC West Texas Sour Coking
- NWE Brent Cracking
- ⊞ Singapore Dubai Hydrocracking

3 mercati: mercato americano, europeo e asiatico.



Note: The refining margins presented are benchmark margins for three major global refining centres: US Gulf Coast (USGC), North West Europe (NWE – Rotterdam) and Singapore. In each case they are based on a single crude oil appropriate for that region and have optimized product yields based on a generic refinery configuration (cracking, hydrocracking or coking), again appropriate for that region. The margins are on a semi-variable basis, i.e. the margin after all variable costs and fixed energy costs.

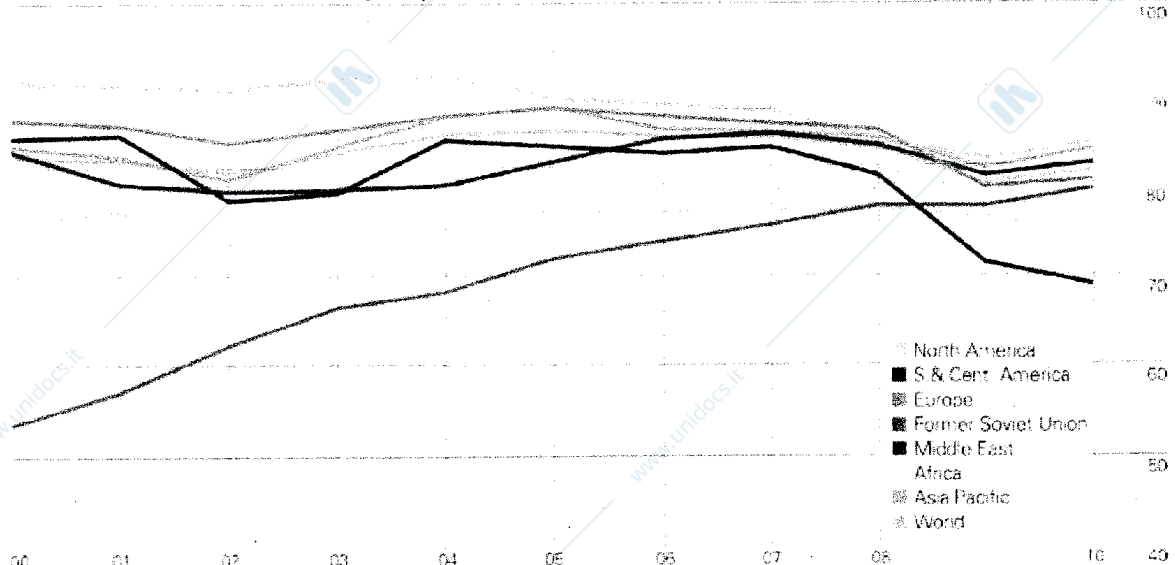
BP statistical review of world energy 2011

Margini di profitto: guadagno della raffineria per barile di petrolio raffinato. I valori medi si riferiscono uno al mercato americano, uno a quello europeo e l'ultimo a quello asiatico. Questi sono i benchmark. I margini di profitto sono in diminuzione per un problema strutturale di sovracapacità produttiva. Questa si è aguita per ragioni legate alla crisi economica.

Utilizzo della capacità di raffinazione

Refinery utilization

Problema di sovracapacità produttiva nel settore della raffinazione, accentuato dalla crisi economica.



Global crude runs grew by 1.8 million b/d in 2010, led by a 1 million b/d increase in China. For the first time, refinery throughputs in the non-OECD exceeded those of the OECD. Most of the 0.7 million b/d increase in global refining capacity last year was also in China. Installed capacity in the non-OECD is now 1.5 million b/d above that of the OECD. Global average refinery utilization improved to 81.5%, the first increase since 2005.

BP statistical review of world energy 2011

Utilizzo della capacità produttiva di raffinazione. La percentuale di utilizzo dell'impianto, rispetto alla capacità teorica, è in calo negli ultimi anni (80%). Si parla di chiudere una quota di raffinerie.

Capacità di raffinazione in Italia

ITALIA Capacità dei principali impianti delle raffinerie (1° Gennaio 2007-2010)
(milioni di tonnellate/anno)

RAFFINERIE	LOCALITÀ	CAPACITÀ EFFETTIVA (1)	DISTILLAZIONE ATMOSFERICA	PROCESSI TERMICI	PROCESSI CATALITICI	
					CRACKING	REFORMING
ALMA	Ravenna		0,4			
API	Falconara M. (AN)	3,9	3,9	3,08 (2)		0,86
ENI Div. Refining & Marketing	P. Marghera (VE)	4,2	4,55	1,25 (2)		3,30
ENI Div. Refining & Marketing	Sarnano (PV)	8,5	10,0	1,22 (3)	1,77	1,41
ENI Div. Refining & Marketing	Lugano	4,1	5,2		1,75 (4)	
ENI Div. Refining & Marketing	Taranto	5,5	6,5	2,00 (2)	1,21 (5)	0,92
ERG MED. Raff. (SAB impianti Nord (1))	Prato C. (SR)	8,0	8,4	2,47 (3)	1,84	0,09
ERG MED. Raff. (SAB impianti Sud (1))	Prato C. (SR)	11,4	12,0	2,60 (3)	3,32 (7)	1,66
ESSO	Augusta (SR)	6,6	9,17		0,07 (7)	1,09
IES	Mantova	2,6	2,6	1,20 (3)	0,96 (4)	0,33
IPOM	Busalla (GE)	1,75	1,89	0,50 (3)	0,43 (4)	
RAFFINERIA DI GELA	Gela (CL)	5,0	8,0	2,60 (8)	1,82	0,65
RAFF. DI BALAZZO	Milazzo (ME)	9,8	10,0		2,53	0,63
RAFFINERIA DI ROMA	Parsano (RM)	4,3	4,3	1,75 (3)	1,79 (4)	0,80
SARAS (Più grande)	Sarno (CA)	15,0	16,0	2,40 (3)	1,35 (5)	1,20
SARPOM	Treviso (TV)	8,75	9,0		4,40	1,20
TAMDE	Cremona	4,5	5,0	1,25 (3)	5,70 (4)	1,05
TOTALE AL 1 GENNAIO 2007		106,3	116,91	23,13	35,80	12,70
TOTALE AL 1 GENNAIO 2008		102,5	120,84	23,67	36,68	12,89
TOTALE AL 1 GENNAIO 2009		106,5	118,75	26,04	39,17	13,38
TOTALE AL 1 GENNAIO 2010		106,6	118,74	26,04	38,03	13,38

(1) Si intende la capacità definita "tecnico-bilanciata" supportata da impianti di lavorazione secondaria adeguati alla produzione di benzine e gasoli secondo specifica. L'introduzione di questo concetto di capacità, come il più realistico ai fini del calcolo dell'utilizzo degli impianti, è il risultato di una analisi puntuale delle situazioni di ogni singola raffineria.

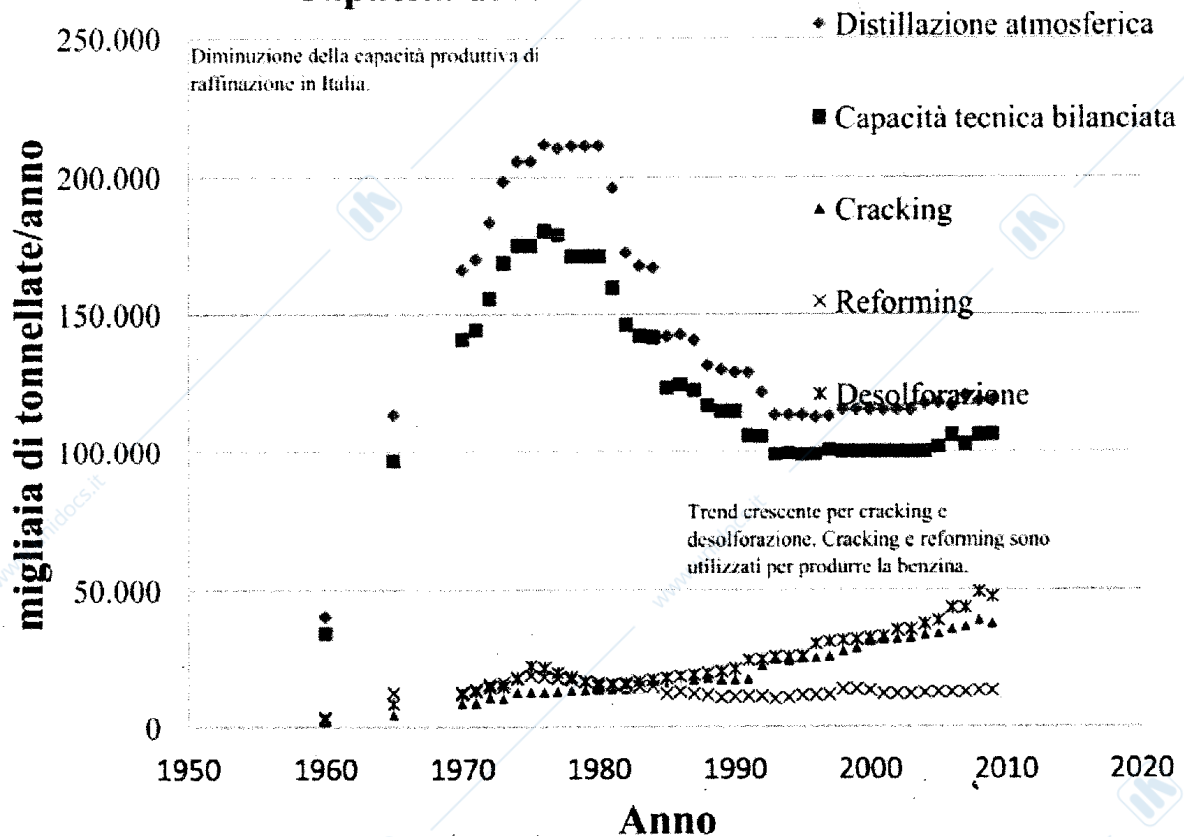
(2) Dal 1° gennaio 2008 le due raffinerie ERG MED. (IMPIANTI) SUD e NORD sono confluite in ERG Raffinerie Mediterranee. Dal 1° dicembre 2008 è stata costituita una nuova società denominata ISAB srl, posseduta per il 51% da ERG Raffinerie Mediterranee e per il 49% da LUKOIL.

(3) Visbreaking + Thermalcracking - (3) Visbreaking - (4) Hydrocracking gasolio - (5) Hydrocracking residua - (6) Thermalcracking - (7) Impianto di Gofiner/Med Hydrocracking - (8) Coking - (9) Impianto di Dewaxing gasolio pesante/Med Hydrocracking.

Fonte: Unione Petroliera

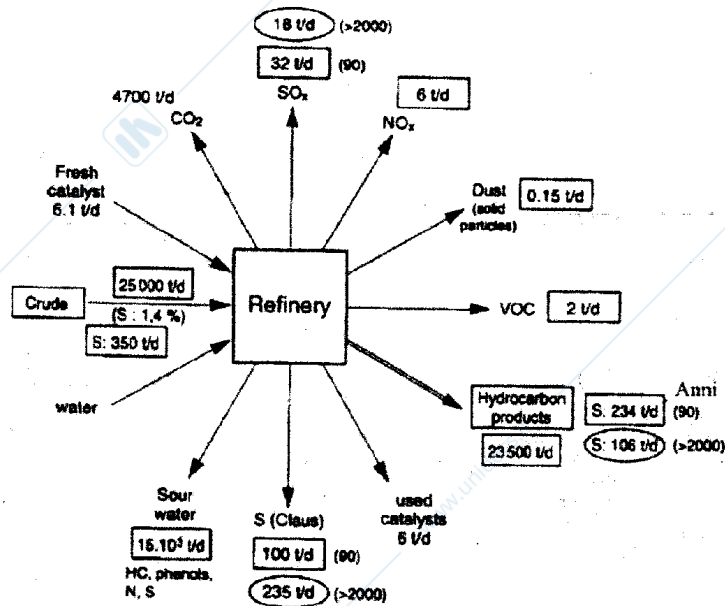
Le raffinerie "superstiti" italiane sono una dozzina. La SARAS è la più grande, fondata negli anni '60. Si è evoluta per la richiesta della variazione di qualità del prodotto.

Capacità di raffinazione in Italia



Seguendo la linea blu, è evidente il boom di capacità di raffinazione negli anni '70. Alla fine degli anni '70, è avvenuta la prima crisi energetica, dovuta principalmente alla concorrenza delle raffinerie situate nei paesi produttori di petrolio. La situazione si è poi stabilizzata negli anni '90. A fronte di dinamiche produttive stabili, i processi di raffinazione al loro interno non sono statici. La distillazione atmosferica è indice della capacità totale della raffineria, poiché essa è la prima operazione che subisce il petrolio ed è sempre presente. Le altre operazioni singole hanno avuto dinamiche diverse. Il reforming, usato per produrre la benzina, ha una dinamica negativa. Il cracking, processo alternativo, ha invece una dinamica positiva. Incremento della desolforazione per aumento delle specifiche dei carburanti.

Raffineria: bilancio materiale globale



Una raffineria di grandi dimensioni processa 25000 t/d di greggio (>12000 MW) contenenti circa 350 t/d di S, producendo: 23500 t/d di idrocarburi ($\eta=94\%$), 100(235) t/d di S; 1500 t/d di reflui liquidi, 4700 t/d di CO_2 (corrispondenti a 1500 t/d di idrocarburi (CH_2) bruciati), 26 t/d di emissioni gassose.

Vengono inoltre consumate circa 6 t/d di catalizzatore

Analizziamo la raffineria in termini di bilanci materiali globali.

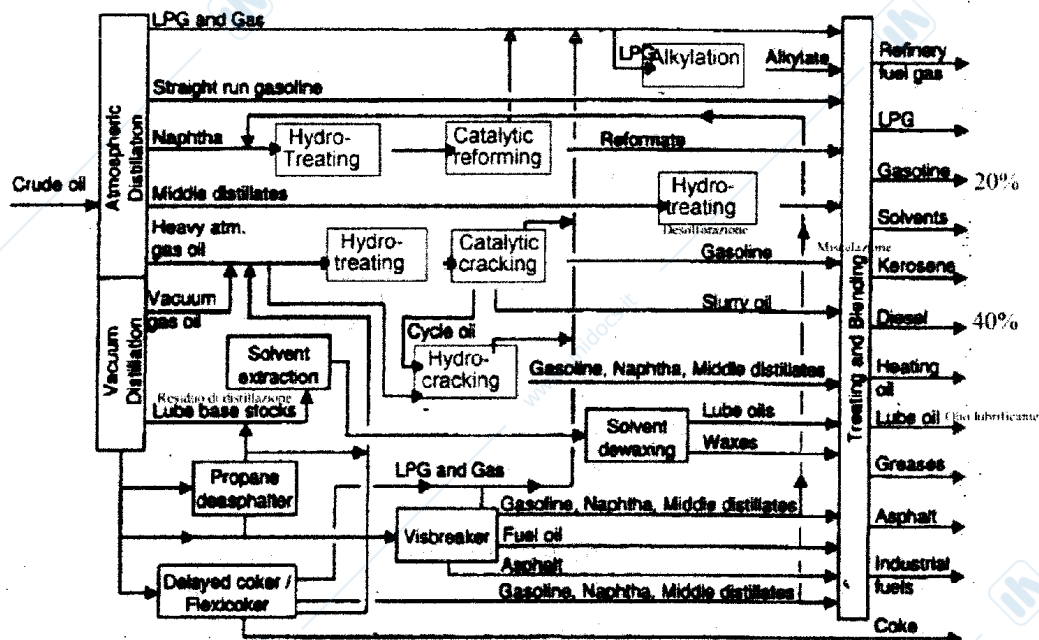
L'input, ovvero la capacità giornaliera di una grande raffineria, è pari a 25000 ton/day di greggio. Assumendo un tenore di zolfo pari all'1.4%, si ottengono 350 ton/day di zolfo in ingresso in questa corrente. In termini energetici, se si moltiplica la corrente di greggio in ingresso per il potere calorifico medio del petrolio e dei suoi derivati (42 MJ/kg), si ottiene una quantità di potenza termica pari a circa 12 GW.

Da questa portata, i materiali vendibili sono sotto la voce hydrocarbons products, ne escono in totale 23500 ton/day. L'efficienza di trasformazione è pertanto pari al 94%. Le 1500 ton/day mancanti (6% del totale) sono costituite dagli HC che si sono resi necessari per la produzione di energia. Per gestire le operazioni di trasformazioni c'è infatti bisogno di energia, che è ricavata bruciando una quota del greggio e dei suoi derivati che processano. La combustione che si realizza porta a una emissione di 4700 ton/day di CO_2 , in cui bisogna moltiplicare 1500 ton/day per il fattore moltiplicativo 44/14, che è il rapporto tra la massa molare del CO_2 e quella del CH_2 (componente principale del greggio). La potenza termica bruciata corrisponde a 720 MW, la taglia di una media centrale termoelettrica. Si hanno pertanto emissioni di NO_x (6 ton/day) e di SO_x (18 ton/day).

Lo zolfo inizialmente contenuto nel petrolio non è più tollerato nei combustibili. Questo eteroatomo (atomo che non è ne H ne C), tende ad accumularsi nei componenti più pesanti. Lo zolfo è particolarmente pericoloso perchè le marmitte catalitiche degli autoveicoli non sono in grado di rimuovere gli SO_x . Bisogna pertanto prevedere una rimozione dello zolfo dal greggio. Su un quantitativo in ingresso pari a 350 ton/day, se ne recuperano 235 ton/day tal come zolfo tal quale tramite il processo Claus. Rimane però un quantitativo di zolfo negli HC pari a 106 ton/day.

Vi sono inoltre emissioni di particolato pari a 0.15 ton/day. I VOC (Volatile Organic Compound) sono composti organici che evaporano accidentalmente (ad esempio il solvente in una colonna di assorbimento), la portata è pari a 2 ton/day. Un'altra freccia in uscita è l'acqua, pari a 15000 ton/day di reflui liquidi, alle quale bisogna prestare la dovuta attenzione. Un'ultima portata in ingresso rappresenta la portata di catalizzatore in ingresso e in uscita: ne entrano 6.1 e ne escono 6 ton/day (0.1 finiscono nel particolato solido).

Raffineria: schema di flusso



Operazioni fisiche: Distillazione, Estrazione con solvente, Propane deasphalting, Dewaxing, Miscelazione

Reattori termici: Visbreaking, Delayed Coking, Flexicoking, Thermal cracking

Reattori catalitici: Catalytic cracking, Catalytic reforming, Hydrotreating, Hydrocracking, Alkylation, Isomerization

Una raffineria è uno stabilimento complesso costituito da vari componenti. I vari processi possono essere suddivisi nelle seguenti tipologie:

- unità di separazione, che ottengono dal petrolio greggio le diverse frazioni (intermedi) destinate, in genere, a successive lavorazioni; tale separazione è ottenuta soprattutto tramite processi di distillazione e altri processi di tipo fisico;
- unità di conversione (cracking) delle frazioni pesanti in frazioni più leggere, al fine di aumentare la resa in determinati prodotti (per esempio, benzina);
- unità per migliorare la qualità di alcune frazioni (o 'tagli'), mediante azioni sulla composizione chimica dei loro costituenti;
- unità per la rimozione di componenti indesiderati (per esempio, zolfo);
- unità per la produzione degli oli lubrificanti (presenti solo in un numero limitato di raffinerie).

La colonna di distillazione atmosferica processa tutta la portata in ingresso di greggio (25000 ton/day). A questo punto essa si ripartisce, sfruttando la diversa volatilità dei composti, in varie correnti. In particolare (in ordine dal più volatile al meno volatile):

- il GPL e il gas;
- la benzina di distillazione;
- la nafta;
- i distillati medi;
- il gasolio atmosferico;
- il gasolio a vuoto, componente pesante utilizzato per lubrificanti;

- il residuo di distillazione.

I prodotti sono invece (sempre in ordine di volatilità decrescente):

gas bruciato dalla raffineria;

- il GPL;
- la benzina (20%);
- solventi;
- cherosene (per motori);
- diesel;
- olio da riscaldamento;
- olio lubrificante;
- grassi minerali;
- asfalti (bitumi);
- combustibili industriali;
- il coke, usato negli altoforni e per la manifattura degli elettrodi.

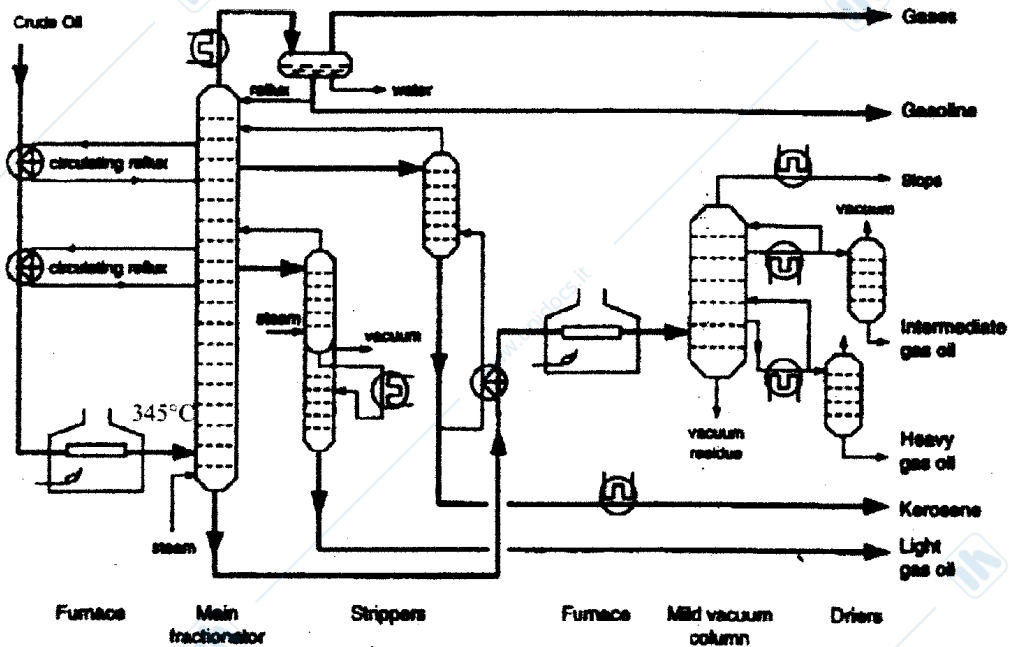
L'ultimo trattamento è il treating e il bending, ovvero la miscelazione dei vari tagli e l'additivazione, per cui passano tutti i prodotti tranne il coke.

Vi sono 2 termini ricorrenti. Il primo è "Hydro", che sta per idrogeno, componente molto utilizzato nelle raffinerie; oò secondo è "catalytic", molti dei processi infatti utilizzano opportuni catalizzatori.

Intervalli di distillazione TBP

LPG	< 32 °C
Benzina	32-193 °C
Kerosene	166-271 °C
Gasolio leggero	215-343 °C
Gasolio pesante	321-427 °C
Gasolio da vuoto	427-565 °C

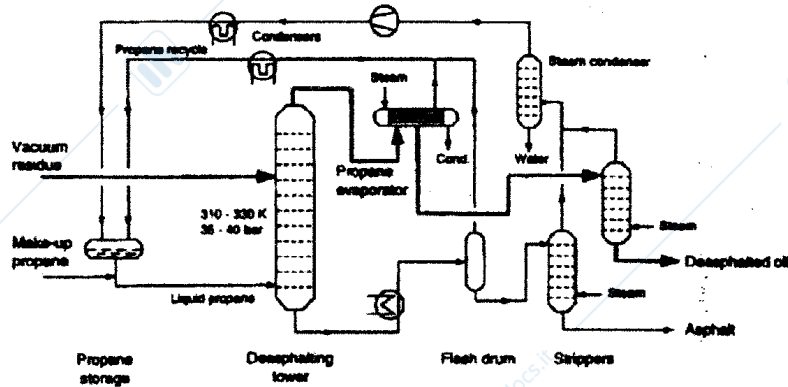
Distillazione



Le più importanti e diffuse unità di separazione fisica sono quelle di distillazione. Tutte le raffinerie possiedono almeno una unità di distillazione atmosferica (distillazione primaria o topping) che suddivide il greggio in varie frazioni con diverso intervallo di ebollizione. Concettualmente semplice, trattandosi di una separazione fisica elementare, l'unità è complessa dal punto di vista impiantistico, in quanto comprende tutta una serie di recuperi termici, molteplici uscite a diverse altezze della colonna e ingloba anche la dissalazione del greggio. Essa è l'unica unità che tratta tutto il petrolio di alimentazione ed è quindi importante anche dal punto di vista delle dimensioni. Generalmente, alla distillazione atmosferica fa seguito la distillazione sotto vuoto (vacuum), al fine di recuperare dal residuo del topping (ottenuto a circa 350-380 °C) ulteriori distillati, senza incrementare le temperature; infatti, a più alte temperature (>345°C), si avrebbe la rottura incontrollata (cracking) delle molecole degli idrocarburi più pesanti.

Trattamenti residuo distillazione sotto vuoto

- Deasphalting: Estrazione con solvente (propano) della componente paraffinica (alcani) del residuo. $T=40^{\circ}\text{C}$; $P=35-40$ bar



- Visbreaking: Cracking termico per l'ottenimento di tagli più leggeri (LPG, benzina, middle distillates 10%-50% w/w; Olio combustibile < 10-20%). $T=440-490^{\circ}\text{C}$; $P=20$ bar; $t=1-8$ min.
- Delayed coking: $T=430-500^{\circ}\text{C}$, $P=2$ bar; $t=24$ h produzione coke di alta qualità (per elettrodi)

Tra le unità di separazione è possibile annoverare anche i processi di deasphalting che estraggono mediante solventi (paraffine leggere come il propano) gli idrocarburi non asfaltenici dai residui della distillazione sotto vuoto; il residuo non solubile è costituito da un prodotto solido o semisolido ricco di asfalteni, metalli, sali e sedimenti.

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



Combustibili Liquidi

Combustibili e Processi di Combustione
Corso di Laurea in Ingegneria Energetica – Politecnico di Milano
Alessandro Donazzi
alessandro.donazzi@polimi.it



Combustibili Liquidi

Origine: si ottengono quasi esclusivamente per **raffinazione del petrolio**.

Alternative quali i combustibili ottenuti per **liquefazione indiretta del carbone o del gas naturale** e l'etanolo ottenuto per via fermentativa non sono a oggi economicamente praticabili per l'impiego su larga scala.

I principali **vantaggi** dei combustibili liquidi sono:

- **elevato potere calorifico**;
- possibilità di **essere stoccati** e alimentati al sistema di combustione in modo efficiente e controllato;
- controllo delle **proprietà di combustione**.

Queste caratteristiche fanno sì che i combustibili liquidi siano largamente impiegati nel settore dei trasporti

I principali **svantaggi** sono:

- **impatto ambientale** sia del combustibile (versamenti accidentali e infiltrazioni) che dei prodotti della combustione
- **costo elevato** (costi del petrolio greggio e di raffinazione)

Petrolio

Petrolio: combustibile liquido, viscoso, di colore da bruno chiaro a nero e di odore spesso sgradevole. È di origine organica, si è formato per azioni chimiche, fisiche e microbiologiche a partire da microorganismi marini (alghe, plancton, batteri). La sedimentazione di questi microorganismi genera cherogene, materiale organico insolubile che, in assenza di ossigeno e in presenza di gradienti termici, subisce cambiamenti chimici complessi (diagenesi e catagenesi).

Diagenesi: avviene sotto 50°C per azione microbica causando deidrogenazione, polimerizzazione, condensazione e ciclizzazione del cherogene.

Catagenesi: avviene fra 50 e 200°C. Il materiale organico reagisce secondo reazioni di cracking termocatalitico, decarbossilazione, disproporzione dei composti idrogenati, dando petrolio.

Analisi Elementare

elemento	percentuale in peso
carbonio	83 - 87
idrogeno	11 - 14
zolfo	0.05 - 8.0
ossigeno	0.05 - 3.0
azoto	0.02 - 1.8
Rapporto atomico H/C	1.5 - 2.0

Il petrolio è una sorgente di idrocarburi, ovvero composti costituiti da carbonio e idrogeno.

Meccanismo di formazione

Il meccanismo di formazione degli idrocarburi ha luogo mediante **diagenesi** e **catagenesi**. Per **diagenesi** si designa l'insieme di tutti i processi geochimici e mineralogici che si svolgono nella porzione superiore di una colonna sedimentaria. Essa comprende la trasformazione che avviene nelle prime centinaia di metri di seppellimento ed ha come risultato la creazione di due prodotti primari: cherogeni e bitumi, partendo da resti di animali o piante che vengono sotterrati durante la sedimentazione. È generalmente accettato che gli idrocarburi sono formati dall'alterazione termica di questi cherogeni. In questo modo, date certe condizioni i cherogeni si separeranno per formare idrocarburi attraverso un processo chimico detto **catagenesi**.

Analisi elementare

Il rapporto atomico H/C varia da 1.5 a 2. In termini ponderali, bisogna tenere in considerazione le masse atomiche dei 2 elementi. Poiché $MM_C=12$ e $MM_H=1$, si avrebbe un rapporto ponderale pari a $2/12=0.17$, ovvero $M_C/M_H=6$. Poiché il rapporto atomico è inferiore a 2, quello ponderale è in realtà superiore a 6.

Lo zolfo è presente in media per l'1.4%: un greggio è tanto più pregiato quanto più è povero di zolfo.

Altri eteroatomi sono l'ossigeno e l'azoto. Sono presenti anche dei metalli, ad esempio il vanadio, che può comportare dei problemi.

Composizione del Petrolio

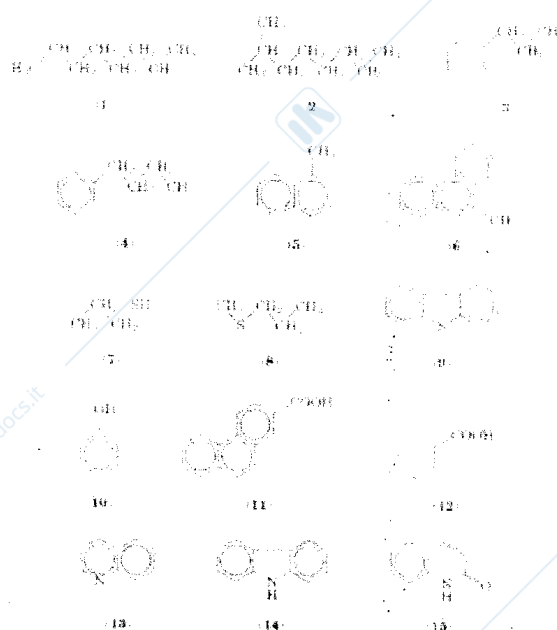


Fig. 1. Structures of compounds in petroleum crude oils. See Table 1

Table 1. Compounds Present in Petroleum Crude Oils*

Compound	Weight %	Molecular Weight
Alkanes	40-60	100-300
Cycloalkanes	10-20	100-300
Aromatics	10-20	100-300
Sulfur compounds	0.1-1	100-300
Nitrogen compounds	0.1-1	100-300
Oxygen compounds	0.1-1	100-300
Trace elements	<0.1	<100

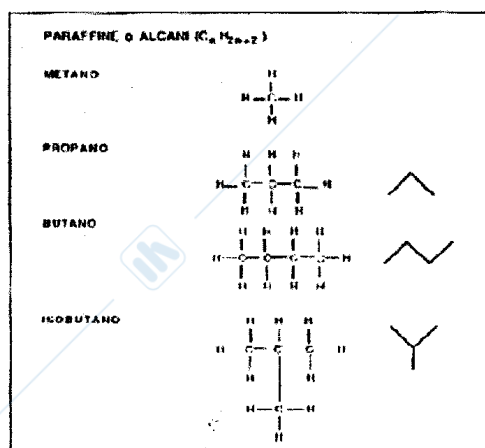
I principali composti appartengono alle classi:

- paraffine lineari o ramificate (idrocarburi saturi o **alcani**)
- nafteni (cicloalcani)
- aromatici
- olefine

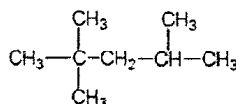
A seconda del contenuto delle diverse frazioni, il petrolio si classifica come a base paraffinica, olefinica, naftenica, aromatica o mista (PONA).

Decine di migliaia di molecole diverse presenti nel petrolio. Le molecole principali presenti sono (PONA):





- **Paraffine (alcani)**. Hanno formula bruta C_nH_{2n+2} . La regola con cui queste molecole si legano tra loro è definita dallo stato di ibridazione del carbonio, che in questo caso è 'sp³'. Quindi il carbonio può formare 4 legami di tipo 'σ'. L'idrogeno ha invece valenza 1. L'unità base è pertanto l'atomo di carbonio, legato a 2 atomi di idrogeno e ad altri 2 atomi di carbonio. Il capostipite è il metano (1 atomo di carbonio), in seguito etano, propano, butano, ecc. La paraffina può però essere anche ramificata, in cui un carbonio lega a se un altro atomo di carbonio (esempio isobutano).



Un altro esempio è il 2-2-4 trimetil pentano (isottano), che funge da riferimento per il numero di ottani (capacità antidetonante) delle benzine.

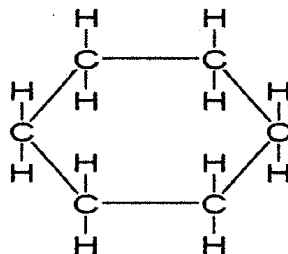


- **Olefine (alcheni).** Hanno formula bruta C_nH_{2n} . In questo caso lo stato d'ibridazione del carbonio è 'sp₂'. Quindi si possono formare doppi legami (che coinvolgono 'σ' e un legame 'π') tra 2 atomi di carbonio, "buttando fuori" un atomo di idrogeno. Il doppio legame è una zona ad alta concentrazione di elettroni, dal punto di vista chimico più reattivo. Le olefine hanno almeno una insaturazione.

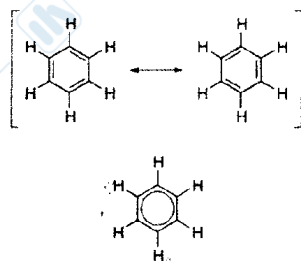
Nome	Formula molecolare	Numero di atomi di carbonio	Massa molare	Numero CAS	Formula di struttura
Etilene (o etene)	C_2H_4	2	28.054 g/mol	74-85-1	
Propilene (o propene)	C_3H_6	3	42.08 g/mol	115-07-1	
1-Butilene (o 1-butene)	C_4H_8	4	56.11 g/mol	106-98-9	
1-Pentene	C_5H_{10}	5	70.13 g/mol	109-67-1	

Le olefine non sono presenti in grandi quantità nel greggio.

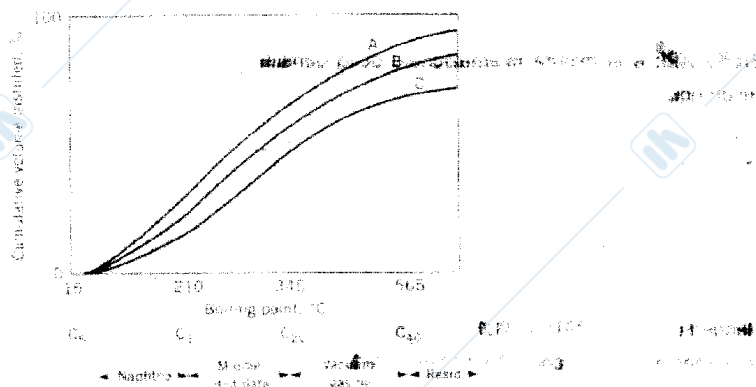
- **Nafteni (cicloalcani).** Sono derivati dalle paraffine. In questo particolare tipo di idrocarburi la catena carboniosa si piega su se stessa fino a richiudersi. Possiamo definire questi composti come monociclici saturi e la loro formula bruta è uguale a quella degli alcheni: C_nH_{2n} . I composti più comuni hanno un numero minimo di atomi di carbonio pari a 5 o 6. Ciò è giustificato dal fatto che nello stato di ibridazione degli alcani (sp₃), il carbonio può formare legami con un angolo di 109,5°, imposto dalla configurazione elettronica. Esistono anche il ciclopropano e il ciclobutano, che hanno rispettivamente angoli di legame pari a 60° e 90°. Tuttavia questa forzatura nell'anello produce molecole meno stabili. Nell'esempio sottostante è rappresentata una molecola di cicloesano.



- **Composti aromatici.** L'aromatico è un derivato dell'olefina. Questi idrocarburi sono detti ibridi di risonanza poiché il legame 'π' può spostarsi da una coppia all'altra degli atomi di carbonio facenti parte del anello. Gli aromatici sono più stabili delle olefine e sono pertanto presenti in quantità maggiori. La struttura base è un anello C₆, chiamata benzene. I doppi legami hanno la capacità di delocalizzarsi: la reale struttura continua a oscillare tra queste 2 configurazioni (ibrido di risonanza). In queste molecole il rapporto idrogeno-carbonio è 1.



Distillazione Analitica



A greggio leggero, B greggio intermedio, C greggio pesante

Le curve riportate non sono il risultato di un'unica distillazione (se scaldato al di sopra dei 345°C il petrolio si decompone termicamente, *cokizza*). Per estendere il campo di frazionamento è necessario andare sotto vuoto. Nel caso dei metodi di analisi, si usano anche solventi (n-pentano, cicloesano, toluene, clorometano e metano) per separare il residuo da vuoto. A ciascuna frazione viene assegnata una temperatura di ebollizione equivalente riportata a pressione atmosferica (AEBP, atmospheric equivalent boiling point), che raggiunge 1370°C. L'AEBP viene usato come indicatore, poiché ha correlazioni dirette con le caratteristiche principali del greggio.

Le molecole del petrolio sono caratterizzate da valori di densità, ma soprattutto di volatilità differente. Quest'ultima proprietà permette di rompere l'unità della miscela liquida. Infatti miscele con diversa volatilità possono essere separate con una distillazione frazionata. La distillazione può essere fatta sia a scopo analitico, in cui si fa una distillazione cumulata, ovvero si porta il greggio ad una determinata temperatura e si misura la quantità evaporata, sia a scopo di raffinazione, che permette una prima separazione dei componenti del greggio. Poiché la temperatura di ebollizione è legata alla dimensione media delle molecole, all'ascissa in figura si fa corrispondere il numero medio di atomi di carbonio. Si hanno pertanto diverse curve, in cui si identificano greggi leggeri, intermedi e pesanti.

Il problema è che alla pressione atmosferica non si possono raggiungere temperature al di sopra dei 345°C perché comincia l'evoluzione chimica della miscela (rottura dei legami carbonio-carbonio), si parla di *cracking* termico. La curva riportata è estrapolata mediante l'utilizzo di colonna di distillazione sotto vuoto. Operando al di sopra di questa temperatura aumenta la volatilità e quindi il pregio dei componenti prodotti. Se invece si vuole produrre il coke, componente molto poco volatile. Il coke è un parente della grafite, in cui a partire dal benzene si espellono tutti gli idrogeni: struttura a strati planare con legami deboli tra strato e strato (forze interstrato molto deboli, vedi le matite).

Densità: Grado API

Grado API è la misura internazionale della densità dei greggi.

$$^{\circ}\text{API} = 141.5 / \text{Densità} - 131.5$$

Densità in [kg/l] a 15°C

I greggi sono classificati come:

- **leggeri** (light) con $^{\circ}\text{API} > 31.3$ ($\rho < 870 \text{ g/cm}^3$)
- **intermedi** (medium) con $22.3 < ^{\circ}\text{API} < 31.3$
- **pesanti** (heavy) con $10 < ^{\circ}\text{API} < 22.3$
- **extra pesanti** (extra heavy) con $^{\circ}\text{API} < 10.0$ ($\rho > 1000 \text{ g/cm}^3$)

I greggi pesanti hanno bassi $^{\circ}\text{API}$ poiché contengono nafteni ad alta densità, composti aromatici e composti ricchi di eteroatomi. I greggi leggeri (light e medium) hanno bassa densità, alti $^{\circ}\text{API}$ e sono ricchi in alcani.

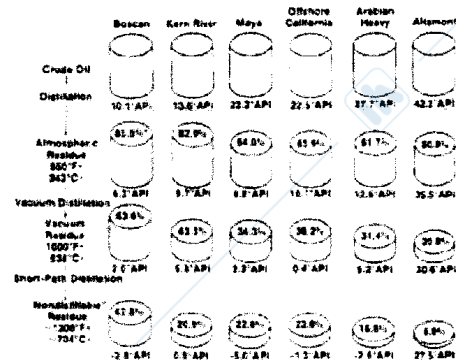


Figure 1. Effect of distillation on API gravity for various crude oils.

	n-hexadecane	perhydro-pyrene	pyrene
mol wt	226	218	202
atomic H/C ratio	2.125	1.625	0.625
density at 20 °C, g/mL	0.773*	0.983	1.271
gravity, °API	51.5	12.4	-20.2

I greggi hanno densità diverse. La densità è un riflesso della dimensione media delle molecole che sono presenti. Molecole con molti atomi di carbonio sono più densi e meno volatili.

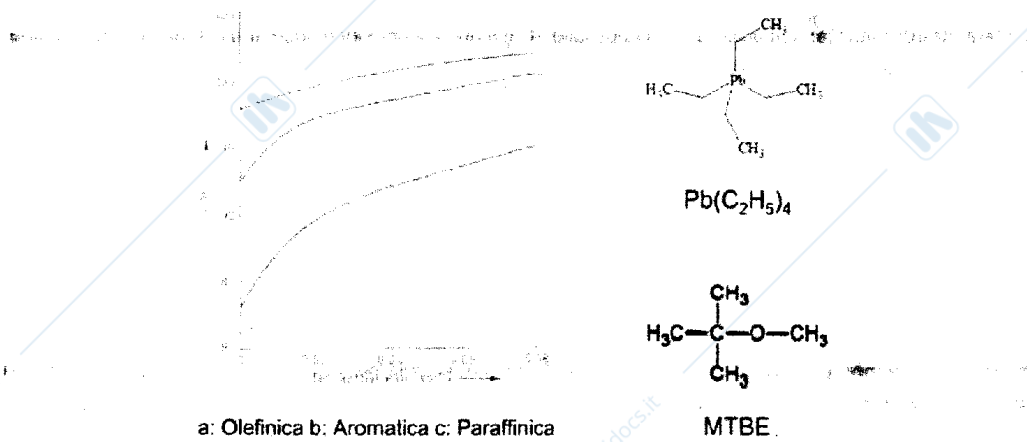
Prodotti della Distillazione

frazione	intervallo di distillazione TBP
Liquified Petroleum Gas	< 32 °C
benzina o nafta leggera	32 - 104 °C
benzina o nafta pesante	88 - 193 °C
cherosene	166 - 271 °C
gasolio leggero	215 - 343 °C
gasolio pesante	321 - 427 °C
gasolio da vuoto	427 - 565 °C

- **LPG (Liquefied Petroleum Gas):** miscela di propano e butano, utilizzate per il riscaldamento.
- **Benzina:** bolle fra 30 e 200°C, usata per l'autotrasporto, è ottenuta per miscelazione di alchili, isomerizzati, polimerati, benzina da pirolisi. Vengono aggiunti alcoli, eteri e svariati composti organici come additivi.
- **Cherosene:** usato come jet fuel, è un prodotto ad alta specifica, con controlli molto stretti su densità, punto di congelamento, viscosità, stabilità termica, contenuto di acqua e di zolfo.
- **Gasoli:** usati principalmente per motori diesel, sono miscele di gasoli leggeri e pesanti, sia di prima distillazione che di cracking, bollono fra 250 e 350°C.
- **Oli combustibili e oli pesanti:** sono miscele di oli residui dei processi di distillazione e di conversione. Hanno alta densità, viscosità e contenuto di zolfo. Sono spesso miscelati a frazioni più leggere. Vengono usati in centrali termiche, caldaie, forni industriali e motori marini.

Per ottenere i prodotti finiti, le raffinerie di petrolio eseguono due successivi gruppi di operazioni: dapprima si opera sul greggio per ricavare una serie di prodotti intermedi o semilavorati, consistenti in frazioni con diverso intervallo di distillazione e in un residuo; successivamente, mediante processi specifici per ogni frazione, seguiti da miscelazioni, additivazioni, ecc., si ottengono da questi intermedi i prodotti finiti da immettere sul mercato. I prodotti finiti ottenuti dalle diverse lavorazioni, riportati in ordine crescente di complessità molecolare e rapporto C/H, sono: Gas di Petrolio Liquefatto (GPL), benzine, solventi, cheroseni, gasoli, oli lubrificanti, paraffine, oli combustibili, bitumi. Tutti questi prodotti sono contraddistinti da una serie di caratteristiche qualitative, o 'specifiche', che li individuano sia in produzione sia sul mercato.

Additivi Antidetonanti



Piombo tetraetile (TEL, tetraethyl-lead) $Pb(C_2H_5)_4$

Meccanismo: rallenta la combustione intervenendo sul meccanismo di reazione disattivando e radicali perossidici che si accumulano nella fase iniziale della combustione.

Problemi: tossicità del piombo, incompatibilità con le marmitte catalitiche.

MTBE metil-terz-butil-etero

Bisogna sfruttare le caratteristiche antiottaniche di diverse famiglie di molecole. Nella slide è riportato un grafico in cui sull'asse delle ordinate c'è il numero di ottano (Research Octan Number); sulle x la percentuale volumetrica di piombo tetraetile, additivo antidetonante, oggi non più usata (inquina e avvelena i catalizzatori nelle marmitte catalitiche). Le olefine hanno il più elevato numero di ottano, a seguire gli aromatici e quindi le paraffine (meglio le ramificate delle lineari). Oggi l'antidetonante è il MTBE (Metil Terz-Butil Etere), che appartiene alla classe degli eteri (ossigeno a ponte tra i 2 carbonio). La via più facile per incrementare il numero di ottani è aumentare gli aromatici (non le olefine perchè sono presenti in quantità inferiore), gli aromatici sono prodotte tramite il reforming. Non bisogna eccedere però con gli aromatici perchè il benzene è cancerogeno. Aumentando il tenore di aromatici risulta infatti maggiore il benzene emesso in atmosfera (il benzene è quello che ha fermato i lavori al campus Bovisa).

Volatilità

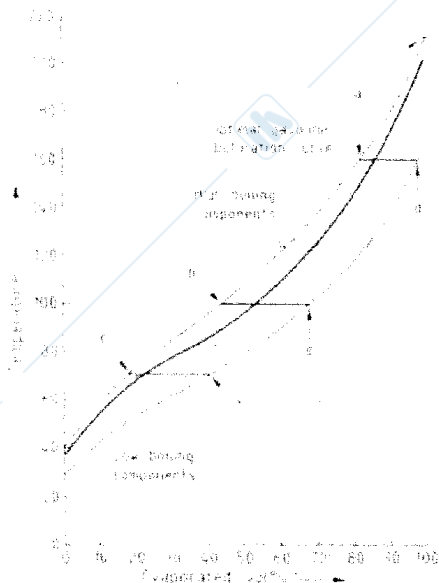


Figure 3. Significance of gasoline distillation properties for engine performance
 (a) Cleanliness and engine oil dilution; (b) Cold weather drivability; (c) Cold start problems; (d) Fuel consumption; (e) Carburetor icing; (f) Hot fuel handling

Basse temperature: (f) problemi di alimentazione di combustibile a motore caldo (vapor lock); (c) difficoltà di avviamento a freddo.

Temperature intermedie: (e) formazione di ghiaccio sul carburatore; (b) scarse prestazioni con climi freddi.

Alte temperature: (d) consumi elevati; (a) formazione di depositi.

Tensione di vapore secondo Reid (RVP): pressione di vapore sviluppata a 37.8°C (100 F) in un recipiente contenente aria. Estate 450 – 700 kPa, Inverno 600 – 900 kPa.

Mentre nei motori Diesel l'accensione spontanea e l'evaporazione avviene nella camera di combustione, nei motori ad accensione comandata la benzina necessita di una volatilità superiore perchè deve entrare nella camera la miscela aria + combustibile allo stato gassoso. Il diagramma riporta sull'asse delle x la percentuale di benzina evaporata; sulle y la temperatura. Il comportamento di volatilità in tale grafico deve essere compreso tra 2 bande molto strette. Questo controllo corrisponde a mantenere le dimensioni delle molecole che compongono la benzina all'interno di un certo intervallo. In particolare bisogna stare in media con molecole comprese tra C5 e C12.

I motori Diesel sono motori ad accensione per compressione. L'accensione avviene spontaneamente per effetto del moto di risalita del pistone che realizza una compressione adiabatica. La modalità con cui brucia il combustibile Diesel (gasolio) è opposta a quella delle benzine. In questo caso infatti la combustione deve avvenire spontaneamente per effetto del riscaldamento associata alla compressione adiabatica realizzata dal pistone.

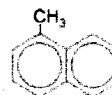
Accensione

La capacità del combustibile di accendersi spontaneamente viene quantificata dal **numero di cetano**.

Misura: si misura per confronto comparativo con una miscela binaria di:



n-esadecano ($C_{16}H_{34}$) n.c. = 100



alfa-metil naftalene $C_{10}H_{18}$ n.c. = 0

Numero di Cetano: percentuale volumetrica di n-esadecano che fornisce lo stesso ritardo di accensione del combustibile considerato in un test su motore standard (rapporto di compressione variabile, 900 giri/min, $T_{IN,Arg} = 150$ F, combustibile alimentato $13 \text{ cm}^3/\text{min}$, anticipo 13°).

Le caratteristiche di **iniettabilità** sono determinate dalla **viscosità**:

$$\Delta P = 32 \mu v L / d^2 \quad \text{legge di Poiseuille}$$

$$W = Q * \Delta P \quad \text{potenza della pompa}$$

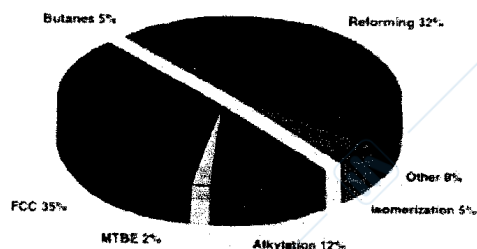
Di solito si fa riferimento alla viscosità cinematica:

$$v = \mu / \rho \quad (\text{compresa tra } 2 \text{ e } 8 \text{ mm}^2/\text{g})$$

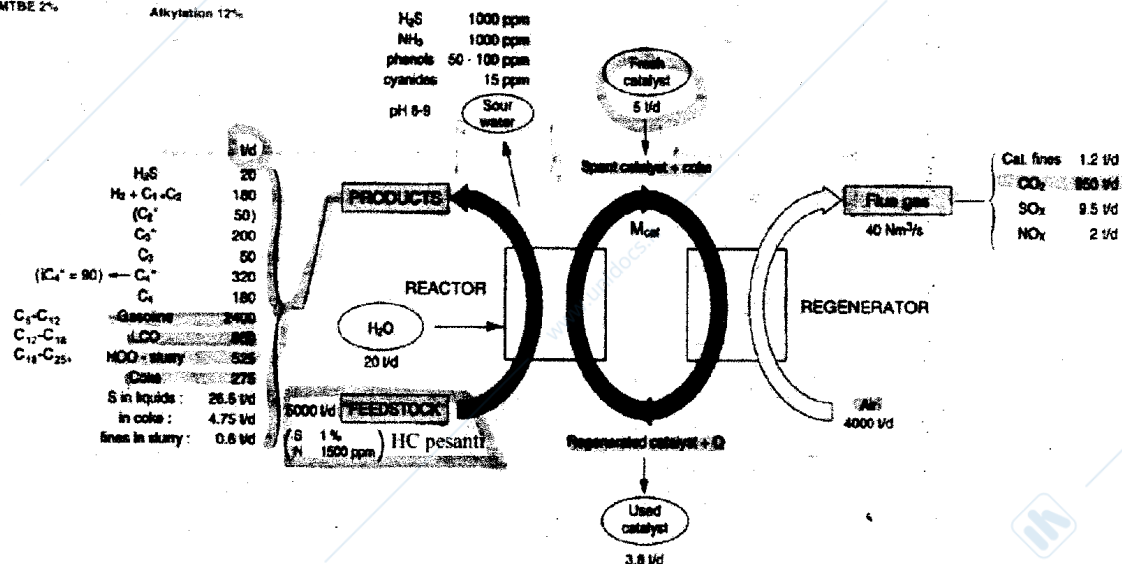
Il dimensionamento del sistema di iniezione fissa la portata volumetrica (Q). Il potere calorifico è fissato su basi massive \rightarrow è importante la densità.

La proprietà che misura la qualità del combustibile è il **numero di cetano**. La valutazione del numero di cetano utilizza come specie di riferimento per valutare i combustibili l'alfa-metil naftalene e l'n-esadecano. N-esadecano è simile al n-eptano, appartiene alla stessa famiglia ma è più pesante. Esso si accende spontaneamente come il n-eptano, si attribuisce numero di cetano 100. Il N° di cetano 0 corrisponde non al benzene ma a una molecola simile ma più grossa. Un'altra differenza tra benzina e diesel è la volatilità del combustibile (motivo per cui le specie di riferimento sono più pesanti): gli iniettori diesel iniettano goccioline liquide all'interno della camera di combustione. Il problema non è l'evaporazione ma la **viscosità** del liquido, che è necessario controllare per garantire una buona iniettabilità. Servono composti saturi non troppo viscosi (quindi non eccessivamente pesanti).

Formulazione benzina



Fluid catalytic cracking (FCC)



Alimentazione: Gasolio atmosferico; gasolio da vuoto; frazione paraffinica del deasphalter; prodotti liquidi del coking

Bilanci materiali

Il FCC processa 5000 ton/day di una corrente (feedstock) di HC pesanti, ovvero il 20% di tutto il greggio precedentemente processato dalla distillazione. Tipiche cariche sono i distillati altobollenti ottenuti mediante distillazione sotto vuoto e i residui deasfaltati o idrogenati. È possibile un'alimentazione parziale di residui atmosferici. Le principali cariche sono riportate sulla slide.

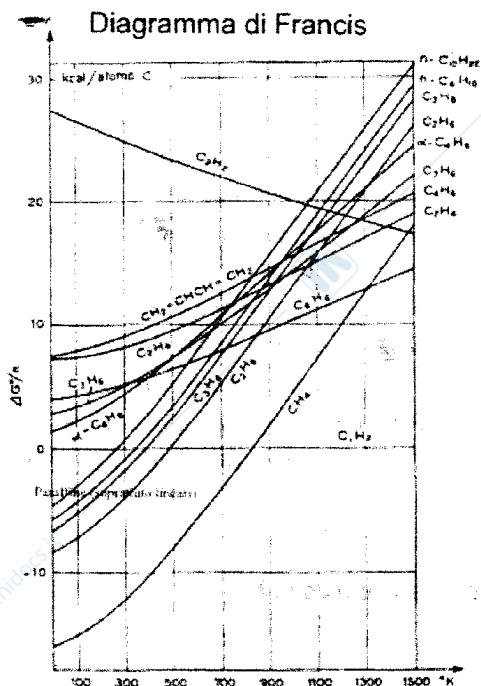
I prodotti sono i seguenti:

- Benzina, le cui specifiche sulla volatilità impongono la presenza di molecole da C₅ a C₁₂. Si producono 2400 ton/day, con una resa del 48%.
- LCO (Low Cycle Oil), prodotto poco volatile che è un ottima carica per la produzione di nerofumo.
- HCO (Heavy Cycle Oil), un altro prodotto pesante, indesiderato.
- Coke, che svolge, come si vedrà, un ruolo molto importante.
- Prodotti più leggeri, quali butani. Essi vanno a formare il gas di raffineria o il GPL.

Il bilancio materiale del processo si completa aggiungendo l'alimentazione di catalizzatore. La definizione di catalizzatore (ideale) è la seguente: "un catalizzatore è una sostanza che non interviene sulla termodinamica del processo perchè rimane inalterata tra gli stadi iniziali e finali dello stesso; esso interviene solo sugli stadi intermedi della cinetica del processo". Nella realtà si ha una deviazione da questo comportamento. Il consumo comunque non è eccessivo, 5 ton/day di catalizzatore contro 5000 ton/day di alimentazione.

di catalizzatore

Si nota, lato rigenerazione, la produzione di 950 ton/day di CO₂ (1/5 della CO₂ totale prodotta dalla raffineria), derivante dalla combustione che si rende necessaria nel processo.

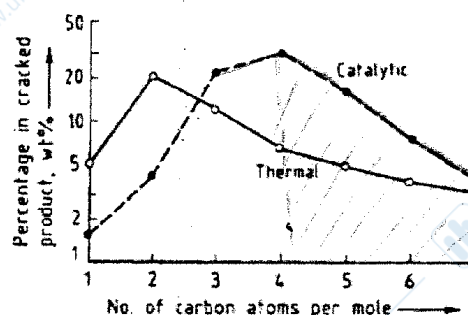


Cracking – termodinamica e cinetica

L'analisi dei ΔG° di formazione dei diversi idrocarburi indica che dal punto di vista termodinamico i composti analoghi (es. Paraffine) hanno stabilità crescente al diminuire del numero di atomi di carbonio.

Si osserva inoltre che a bassa temperatura gli idrocarburi saturi (paraffine) sono più stabili di quelli insaturi (olefine, aromatici), viceversa ad alte temperature l'ordine di stabilità si inverte.

Da un punto di vista cinetico le reazioni di cracking sono fortemente attivate. In fase omogenea richiedono alta temperatura (pirolisi) ed avvengono con meccanismo radicalico. Una volta attivate è molto difficile limitarle e conducono a prodotti troppo leggeri per usi energetici.



Analisi termodinamica

Per analizzare la termodinamica del processo, la grandezza chiave da considerare è l'energia libera di Gibbs: reazione spontanea se: $\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G^\circ + RT \ln(k_p) \leq 0$. All'equilibrio: $\Delta G = 0 \rightarrow k_p = k_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \prod_i a_i^{\nu_i} = 1$. La composizione dei prodotti all'equilibrio è contenuta nella costante di equilibrio, più essa è grande, più la reazione è spostata verso i prodotti. Si definiscono i processi termodinamicamente favoriti se la $k_{eq} > 1$, ovvero $\Delta G^\circ < 0$. Per una reazione: $\Delta G^\circ = \sum_i \Delta G_{f,i}^\circ = \Delta G^\circ(T)$.

Il diagramma di Francis riporta (in ascissa la temperatura, in ordinata il ΔG° di formazione del composto, normalizzato con n, che è il numero di atomi di carbonio che interviene nella reazione (si usa perché è un numero che si conserva nelle reazioni tra gli HC)) Lo zero si colloca per C e H₂, che hanno per definizione $\Delta G_{f,i}^\circ$ nullo, essendo degli elementi puri presenti in natura. Il diagramma di Francis permette di calcolare il ΔG° di reazione, che deve essere negativo per poter spostare la reazione verso destra. In ogni caso, le reazioni tipiche del cracking (rottura dei legami C-C e deidrogenazioni) sono tutte endotermiche e pertanto favorite ad alta temperatura. Per spostare a destra le reazioni di cracking, si deve operare almeno al di sopra dei 450 °C.

Il metano CH₄ è il più stabile, perché ha un ΔG° molto piccolo, infatti è presente in quantità maggiori sulla Terra, esso si forma "volentieri" dalle altre molecole di HC. Non va bene però per le benzine, perché è troppo volatile (in condizioni ambiente è gassoso) e pertanto presenterebbe problemi di trasporto/stoccaggio. Ha però un numero di ottano molto elevato alto (120), infatti le TG sono ad accensione comandata.

Le altre linee "parallele" al metano, sono paraffine (lineari): hanno lo stesso andamento e la linea è tanto più alta quanta più è grossa la molecola. Da un punto di vista termodinamico, la formazione di composti leggeri è favorita. Le olefine hanno un andamento simile ma meno pendente: sono sfavorite a bassa temperatura e favorite ad alta

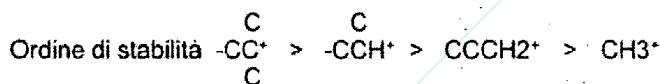
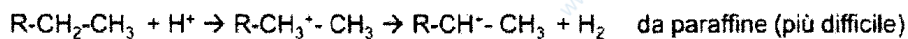
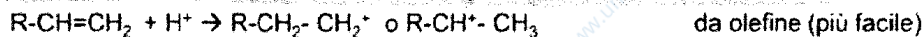
temperatura. Se si considera, ad alta temperatura, un decano ($C_{10}H_{22}$) e lo si rompe in un C_6 e C_4 , senza introdurre idrogeno si ha la reazione seguente: $C_{10}H_{22} \rightarrow C_6H_{14} + C_4H_8$, si ha quindi la formazione di un'olefina.

Analisi cinetica

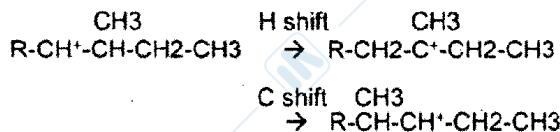
Le temperature relativamente elevate del processo ($>450^\circ C$) comportano la formazione di radicali liberi e il verificarsi di reazioni termiche: se si scalda semplicemente una carica idrocarburica, ad alta temperatura la distribuzione dei prodotti è fornita dalla curva thermal (grafico precedente). Essa è spostata verso molecole leggere, costituite da C_1-C_4 , troppo leggere per usi energetici. Tali reazioni sono scarsamente selettive e producono molecole gassose leggere di tipo metano ed etano, nonché la formazione di olefine. Le reazioni termiche vanno limitate operando a temperature il meno possibile elevate. Il catalizzatore, oltre a rendere favorevole la cinetica delle reazioni a temperatura inferiore, ha la funzione di aumentare la selettività. Il catalizzatore indirizza la reazione verso un determinato cammino, tra i diversi possibili, che porti ai prodotti necessari. La distribuzione dei prodotti corrisponde in questo caso meglio ai requisiti delle benzine. Un 50% (l'efficienza di conversione di cui si parlava in precedenza) rappresenta infatti i C_5 e i C_{12} .

Cracking catalitico - meccanismo

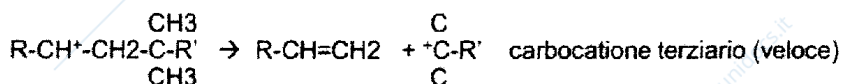
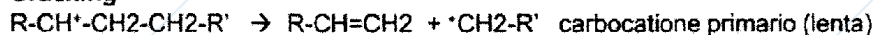
Passaggio chiave: formazione di carbocationi in presenza di siti acidi



Reazioni dei carbocationi

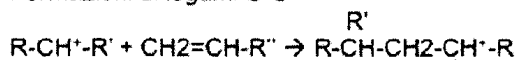


Cracking



N.B. la reazione di cracking risulta fortemente inibita per idrocarburi con meno di 7 atomi di carbonio

Formazioni di legami C-C

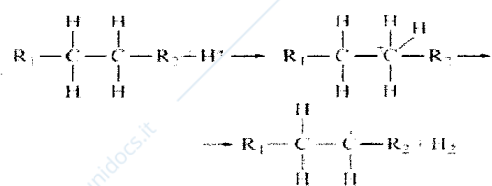


N.B. nella formazione dei carbocationi possono essere coinvolte anche le specie aromatiche. In questo caso la reazione di formazione di legami C-C porta alla produzione di coke.

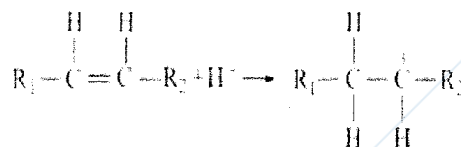
Si analizza il motivo cinetico della capacità del catalizzatore di orientare la reazione verso i C_5-C_{12} , a scapito dei C_4-C_2 . Questo ruota intorno ad un intermedio particolare chiamato carbocatione, che è un radicale libero caratterizzato dalla presenza di una carica positiva posizionata su un C, e quindi una specie piuttosto instabile e reattiva.

Vi sono 2 modalità di formazione di un carbocatione, che avvengono entrambe in presenza di siti acidi:

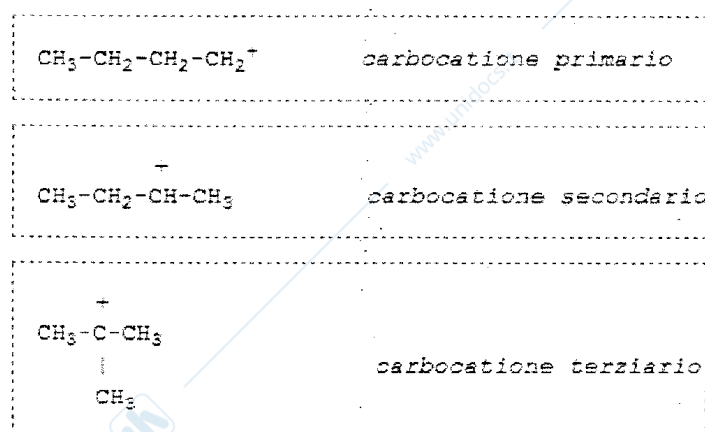
- La prima modalità, più improbabile, deriva da una paraffina, sui cui si porta un surplus di valenza (protonazione): ad un C già legato si porta un protone che trasferisce la sua carica al C, portandolo a valenza 5. La carica positiva è posizionata sul C che ha ceduto l'elettrone.



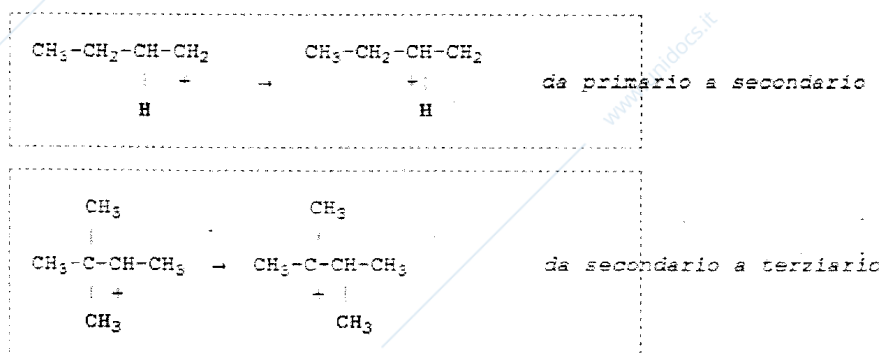
- La seconda modalità, più probabile e veloce, deriva da un'olefina, che è una specie che presenta almeno una insaturazione. La reazione avviene in presenza di siti acidi di Bronsted nel catalizzatore. Il doppio legame presente è una zona ad alta concentrazione elettronica, poichè sono 2 orbitali messi a disposizione in cui ci sono 2 elettroni condivisi. Essa è pertanto ben disposta a catturare cariche positive. Se si riesce a fare arrivare una carica positiva, il legame si apre e gli elettroni, già elettricamente neutri portano alla formazione di un carbocatione.



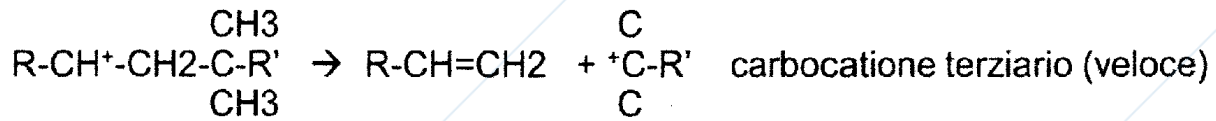
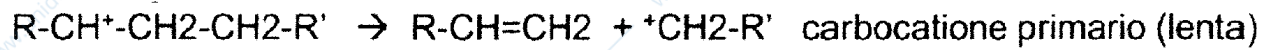
L'ordine di stabilità dipende dal numero di atomi di carbonio legati all'atomo principale che porta la carica. Se esso è legato ad idrogeno è sfavorito, altrimenti è favorito perchè ha la possibilità di cedere una parte della carica positiva agli altri C a cui è legato (il C tende ad attrarre gli altri atomi se ha più carica positiva). Più un C è legato ad altri C, più è in grado a sostenere la carica positiva. I carbocationi formati sulla superficie del catalizzatore tendono a isomerizzare verso la forma più stabile, da carbocatione primario a secondario a terziario.



I carbocationi tendono a modificarsi in una struttura più ramificata (riarrangiamento). Si può ad esempio spostare un atomo di idrogeno, per localizzare la carica positiva in modo più favorevole (H shift). La reazione favorita comporta un primo riarrangiamento. Anche gli atomi di carbonio si possono spostare.



La reazione chiave è il cracking. La presenza di un carbocatione stimola la rottura di un legame C-C. Lo sbilanciamento di carica è avvertito dagli elettroni. Essi si spostano verso il C che porta la carica: chiusura di un legame con formazione di un olefina e formazione di un carbocatione. La prima situazione è sfavorevole perchè porta alla formazione di un carbocatione primario. Nella seconda situazione il C adiacente è fortemente sostituito, avviene la stessa cosa di prima (rotazione di legame): si forma ancora un olefina ma si forma un carbocatione terziario, più stabile di quello di partenza.

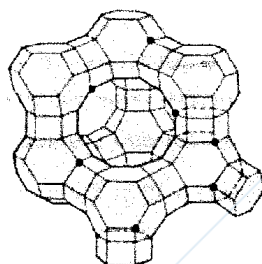


R e R' sono 2 terminali non specificati: definiscono un gruppo alchilico con legami semplici C-H. Ad esempio si possono considerare per semplicità due CH₃. Facendo riferimento alla formazione di un carbocatione terziario, si hanno 7 atomi di carbonio: sotto queste dimensioni non si può riprodurre la situazione favorevole descritta. Infatti vi è la necessità di: un C terziario (3C+R'), uno fa da ponte (CH₂), uno porta la carica (CH⁺) e uno chiude la molecola (R). Sotto i C7 quindi è difficile che si rompano le molecole: si spezzano le C₇ in C₄ e C₃ ma non si va oltre.

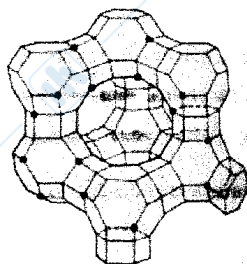
Con questo meccanismo è quindi spiegata la distribuzione dei prodotti prima presentata, che presentava dei picchi in corrispondenza dei C₄ e C₃.

Un'altro processo dei carbocationi è quello che, coinvolge la loro aggregazione (e non la rottura): reagendo con un olefina formano una catena più lunga. Ad un certo punto le catene ciclizzano in composti aromatici, formando il coke (composto solido). Il termine coke indica il materiale che si deposita sul catalizzatore durante il processo e che viene ossidato nella fase di rigenerazione, producendo l'energia necessaria alle reazioni di cracking. È costituito da una serie di componenti ad alto contenuto di carbonio (> 90%), prevalentemente sotto forma di anelli aromatici condensati.

Cracking catalitico – catalizzatore



Equilibrium USY
7 Al Atoms / UC
UCS = 24.26Å
SiO₂ / Al₂O₃ = 54
Fresh USY
UCS = 24.49Å
34 Al Atoms / UC



Equilibrium REY
23 Al Atoms / UC
UCS = 24.39Å
SiO₂ / Al₂O₃ = 15
Fresh REY
UCS = 24.93Å
85 Al Atoms / UC

Zeoliti: catalizzatori silico-alluminati con una particolare struttura cristallina che genera cavità di dimensioni regolari (stereoselettività). Sono caratterizzati dalla presenza di forti siti acidi di Bronsted (H^+) associati allo sbilanciamento di carica tra Al^{3+} e Si^{4+}

Il catalizzatore è costituito da una miscela di zeolite e di una matrice di silico-alluminati amorfi che svolge le seguenti funzioni:

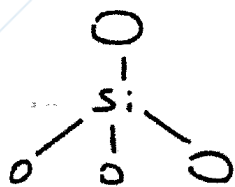
- 1) favorisce l'accesso alle cavità delle zeoliti, rompendo le molecole più grandi;
- 2) garantisce la resistenza meccanica delle particelle catalitiche

Promotori: terre rare, metalli nobili (tracce)

Catalizzatore

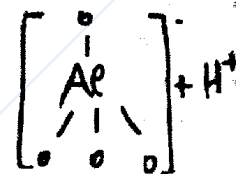
Si è visto che il meccanismo del cracking catalitico passa attraverso la formazione di carbocationi ed è attivato da funzioni acide. Per formare un carbocatione, bisogna infatti fornire protoni, utilizzando quindi acidi. Un classico acido potrebbe essere una soluzione di acido in acqua, ma in questo caso serve un solido per la necessità di andare ad alte T (il solido non è volatile) e per mantenere l'acido confinato (minori problemi di sicurezza). Si realizza pertanto un acido solido.

Si usano le zeoliti, che dal punto di vista chimico sono acidi piuttosto forti. La silice e l'allumina, se prese separatamente, non hanno caratteristiche acide; se tuttavia l'allumina è dispersa in una matrice silicea si osserva una forte acidità, in cui l'idrogeno è il vettore di carica positiva, derivante dallo sbilanciamento di carica tra Si e Al.



Si parte dalla silice, materiale contenente silicio e ossigeno (forma la sabbia, si usa per fare il vetro). Il silicio presenta 4 valenze (Si^{4+}) ed è legato a 4 atomi di ossigeno. Ma l'ossigeno è fortemente elettronegativo, più del Si che tende a cedere elettroni. L'unità rappresentata è l'unità elementare di un reticolo cristallino: l'ossigeno resta con una doppia valenza negativa. La silice è costituita pertanto da tetraedri SiO_4^{4-} . Il reticolo complessivo è elettricamente neutro.

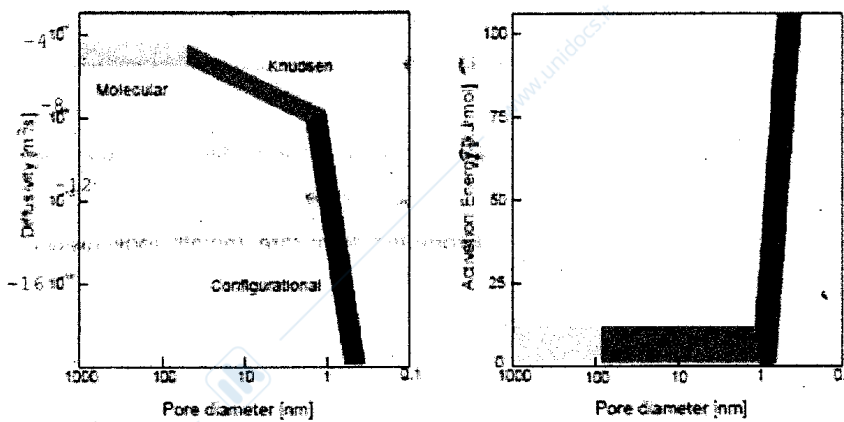
Se sostituiamo il silicio con l'alluminio, esso ha valenza 3. Si crea quindi la situazione rappresentata, in cui si ha allumina e un protone. Le 4 cariche negative dell'ossigeno vengono pertanto compensate espellendo un protone, così da ottenere un'unità elettricamente neutra. La sostituzione di un atomo di silicio con uno di alluminio è accompagnata dalla formazione di una carica negativa che deve essere bilanciata; se ciò accade a opera di un protone ne risulta un materiale fortemente acido, in cui il protone può essere manovrato in modo semplice.



Proprietà chimiche delle zeoliti

Le zeoliti sono materiali cristallini porosi, le cui proprietà vengono controllate (sono prodotti sintetici, anche se esistono in natura) e definite principalmente dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina, costituita da un reticolo tridimensionale dotato di pori regolari. L'elevata porosità garantisce la circolazione delle molecole gassose. Sulla scala del nanometro si scopre che tutti i cristalli sono pieni, salvo quelli a cui appartengono le zeoliti. In questo caso gli atomi tendono a disporsi nello spazio lasciando degli spazi vuoti non legati agli elettroni. Sono presenti pertanto cavità dell'ordine dei nanometri. Questo favorisce l'applicazione industriale perchè la superficie che questo materiale espone è inversamente proporzionale al diametro della cavità. Infatti la superficie che viene esposta per unità di volume delle cavità è pari a $\frac{S}{V} = \frac{4}{d_p}$, dove d_p è il diametro della cavità. La formula è poi corretta moltiplicando per ϵ , che rappresenta il rapporto tra il volume vuoto del materiale e quello pieno (ad esempio $\epsilon=0.5$). Da qui si può calcolare la superficie che il materiale espone per unità di peso del materiale, dividendo per la densità.

Diffusione in mezzi porosi



$AS = 4/d_p * \epsilon/d$ $\epsilon=0.5$; $d=1000 \text{ kg/m}^3$
 $d_p=10^{-3} \text{ m} \rightarrow AS=2 \text{ m}^2/\text{kg}$
 $d_p=10^{-6} \text{ m} \rightarrow AS=2 * 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$
 $d_p=10^{-9} \text{ m} \rightarrow AS=2 * 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$

$t_D = L^2/D$ supponendo $t_D=1 \text{ s}$
 $D=10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow L=10^{-3} \text{ m}$
 $D=10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow L=10^{-6} \text{ m}$
 $D=10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \rightarrow L=10^{-9} \text{ m}$

AS: area superficiale
D: diffusività
L: dimensione caratteristica
 d_p : diametro dei pori

Le zeoliti espongono una superficie pari a $2 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$. Ci si focalizza sulla superficie perchè il catalizzatore, essendo un solido, realizza un fenomeno di superficie: non si penetra all'interno del cristallo ma si prendono i protoni disponibili in superficie dal catalizzatore. È poi importante sapere se si riesce ad utilizzare tutta questa superficie.

Il reattore del FCC è un tubo lungo una decina di metri. Esso è pieno di microsfele con dimensioni dell'ordine di 1 mm, si parla di reattore a letto trascinato, in quanto le sfere di catalizzatore sono trascinate da una corrente di idrocarburi, che vaporizzano a contatto con le sfere. Bisogna garantire la compatibilità tra questi 3 ordini di grandezza: 10 metri per il reattore, 1 mm per le microsfele, 1 nm per le cavità presenti nel catalizzatore.

Le molecole devono arrivare sulla superficie esterna della particella catalitica e andarsi a legare con i protoni che sono situati invece sulla superficie interna della superficie catalitica. Questo processo avviene per diffusione ed è regolato pertanto dalla legge di Fick: $J = -D \nabla c$.

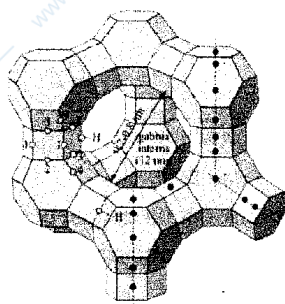
Si assume come tempo caratteristico del fenomeno diffusivo il seguente: $t_D = \frac{L^2}{D}$. Si ragiona a tempo caratteristico fissate dalle dimensioni del reattore: assumendo una velocità della corrente di HC pari a 10 m/s, ricordando che esso è lungo 10 m, si ottiene $t_D = \frac{L}{v} = 1$ s. Questo valore è il tempo caratteristico di residenza della corrente di HC nel reattore. Questo valore deve essere compatibile con la dimensione delle particelle del catalizzatore, pari a 1 mm, che assume anche il significato di cammino diffusivo caratteristico.

Coefficiente di diffusione

Resta quindi da valutare il coefficiente di diffusione. Esso si calcola dalla teoria cinetica dei gas, considerando il libero cammino medio delle molecole (tanto maggiore è questo parametro, tanto maggiore sarà il coefficiente di diffusione). Per gas liberi valgono 10^{-4} , poiché però in un solido poroso non tutto il volume è a disposizione e i pori considerati non sono dritti il coefficiente di diffusione diminuisce a $10^{-5}/10^{-6}$, per considerazioni puramente geometriche. Questo però per cavità con diametro superiore a 100 nm. Entrando in cavità sempre più piccole (<100 nm), le molecole urtano più la parete che tra di loro. Si verifica un fenomeno di interferenza che diminuisce il coefficiente di diffusione: si parla di diffusione alla Knudsen. Scendendo ancora come diametro dei pori (<1 nm) il fenomeno di diffusione diventa di tipo elettrochimico dipendente molto dalla temperatura, caratterizzato quindi da un'energia di attivazione, con coefficienti

di diffusione molto bassi, intorno a 10^{-12} per diametri delle cavità intorno a 1 nm, che è la situazione che si verifica nelle zeoliti. Per tale valore del coefficiente di diffusività, si ottiene una lunghezza caratteristica pari a 1 μ m. Bisogna conciliare questa nuova dimensione caratteristica.

Pertanto le particelle di catalizzatore di 1 mm si compongono di aggregati più piccoli che hanno dimensioni di circa 1 μ m. Questa scala consente di gestire i tempi nelle cavità nanometriche. Questi aggregati hanno al loro interno le cavità di 1 nm. Le particelle da 1 micron sono cristalli singoli, singole unità che si ripetono nello spazio (raffigurata a fianco).



Si riporta una tabella riassuntiva:

Diffusione in mezzi porosi	Reattore	Particelle	Aggregati	Cavità
Dimensione caratteristica [m]	10	1.E-03	1.E-06	1.E-09
Tempo caratteristico [s]	1	-	1	-
Velocità della corrente [m/s]	10	-	-	-
Coefficiente di diffusività [m ² /s]	-	-	-	1E-12

FCC- reattori e condizioni operative

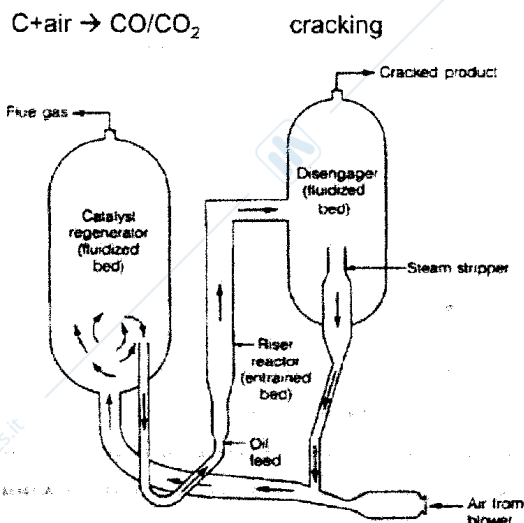


Table 1-1 Typical operating conditions for a catalytic cracking process

Riser-tube reactor	
Temperature, °C:	
Base	550
Top	510
Pressure, atm	3
Catalyst-to-oil ratio	6
Gas residence time, s	5-7
Regenerator	
Temperature in cyclone, °C	
CO/CO ₂ mole ratio	0.7-1.3:1
Pressure at bottom of fluidized bed, atm	3.5
Superficial gas velocity, cm/s	60
Solids residence time, s	30
Coke content of catalyst, wt %	
At entrance	0.8
At exit	< 0.1

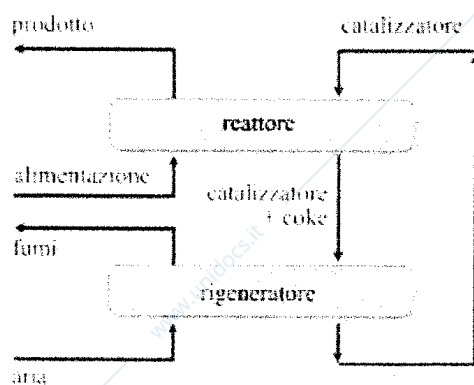
Il catalizzatore viene tra un reattore a letto trascinato (riser) dove avvengono le reazioni di cracking ed un reattore a letto fluido (regenerator) in cui il catalizzatore viene rigenerato per combustione del coke. Il processo di rigenerazione, fortemente esotermico fornisce l'entalpia necessaria alle reazioni endotermiche di cracking. Il desorbimento dei prodotti dal catalizzatore avviene in un letto fluido (disengager) favorito da uno stripping con vapore.

Analisi impiantistica

Si passa alla scala grande. Bisogna processare 5000 ton/d di HC. Per farlo occorre considerare tutti i bilanci, materiali (reazioni chimiche compressive) ed energetici. Bilancio energetico della reazione: le reazioni di cracking sono endotermiche (favorite alle alte temperature), bisogna quindi fornire calore per sostenere il processo. Operando in condizioni adiabatiche infatti il processo si bloccherebbe perchè si raffredda troppo la corrente, con conseguente blocco della termodinamica, oltre che della cinetica.

Il calore viene fornito tramite il coke, che è il combustibile del processo. Le 275 ton/day di coke in realtà non escono dal processo ma sono bruciate e sono pertanto il precursore delle 950 ton/d di CO₂.

La formazione del coke è pericolosa perchè avvelena il catalizzatore: carbone nero che forma un film che riveste il catalizzatore, bloccandone l'uso. In catalisi coke è sinonimo di disattivazione del catalizzatore, ovvero di un progressivo decadimento delle prestazioni del catalizzatore tramite la formazione una barriera impenetrabile ai reagenti. Tempo di disattivazione è circa pari al tempo caratteristico analizzato in precedenza, ovvero al tempo di residenza nel reattore: senza interventi particolari il catalizzatore diventerebbe un sottoprodotto perchè si consumerebbe troppo velocemente.



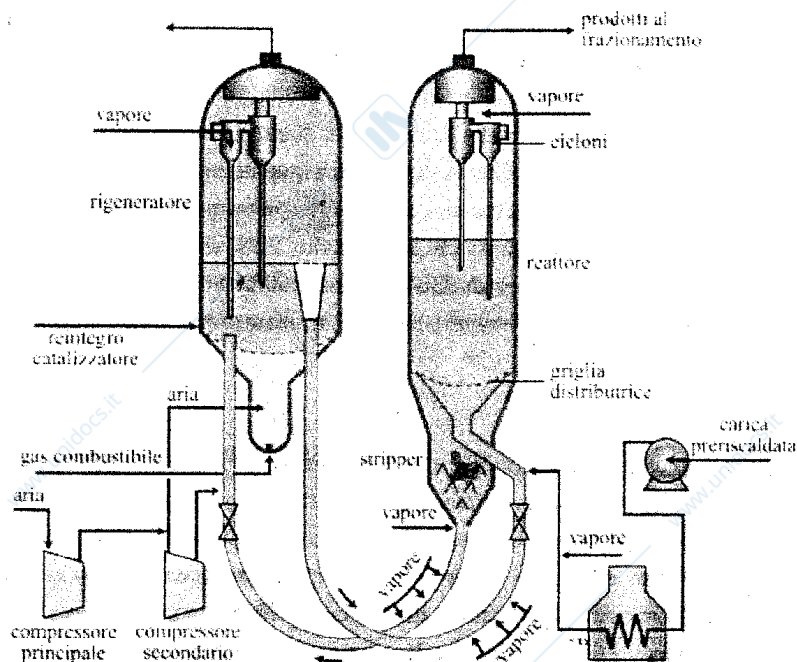
La situazione è risolta mediante la possibilità di rigenerare il catalizzatore.

Il coke ha la possibilità di bruciare perchè combinato con l'ossigeno forma CO₂ e acqua (poca perchè tanto carbonio). D'altra parte una coalimentazione di catalizzatore, reagenti e ossigeno non si può fare perchè porterebbe a una combustione della corrente di HC, non a un cracking che è quello che si vuole realizzare. La soluzione prevede una separazione dei tempi: il catalizzatore lavora in una fase di reazione e si avvelena ricoprendosi di coke, poi si manda aria bruciando il deposito di coke e liberando così nuovamente la superficie. Alla

rimessa in nuovo del catalizzatore segue il ritorno alla fase di reazione, dove aiuta gli HC a reagire. L'energia termica è pertanto fornita tramite uno scambio rigenerativo dell'energia prodotta dalla reazione esotermica di combustione del coke: il catalizzatore è usato come volano termico. Esso durante la fase di reazione si raffredda e si riscalda durante la

combustione, in modo del tutto analogo a uno scambiatore rigenerativo.

Inizialmente si pensava di tenere fermo il catalizzatore e girare le correnti periodicamente, scegliendo una periodicità giusta per garantire rigenerazione, bilancio entalpico, reazione con disattivazione. La soluzione era però scomoda per la rapidità con cui avviene la disattivazione: bisognerebbe fare cicli di qualche secondo con una pneumatica difficile da gestire. Il FCC nasce dopo la seconda guerra mondiale, passo successivo negli anni '60/'70 quando si passa dai reattori fissi alla soluzione illustrata nella slide, che è quella universalmente utilizzata. Si



giustifica pertanto l'aggettivo fluid, che deriva dalle condizioni fluidodinamiche del reattore: il catalizzatore risulta essere fluidizzato. La fluidizzazione del catalizzatore risulta essere estremamente spinta, non a letto fluido ma a letto trascinato (Riser).

Nel processo di cracking il catalizzatore svolge almeno tre funzioni: attivatore delle reazioni di cracking, supporto per il coke, trasportatore di calore; ciò in condizioni molto severe in quanto circola in continuazione in zone a forte frizione (letto fluido) e in zone a elevata velocità (cicloni, riser: 20-30 m/s). Ogni 8-10 minuti, inoltre, il catalizzatore passa da una atmosfera riducente a circa 500 °C (riser-stripper) a una atmosfera ossidante a 700-800 °C (rigeneratore).

Riser e disengager

Il reattore in cui avviene il cracking è detto riser ed è alto un paio di decine di metri. Alimentazione dell'olio da processare alla base del reattore, inizialmente liquido ma a seguito del riscaldamento e della successiva reazione che aumenta la volatilità si trasforma in vapore, esercitando un'azione di trascinamento sul materiale solido del catalizzatore (che si ricordano essere cristalli di zeoliti di 1 μm , con cavità nanometriche, aggregati in particelle di 1 mm). Il tutto risale verso l'alto con un tempo di residenza di 6 s. Il catalyst oil ratio (rapporto tra portata unitaria in peso di catalizzatore in circolazione e portata ponderale della carica al reattore) è pari a 6, un valore molto elevato ma si ricorda che il catalizzatore è usato un elevato numero di volte, poichè il catalizzatore arriva da un riciclo. Una volta che è salito avviene la reazione e diminuisce la temperatura, che da 550 °C passa a 510 °C grazie al riscaldamento fisico della carica alimentata (precedentemente preriscaldata) e all'endotermicità della reazione. La pressione di 3 atm che si usa per motivi di sicurezza e per cercare di contenere i volumi delle apparecchiature. In cima gli HC si sono formati nei prodotti desiderati, salvo il coke che è rimasto sul catalizzatore, che risulta ora disattivato. Non si butta il catalizzatore ma va rigenerato per combustione, ovvero va separato dalla corrente passando da una situazione a letto trascinato alla caduta del materiale solido. I metodi di separazione sono basati sulla gravità: dal condotto del riser stretto caratterizzato da un alta velocità di risalita della corrente si passa ad una camera molto più larga dove le particelle cadono per gravità vincendo le forze di trascinamento. Poi sono presenti cicloni separatori che al campo gravitazionale sovrappongono un campo centrifugo (comunque il metodo è basato sulla differenza di densità). I prodotti escono dalla parte alta del disengager. Il solido ricade, sottoposto a strippaggio con vapore. Esso è realizzato perchè c'è una frazione di gas di cui è impossibile liberarsi con gravità, quella intrappolata nei pori. Poichè la metà del volume del solido è vuota, c'è tanto gas intrappolato. Va quindi rimosso con un processo di strippaggio, per recuperarlo. Lo si rimpiazza quindi con vapore, utilizzato in quantità modeste (acqua in ingresso al processo).

Rigeneratore

A valle dello strippaggio col vapore le particelle di catalizzatore ricadono e per farli riciclare bisogna trovare un altro mezzo di trascinamento, che è l'aria non mescolata con gli HC. L'aria viene mescolata col catalizzatore col coke e il tutto viene messo in un altro recipiente (sinistra), che è un letto fluido, perchè bisogna garantire che il catalizzatore ci rimanga il tempo necessario per bruciare tutto il coke. Un letto fluido rispetto a trascinamento garantisce un equilibrio dinamico tra gravità e trascinamento, tempo di residenza superiore (in pratica è assimilabile a un reattore SCTR), mentre in un letto trascinato prevalgono le forze di trascinamento. Per garantire l'equilibrio dinamico citato, la velocità superficiale del gas (velocità che avrebbe se occupasse l'intera sezione del flusso) deve essere regolata attentamente (pari a 60 cm/s). Il letto fluido opera alla pressione di 3.5 atm, superiore a quella del riser per garantire una corretta movimentazione del fluido. Il tempo di residenza nel reattore è di circa 30 s. In questa fase si brucia il coke, ripristinando il catalizzatore (il contenuto di coke nel catalizzatore passa dallo 0.8% allo 0.1% in massa, combustione non completa) e suo riscaldamento, da una temperatura di 650°C fino a 760°C. Si rimanda al tubo di reazione e il ciclo riparte per un numero finito di volte. Il consumo irreversibile del catalizzatore avviene perchè in parte viene trascinato con i gas esausti.

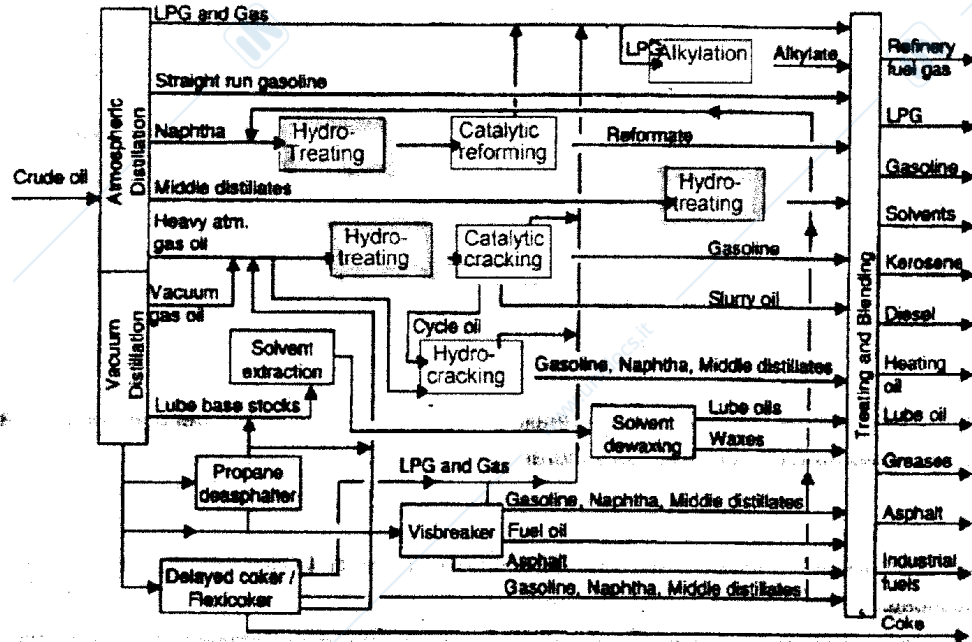
Regolazione termica dell'impianto

Un altro parametro molto importante è il rapporto molare tra CO e CO₂, che viene regolato tra 0.7 e 1.3. Esso è utilizzato per la regolazione termica dell'impianto. Nei reattori analizzati avvengono infatti una reazione endotermica di cracking combinata con una reazione esotermica di combustione attraverso l'utilizzo del catalizzatore come vettore termico, che chiude il bilancio energetico. Il problema è che le raffinerie devono potere lavorare a cariche diversificate, bisogna quindi avere un metodo per far fronte a una variazione del carico termico. Il parametro su cui si agisce direttamente è la regolazione della portata di aria in ingresso per regolare il processo di combustione e quindi la potenza termica generata dall'ossidazione del coke.

La combustione realizzata nel reattore a letto fluido è in difetto di ossigeno rispetto al valore stechiometrico, pertanto un aumento della portata di aria in ingresso porta alla generazione di una potenza termica superiore, portando inoltre ad una diminuzione del rapporto CO/CO₂. Al contrario, una sua diminuzione diminuirà il carico termico e porterà ad un aumento del rapporto CO/CO₂ (è favorita la combustione parziale). Al contrario se si operasse in eccesso di ossigeno un aumento della portata di aria porterebbe ad una diminuzione della temperatura in quanti si aggiungerebbe un gas inerte (azoto principalmente), in grado di sottrarre il potere calorifico del combustibile.

HYDROTREATING

Raffineria: schema di flusso



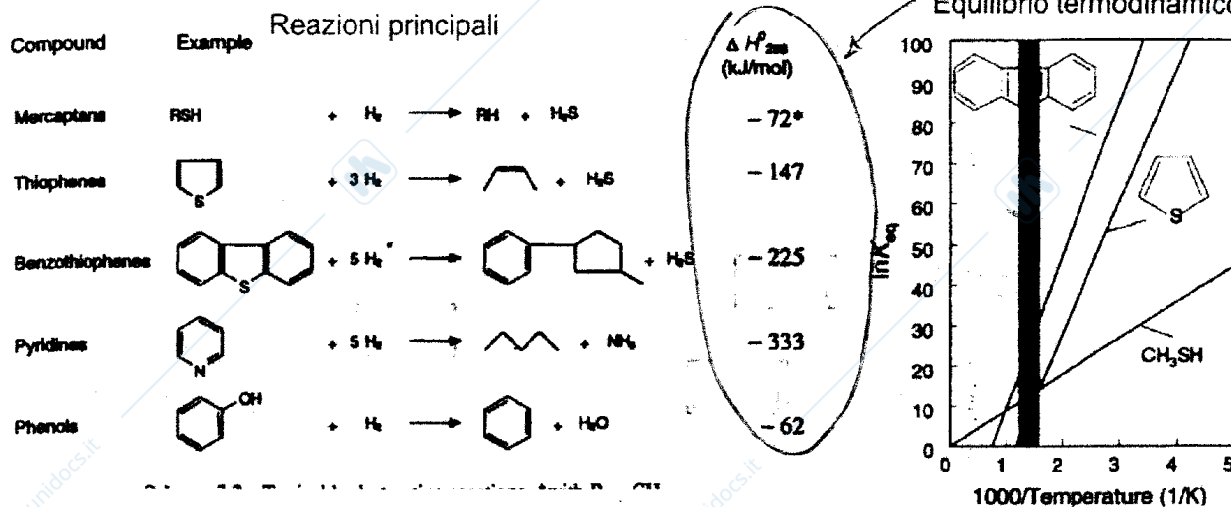
Operazioni fisiche: Distillazione, Estrazione con solvente, Propane desasphalting, Dewaxing, Miscelazione

Reattori termici: Visbreaking, Delayed Coking, Flexicoking, Thermal cracking

Reattori catalitici: Catalytic cracking, Catalytic reforming, Hydrotreating, Hydrocracking, Alkylation, Isomerization

Analizziamo l'hydrotreating, un altro processo di raffineria. Una sua variante è l'hydrocracking. Processo molto più distribuito del FCC all'interno dello schema generale della raffineria. A parte i prodotti in coda alla colonna della distillazione (oli lubrificanti, grassi, asfalti, coke e combustibili industriali), tutte le altre correnti sono sottoposte ad un processo di hydrotreating o hydrocracking.

Hydrotreating- Reazioni e Termodinamica

Sono tutte
esotermiche

Funzione del Hydrotreating è la rimozione dei metalli (HDM: hydrodemetallation) dei composti azotati (HDN: hydrodenitration) e, soprattutto dei composti solforati (HDS: hydrodesulphuration) allo scopo di: rispettare le specifiche sui combustibili prodotti; rispettare i limiti sulle emissioni di raffineria; proteggere i catalizzatori da fenomeni di avvelenamento.

Il processo consiste nell'idrogenazione di composti contenenti M, N, S, O secondo le reazioni esotermiche sopra esemplificate. I $\Delta H^{\circ} < 0$ hanno importanti effetti sull'equilibrio termodinamico.

Il processo non può essere operato a temperature troppo basse perché la cinetica è lenta, né a temperature troppo alte alle quali diviene sfavorito termodinamicamente. Si deve inoltre evitare un'eccessiva la formazione di coke (disattivazione del catalizzatore).

Introduzione

I processi di hydrotreating sono quelli che estraggono dagli idrocarburi gli eteroatomi. Per eteroatomi si intendono tutti gli atomi che non sono idrogeno e carbonio. Gli eteroatomi, presenti in quantità ponderali pari all'1/2% nelle correnti processate, sono in generale i seguenti.

- **Zolfo**, da eliminare prima della successiva combustione dei prodotti, perché forma gli SO_x gas acidi con impatto ambientale negativo (avvelenamento catalizzatori).
- **Azoto**, da eliminare prima della successiva combustione dei prodotti, perché forma gli NO_x gas acidi con impatto ambientale negativo.
- **Ossigeno**, che non da fastidio per un problema di impatto ambientale, tuttavia esso abbassa il potere calorifico al combustibile (vedi formula di Dulong per il calcolo del potere calorifico). Infatti il potere calorifico del combustibile deriva dai forti legami che si formano con acqua e ossigeno rispetto a quelli deboli C-C e H di partenza. Questo fa sì che venga liberato un certo contenuto energetico. Un altro motivo per rimuovere l'ossigeno è il fatto che esso è presente nei fenoli, speci nocive.
- **Metalli**, dei quali un esempio tipico è il vanadio, che ha impatti nocivi soprattutto quando si bruciava olio combustibile nelle centrali elettriche. Essi sono presenti in piccole quantità ma diventano importanti quando si trattano i residui pesanti di raffineria.

Gli eteroatomi vanno estratti in maniera selettiva, attraverso l'utilizzo di idrogeno (hydrotreating). Le reazioni con l'idrogeno sono elencate nella tabella della slide. Esse portano alla formazione dei seguenti composti:

- Facendo reagire l'idrogeno con lo zolfo si ottiene l'**acido solfidrico** H_2S , prodotto estremamente nocivo (presente anche nel gas naturale).
- L'azoto finisce invece in **ammoniaca** (NH_3). L'ammoniaca è un intermedio fondamentale nell'industria di processi, utilizzata per produrre esplosivi e fertilizzanti, oltre ad essere utilizzato per la rimozione degli NO_x (SCR). Mentre l'acido solfidrico è acido, l'ammoniaca è basica.

- L'ossigeno invece viene estratto formando acqua (H_2O). L'acqua è una molecola neutra con tendenza a formare 2 legami con l'idrogeno.

Questi sono i punti di arrivo degli eteroatomi. I punti di partenza possono invece essere differenti.

Per quanto riguarda lo zolfo, esso è presente in diverse forme negli HC. Il mercaptano (RSH) è un composto che può essere pensato formato da una molecola di H_2S senza un H legato a un gruppo alchilico R (paraffina senza un H). Lo zolfo può essere intrappolato in una struttura ad anello, come nel tiofene (tio è un suffisso usato in chimica per denominare i composti solforati), che è un composto stabile. A quest'ultima molecola possono attaccarsi altri 2 benzeni, a formare il dibenzotiofene. In definitiva, le molecole a cui è legato lo zolfo possono avere diversa struttura e diversa stabilità, e pertanto possono richiedere diverse condizioni di processo per essere fatte reagire. Lo stesso discorso è il caso dei composti azotati e ossigenati.

Analisi termodinamica & cinetica

Caratteristiche termodinamiche della reazione: occorre valutare i ΔH° di reazione e i ΔG° di reazione, i primi perchè forniscono il carico termico della reazione, i secondi perchè forniscono la costante di equilibrio.

Per quanto riguarda i primi, essi sono tutti negativi (come si vede dalla slide): i processi di idrotrattamento sono esotermici. Bisogna pertanto asportare calore dai processi. Le reazioni sono esotermiche, sono, grazie alla legge di Vant'Hoff:

$$\frac{d \ln(K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Pertanto le reazioni esotermiche sono favorite a bassa temperatura: la costante di equilibrio aumenta al diminuire della temperatura (NB: questo discorso non vale per le reazioni di combustione, che sono a controllo stechiometrico e vanno praticamente a completamento a qualsiasi temperatura, anche se formalmente sarebbero favorite solo a bassa temperatura). L'equilibrio termodinamico ci dice che per mantenere la costante di equilibrio a valori sufficientemente alti, in accordo col fatto che si richiedono conversioni elevate per queste reazioni, si deve scegliere la condizione operativa più opportuna. La reazione non è a controllo stechiometrico ma termodinamico.

Nella slide, è riportato un grafico che lega il $\ln(K_{eq})$ con il reciproco della temperatura (in K). Sono presenti 3 curve, corrispondenti a 3 reazioni di idrodesolforazione (un mercaptano CH_3SH , il tiofene e il dibenzotiofene). Si nota in tutti i casi la costante di equilibrio cresce verso destra, ovvero al diminuire della temperatura. La costante di equilibrio cresce anche drasticamente perchè i ΔH° di reazione sono elevati. Infatti integrando l'equazione di Vant'Hoff, considerando costante il ΔH° , si ha:

$$\ln(k_{eq}) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + const.$$

Ovviamente bisogna considerare anche la cinetica delle reazioni coinvolte: per avere una velocità di reazione sufficientemente elevata non si può andare a temperature troppo basse, altrimenti c'è il rischio che si congeli la cinetica della reazione, che segue quasi sempre una legge di tipo Arrhenius, ovvero crescente esponenzialmente all'aumentare della temperatura. In generale la cinetica definisce il tempo di reazione, che va rapportato al rapporto tra il volume del reattore a disposizione e la portata volumetrica che si processa. Occorre contenere i costi di investimento associati ai reattori, favorendo la cinetica della reazione.

Altre variabili operative: catalizzatore e p_{H_2}

Esiste una fascia di compromesso in cui il vincolo termodinamico e quello cinetico sono rispettati. Questa fascia è la banda scura in figura. Le altre variabili su cui si può agire sono in primo luogo la presenza di un opportuno catalizzatore (di cui si parlerà in seguito) e la pressione, in particolare la pressione parziale dell'idrogeno, che è un reagente. Ragionevolmente le cinetiche sono favorite all'aumentare della concentrazione dei reagenti (affermazione non vera in generale ma in molti casi, compreso quello considerato). Dal punto di vista termodinamico, si ha a che fare con reazioni eterogenee. Sia riferimento alla seguente reazione di idrodesolforazione di un mercaptano:



Per questa reazione, fissata la temperatura, è fissata anche la costante di equilibrio, che risulta pari a:

$$k_{eq} = e^{\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}} = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{x_{HC} p_{H_2S}}{x_S p_{H_2}}$$


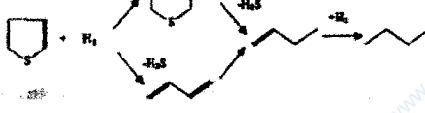

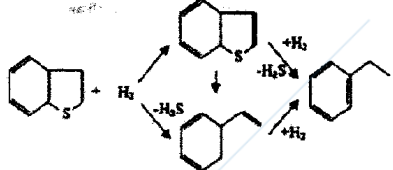
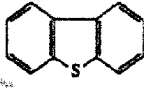
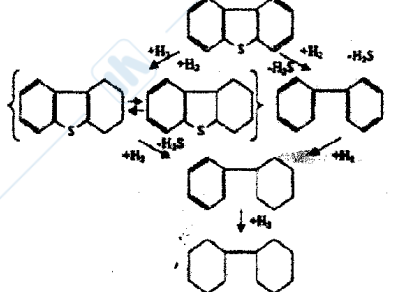
Dove x_{HC} è la frazione molare nel liquido dell'idrocarburo purificato; p_{H_2S} è la pressione parziale dell' H_2S , che si trova allo stato gassoso; x_S è la frazione molare dello zolfo residuo nei composti dei prodotti che al loro interno contengono un atomo di zolfo, questo numero è dettato da normative ed è molto piccolo, non è una variabile a disposizione del progettista ma è un vincolo di progetto; p_{H_2} è la pressione parziale dell'idrogeno, su cui si vuole agire. Quindi, fissata la temperatura, l'unica variabile su cui è possibile operare è la pressione parziale di idrogeno. All'aumentare di questa, diminuisce x_S che soddisfa il vincolo termodinamico, con effetto quindi benefico. In definitiva, l'aumento della p_{H_2} ha un effetto benefico sia sulla termodinamica che sulla cinetica della reazione.

Il consumo di idrogeno varia però a seconda delle reazioni considerate. In particolare all'aumentare della complessità dei reagenti (composti solforati) aumentano i legami insaturi (doppi legami C-C), che sono molto "desiderosi" di legarsi con molecole di H_2 , il cui consumo quindi aumenta (l'idrogeno è "sprecoato"). Esempio: per purificare una molecola di mercaptano serve una molecola di idrogeno, per una di dibenzotiofene ne servono 5. Problema soprattutto perchè l'idrogeno puro è costoso, bisogna cercare di diminuirne i consumi rendendo le reazioni di idrogenazione sempre più selettive. Anche in questo caso, il catalizzatore che velocizza la cinetica ha anche il compito di aumentare la selettività, cercando di non consentire l'idrogenazione di tutti i legami insaturi.

Problema: se prendiamo una corrente uscente dal FCC (benzina con determinate caratteristiche di volatilità e con proprietà antidetonanti) e la trattiamo per rimuovere lo zolfo, si corre il rischio di idrogenare tutto quanto, per la presenza numerosi insaturazione (presenza di aromatici e, in misura inferiore, di olefine). Posizionando prima il FCC e dopo l'hydrotreating, si avrebbe un aspetto benefico, che corrisponde alla facilità di trattare molecole più leggere, ma due aspetti negativi: il consumo di idrogeno aumenta e diminuisce il numero di ottano del combustibile. Ad oggi, per i motivi esposti e per una ancora non adeguata selettività del catalizzatore, si posiziona prima l'HT e dopo il FCC.

HDS-Cinetica

Table 1. Typical organosulfur compounds and their hydrotreating pathway

Type of organic sulfur compound	Chemical structure	Mechanism of hydrotreating reaction*
Mercaptans	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfides	R^1-S-R^2	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disulfides	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Thiophene		
Benzothiophene		
Dibenzothiophene		

* Reaction pathways for alkylated thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene is similar to the reaction of nonalkylated counterparts.

Le reazioni di deidrosolforazione procedono attraverso vie di complessità crescente al crescere del peso molecolare dei composti solforati coinvolti. Il meccanismo determina il seguente ordine di reattività:

- Mercaptani > Sulfidi > Tiofene >
- >Benzotiofene > Dibenzotiofene

Le reazioni di idrogenazione coinvolgono anche i doppi legami dei composti insaturi (olefine, aromatici). A seconda del catalizzatore e delle condizioni operative questa idrogenazione secondaria può avvenire prima o dopo la desolforazione.

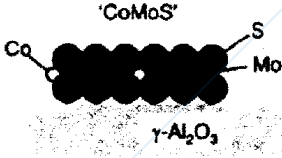
- Problemi:** → Se HT ~~prima~~ ^{post} di FCC
- consumo addizionale di H_2
 - Riduzione del numero di ottano (HDS post FCC)
 - Esotermicità

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

HDS-Condizioni operative

Typical process conditions in hydrotreating of naphtha and gas oils

	Naphtha	Gas oil
Temperature (K)	590-650	600-670
Pressure (bar)	15-40	40-100
H ₂ /oil (Nm ³ /kg)	0.1-0.3	0.15-0.3
WHSV (kg feed/(m ³ _{cat} ·h))	2000-5000	500-3000
Catalyst	Mixed metal sulfides (e.g. CoS/MoS ₂ or NiS/MoS ₂) on γ -Al ₂ O ₃	

La reazione avviene solamente in presenza di catalizzatori. Sono sistemi a base di ossidi misti di Co-Mo o di Ni-Mo (più attivi ma meno selettivi) dispersi su γ -Al₂O₃ che nelle condizioni di lavoro si trasformano in solfuri. Le condizioni operative diventano progressivamente più severe (maggiore temperatura, maggiore pressione, aumento del tempo di contatto) all'aumentare del peso della carica a causa della presenza di composti solforati in maggiore concentrazione e con minore reattività (ragioni cinetiche). Nelle condizioni operative le cariche idrocarburiche più pesanti rimangono allo stato liquido (cfr. T=623 K sul fondo delle colonne di topping atmosferico e Vacuum).

Condizioni operative

Nella slide sono riportate 2 esempi di condizioni operative, uno per una corrente più leggera di nafta e uno per una corrente più pesante di gasolio. Le condizioni operative sono più severe all'aumentare della pesantezza della carica per motivi principalmente cinetici.

Temperatura

In generale temperature sempre più elevate all'aumentare della pesantezza delle correnti alimentate. In generale più le correnti sono pesanti, più sono ricche di molecole in cui lo zolfo è legato in modo più stabile. La reazione è più difficile da fare avvenire e le condizioni operative sono più severe, soprattutto dal punto di vista cinetico. Bisogna pertanto innalzare la temperatura.

Pressione e rapporto H/HC

Alla penalizzazione termodinamica conseguente ad un aumento della temperatura, segue un aumento della p_{H₂}. Pertanto la pressione di esercizio passa da 15-40 bar a 40-100 bar. Aumenta conseguentemente il rapporto H/HC.

Tempo di contatto

All'aumentare del peso della carica idrocarburica trattata aumenta il tempo di contatto. Esso è definito come il rapporto tra il volume del catalizzatore (poiché la reazione è catalitica) e la portata volumetrica. Molto spesso si utilizza la massa di catalizzatore, per cui il tempo di contatto non è dimensionalmente un tempo.

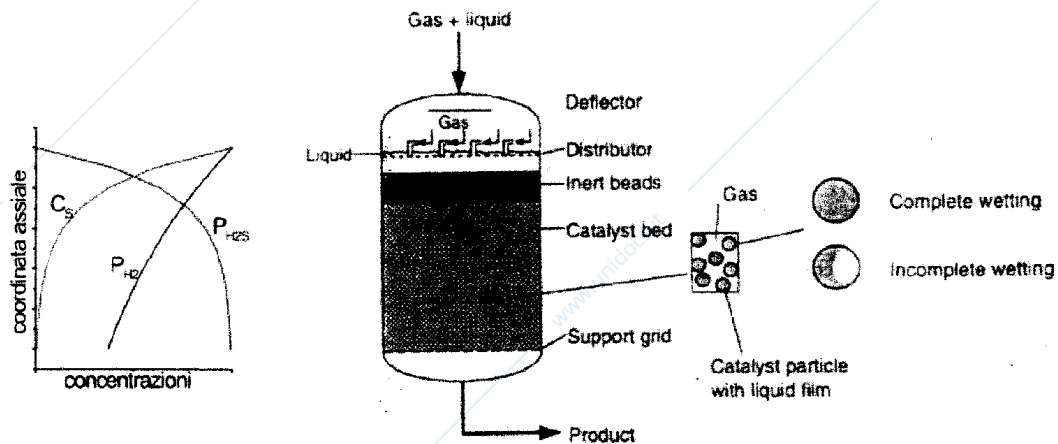
Il WHSV (Weight Hourly Space Velocity) è il reciproco del tempo di contatto, se la cinetica è lenta (gasolio) il WHSV diminuisce, ovvero aumenta il tempo di contatto.

Catalizzatore

Il catalizzatore è formato da allumina, ^{Substrato} molibdeno + cobalto o cobalto + nichel. In realtà in condizioni operative le ultime 2 miscele sono presenti come solfuri; l'allumina ha invece un scopo di supporto morfologico: il catalizzatore è un solido che lavora in superficie, pertanto bisogna avere elevati rapporti superficie/volume. In generale i pori in un catalizzatore si formano come interspazi tra i cristalli (a parte le zeoliti): i reagenti accedono alla superficie se i cristalli di cui è costituiti sono piccoli, così da fornire una maggiore superficie esposta, diminuendo le dimensioni dei pori. Gli elementi molibdeno e cobalto tendono a formare cristalli grossi, soprattutto all'aumentare della temperatura. Per

contrastare questa naturale tendenza, si usa un altro componente (quasi inerte dal punto di vista chimico) come l'allumina, che è un ossido refrattario: (elevata temperatura di fusione) che riesce a mantenere una struttura morfologica fatta di piccolissimi aggregati, impedendo la coalescenza degli elementi attivi. Ad esempio l'allumina è usata nelle marmitte catalitiche, in cui si utilizzano platino, palladio, rodio come catalizzatori; in assenza di ossido disperdente essi formano aggregati, con l'allumina il tenore di questi elementi (rari e quindi costosi) è inferiore all'1%.

Hydrotreating- Reattore Trickle bed



Il reattore trickle bed è un reattore catalitico a letto fisso nel quale una corrente liquida ed una gassosa vengono co-alimentate in testa e fluiscono in equicorrente dall'alto verso il basso. Sono estremamente critici il sistema di distribuzione delle due fasi in testa al reattore ed il controllo della fluidodinamica che deve garantire il bagnamento il più possibile uniforme delle particelle del catalizzatore con un film sottile di liquido al fine di favorire i processi di trasferimento di materia interfase che concorrono a determinare la cinetica del processo.

La configurazione in equicorrente è sfavorevole da un punto di vista termodinamico in quanto in uscita si realizzano simultaneamente basse concentrazioni di reagenti (composti solforati ed H_2) ed alta concentrazione dei prodotti (H_2S). Risulterebbe più efficiente, soprattutto a conversioni elevate, una configurazione controcorrente che però è difficilmente realizzabile per problemi fluidodinamici.

Analisi impiantistica: reattore trickle bed (letto sgogolante)

Bisogna preoccuparsi di fare lavorare il catalizzatore in modo adeguato, realizzando un impianto capace di elaborare migliaia di tonnellate al giorno di idrocarburi. Bisogna gestire poi i problemi legati al trasferimento di materia.

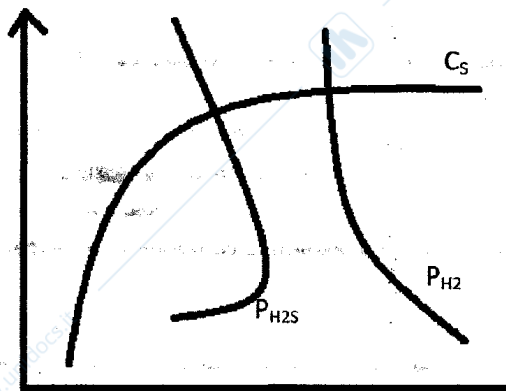
Il problema specifico è il fatto che il sistema reagente è eterogeneo: i reagenti sono gli HC (generalmente liquidi) e gassosi (idrogeno). Inoltre è presente allo stato solido poroso il catalizzatore.

Si realizza un reattore catalitico a letto fisso, in cui le particelle di catalizzatore sono appunto fisse nel reattore. Entrambi i reagenti vengono coalimentati in testa al reattore in equicorrente fino a formare i prodotti. In questa modalità le particelle sferiche sono omogeneamente bagnate da una pellicola di liquido a sua volta lambita dalla corrente gassosa. Questo perché la superficie deve essere completamente a contatto con i reagenti per potere lavorare. In particolare bisogna preoccuparsi del liquido, di solito meno permeante del gas. C'è però il problema dell'ingorgamento del liquido con deviazione del gas. La situazione ottimale è quella in cui la singola particella è circondata da un velo liquido il più possibile sottile, poiché il gas deve attraversarlo, esternamente lambita da una corrente di gas. Il velo liquido ricade dall'alto verso il basso. Questa situazione fluidodinamica è detta trickle flow. La configurazione è equicorrente, che è termodinamicamente meno efficiente, poiché la driving force, che è la differenza di concentrazione, tende ad esaurirsi proseguendo lungo il reattore. In figura si nota la linea verde, che rappresenta concentrazione dei componenti contenenti zolfo nella carica idrocarbureca (x_s precedente). Questo valore deve essere molto basso in uscita dal reattore. In un reattore equicorrente si ha un parallelo aumento della pressione parziale di

H₂S (non controllabile) ed una diminuzione di quella dell'idrogeno (che è controllabile aggiungendo idrogeno all'ingresso). Riguardiamo la formula dell'equilibrio termodinamico:

$$k_{eq} = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{x_{H_2S} p_{H_2S}}{x_S p_{H_2}} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

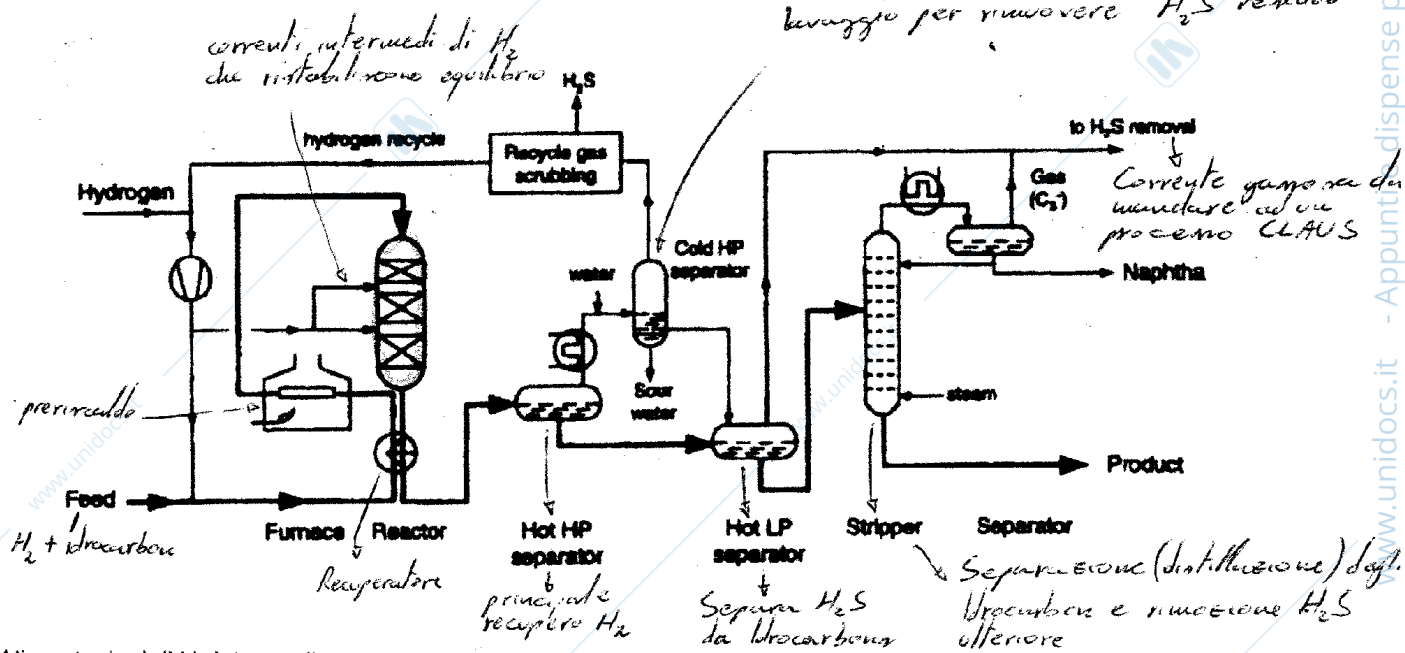
All'uscita x_S è molto piccola e p_{H_2S} molto alta. Sarà difficile riuscire a raggiungere il vincolo di progetto su x_S .



Se fosse controcorrente (alimentando idrogeno dal basso e liquido dall'alto), C_S avrà lo stesso andamento, ma andamento differente di p_{H_2} e p_{H_2S} . In particolare il massimo di p_{H_2} si avrà nella sezione in basso; mentre la p_{H_2S} avrà un andamento più complesso con la presenza di massimi dovuti al moto ascensionale causato dall'idrogeno. (?)

Il reattore si fa comunque in modalità equicorrente perchè, anche se meno efficiente, è realizzabile in termini fluidodinamici. Il flusso trickle flow è realizzabile solo in un reattore equicorrente. Alimentando infatti controcorrente il trickle flow diventa molto instabile: zone in cui prevale il liquido e zone in cui prevale il gas.

HDS-processo



Alimentazioni di H₂ intermedie nel reattore per controllare la temperatura (quench) e favorire la termodinamica.

Separazione dei prodotti in tre stadi:

Separatore di alta pressione → H₂, con H₂S ed NH₃ che dopo lavaggio con H₂O e soluzioni basiche viene riciclato

Separatore di bassa pressione → recupero di H₂S

Stripping → recupero componenti gassose residue

Processo

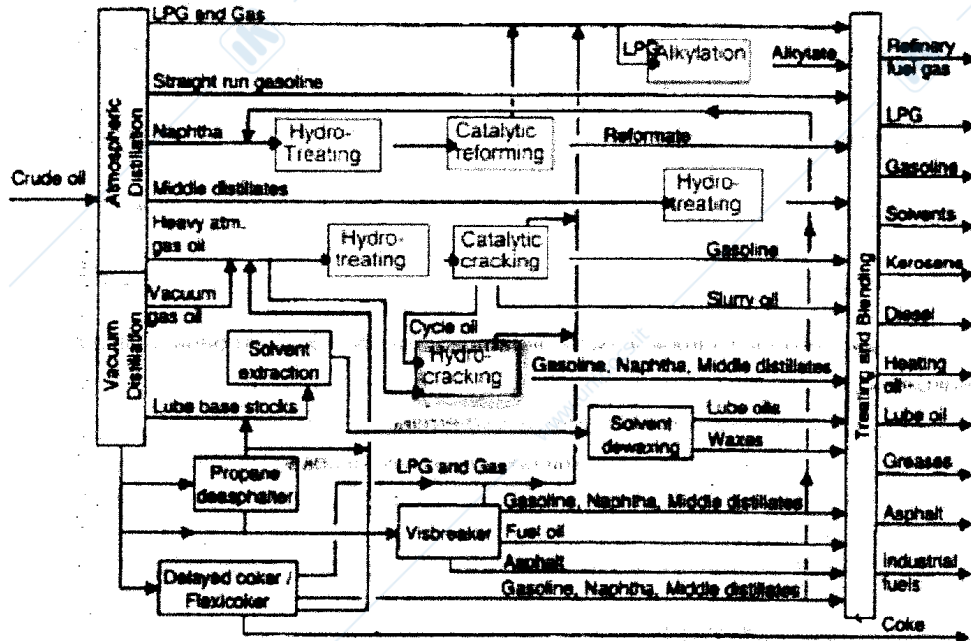
Si analizza come il reattore trickle bed è posizionato nel processo di idrodessolforazione. Nell'alimentazione dall'alto è presente l'idrogeno e la carica idrocarburica, preventivamente preriscaldata per raggiungere le temperature di esercizio del reattore. Notare che lo strato non è unico e che ci sono più alimentazioni intermedie, che è costituita solo da idrogeno. Queste alimentazioni ulteriori presentano dei problemi.

In primo luogo in termini del bilancio energetico, nel reattore trickle bed è difficile realizzare un buono scambio termico e il reattore si comporta in modo adiabatico. Poiché la reazione è esotermica, la temperatura della corrente aumenta, anche se la capacità termica fluente della corrente è elevata. A tale aumento di temperatura, corrisponde una diminuzione della costante di equilibrio della reazione. Per risolvere il problema è possibile raffreddare, riguadagnando la driving force termodinamica, ma senza eccedere il vincolo cinetico. Il raffreddamento è realizzato cambiando la composizione, ovvero alimentando del reagente, in particolare ripristinando l'idrogeno consumato, aumentando la sua pressione parziale. In questo modo attraverso una miscelazione adiabatica si raffredda la corrente.

Si parla di reattore a strati a quench intermedi, ciascun strato funziona come un reattore trickle bed. In uscita dal reattore, scambiatore di calore per recuperare l'entalpia della corrente, preriscaldando l'alimentazione. Poiché si è continuato ad alimentare l'idrogeno, esso è in eccesso rispetto alla stechiometria e poiché è prezioso va recuperato mediante un doppia/tripla separazione. Si usa un separatore a caldo ad alta pressione (Hot HP separator), uno a caldo a bassa pressione (Hot LP separator) e una colonna di stripper per arrivare alle specifiche del prodotto. La separazione principale è effettuata a 2 livelli di pressione perché nella corrente gassosa sono presenti 2 componenti principali: l' H_2 e l' H_2S . Quest'ultimo non va riciclato. Si gioca sulla maggiore affinità dell' H_2S rispetto alla corrente idrocarburica: esso per una certa frazione è disciolto nella carica di idrocarburi. Questa quantità disciolta viene rilasciata soprattutto a bassa pressione. L'idrogeno è invece rilasciato già ad alta pressione. Pertanto nel separatore ad alta pressione si recupera principalmente idrogeno, a cui bisogna comunque effettuare un lavaggio per rimuovere l' H_2S . Si ricicla poi l'idrogeno mandandolo ai quench intermedi. Nel separatore di bassa pressione si ha una corrente gassosa liberata contenente soprattutto H_2S che va mandata ad un'unità di trattamento (CLAUS). La corrente di HC, ormai purificata, è sottoposta a una di stripping con vapore, si alimenta vapore al fondo della colonna con condensatore in testa alla colonna. I gas condensati vanno mandati all'unità di trattamento dell' H_2S .

HYDROCRACKING

Raffineria: schema di flusso



Operazioni fisiche: Distillazione, Estrazione con solvente, Propane desasphalting, Dewaxing, Miscelazione

Reattori termici: Visbreaking, Delayed Coking, Flexicoking, Thermal cracking

Reattori catalitici: Catalytic cracking, Catalytic reforming, Hydrotreating, Hydrocracking, Alkylation, Isomerization

Introduzione

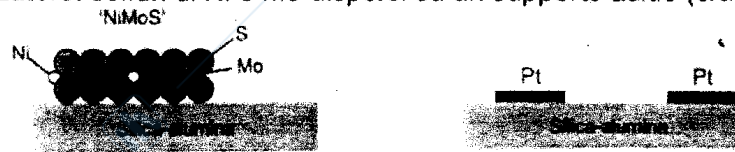
È una variante dell'hydrotreating, che mette insieme le funzionalità anche del cracking, ovvero del processo di FCC. Questa unità si è sviluppata molto negli ultimi anni. La funzione chiave è la produzione di diesel. Esso processa correnti troppo pesanti per essere usate come diesel tal quali, vanno alleggerite (cracking) e saturate (presenza di idrogeno), perchè le olefine e gli aromatici non vanno bene per il diesel. Si vuole un taglio di viscosità di interesse, attraverso un processo di cracking. L'idrogeno ha una doppia funzione: deve saturare per migliorare le proprietà di combustione e rimuovere gli eteroatomi.

Hydrocracking - reazioni e termodinamica

Reaction	Example	ΔH_{298}° (kJ/mol)
Hetero-atom removal		-374
Aromatic hydrogenation		-326
Hydrodecyclization		-119
Alkane hydrocracking		-44
Hydroisomerization		-4

È un processo in cui alle funzioni di idrogenolisi dei legami -S-, -M-, -N-, -O ed idrogenazione è presente anche la rottura di legami C-C. Diversamente dal FCC le reazioni vengono condotte in presenza di elevate pressioni di H_2 . Questo comporta che: il processo è complessivamente esotermico; si ha una diversa distribuzione dei prodotti (praticamente non ci sono insaturi) ed una molto minore formazione di coke (il catalizzatore si disattiva e viene cambiato ogni 1.5 - 2 anni). Si tratta dello stadio chiave nella produzione di combustibile Diesel.

Catalizzatore: solfuri di Ni e Mo dispersi su un supporto acido (cracking)



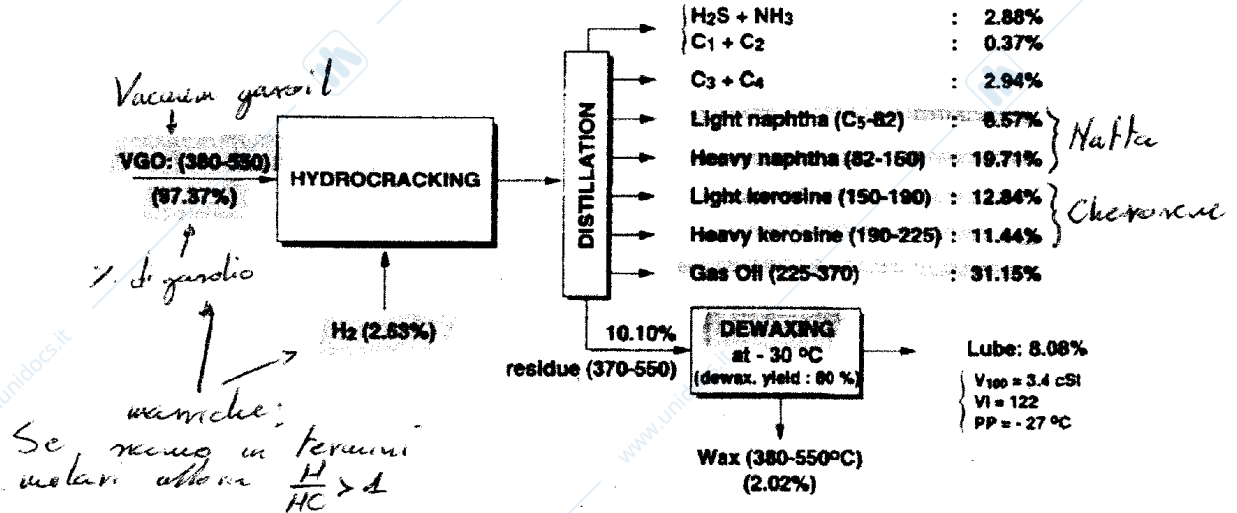
Analisi termodinamica & cinetica

L'hydrocracking è un processo globalmente esotermico. Prevalgono le reazioni di idrogenazione rispetto alle reazioni di cracking. Il compromesso va ricercato mediante una definizione della temperatura idonea e della pressione parziale di idrogeno più opportuna.

Catalizzatore

Dal punto di vista del catalizzatore, bisogna trovare qualcosa che vada bene sia le funzionalità del FCC che per l'hydrotreating. Si ha un supporto disperdente con fase attiva (nichele-molibdeno) per favorire l'idrogenazione, mentre per cracking serve l'acidità, che deve essere garantita dal supporto. Quest'ultimo ha le funzioni di: fornire lavoro chimico, (protoni) e funzione morfologica di supporto, che impedisce l'aggregazione delle fasi attive. Si usano silicoalluminati che creano siti acidi sulla superficie del supporto. Il cracking implica la formazione di coke; bisogna inibire la formazione di coke (composto fortemente deidrogenato) aumentando la pressione parziale di idrogeno. Equilibrio delicato tra l'acidità necessaria per spezzare le molecole e la p_{H_2} , che serve per favorire l'estrazione di eteroatomi e sfavorire la formazione di coke, che bloccherebbe il catalizzatore. Si riesce a fare durare il catalizzatore 1 o 2 anni. La rigenerazione del catalizzatore per combustione come nel FCC non è attuabile in quanto si aggiungerebbe un ulteriore processo esotermico al processo, con uno sbilanciamento termico non gestibile.

Hydrocracking- prodotti



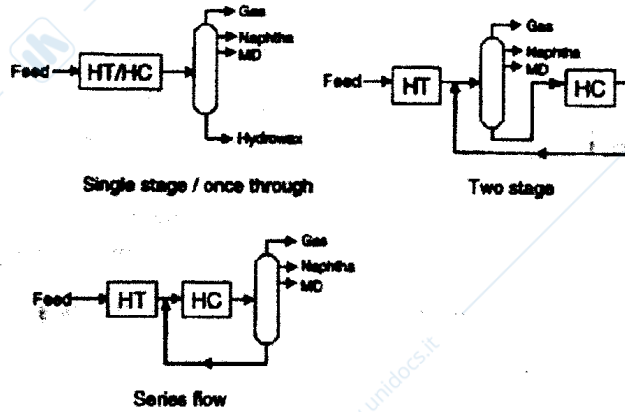
Bilanci materiali

L'alimentazione è gasolio a vuoto, volatile tra 380 e 550 °C. Esso viene fatto reagire con un rapporto ponderale 97.37/2.63. Attenzione al fatto che il rapporto è ponderale, non molare: in termini di rapporto molare l'alimentazione è molto superiore all'unità a favore dell'idrogeno. A valle dell'hydrocracking c'è una distillazione (meno selettiva del FCC). In uscita si hanno dei composti che possono essere usati per realizzare combustibili liquidi, in particolare si produce nafta leggera e pesante, cherosene leggero e pesante. Tutte queste correnti possono essere usate nella formulazione dei combustibili diesel. Il residuo è utilizzato per la produzione di cere e grassi minerali.

Hydrocracking- processo e condizioni operative

Problema: la presenza di composti azotati basici può bloccare la funzionalità dei siti acidi del catalizzatore. Per risolverlo si preferisce operare in due stadi, nei quali il primo svolge la funzione HDN.

HT: hydrotreating
 HC: hydrocracking



Condizioni operative: più severe rispetto a quelle del hydrotreating in quanto trattano cariche più pesanti e si deve far fronte all'endotermicità delle reazioni di cracking

	Mild	Single stage/first stage	Second stage
Temperature (K)	670-700	610-710	530-650
H ₂ pressure (bar)	50-80	80-130	80-130
Total pressure (bar)	70-100	100-150	100-150
Catalyst	Ni/Mo/S/γ-Al ₂ O ₃ + P ^a	Ni/Mo/S/γ-Al ₂ O ₃ + P ^a	Ni/W/S/USY zeolite

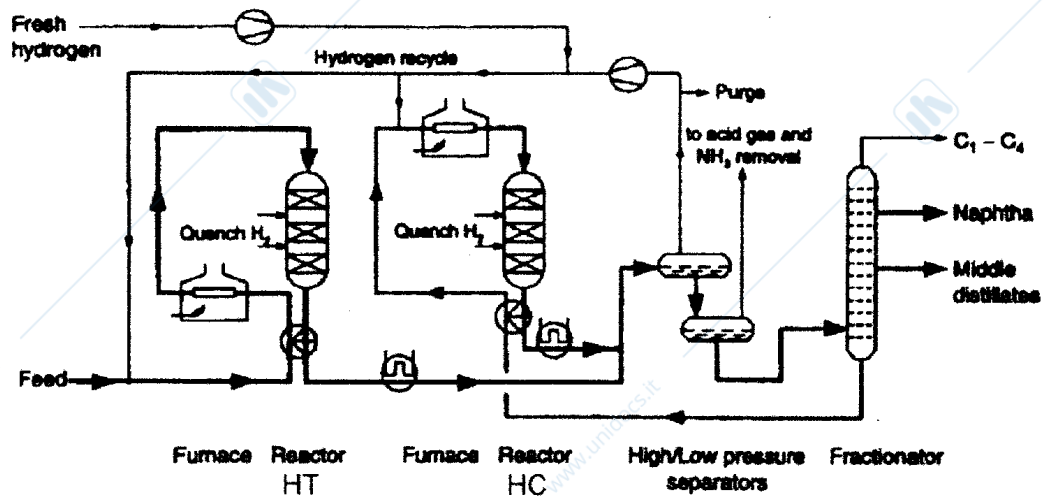
^a Increases activity for nitrogen removal.

Analisi impiantistica

Switch all'hydrotreating

Si opera con reattori di tipo trickle bed, con quench di idrogeno intermedi. Una differenza importante è che i reattori sono più di 1, questo per la ragione seguente. I composti azotati sono tipicamente basici, mentre quelli solforati sono tendenzialmente acidi. Il catalizzatore di hydrocracking è acido, non va bene alimentarlo con un composto basico, che si legherebbe a tali siti impedendogli un corretto funzionamento. Per evitare questo fenomeno è possibile realizzare molto bene il catalizzatore oppure si spezza il processo: tipicamente HT e HC, zorzando in serie. Nel HT avviene la rimozione dei composti azotati, nell'HC di quelli solforati. Poiché l'HC tratta composti più pesanti dell'HT (preso da solo), le condizioni di processo dovranno essere ancora più severe: temperatura più elevata e conseguentemente P_{H2} più elevata.

Hydrocracking-processo

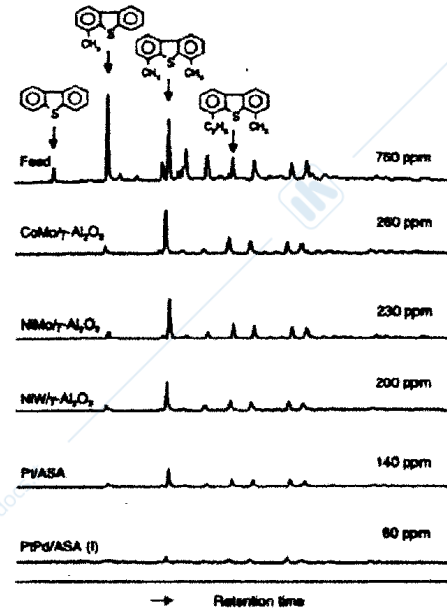
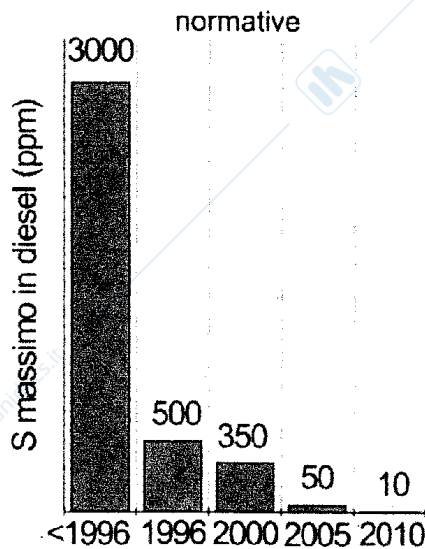


Processo

Processo simile all'HT, la differenza è che ci sono 2 reattori. Il frazionatore finale necessita di una colonna di distillazione, al contrario nell'HT bastava una colonna di stripping con vapore.

TRATTAMENTO DEI RESIDUI PESANTI

HDS-prospettive



Confronto tra diversi catalizzatori

La normativa ha previsto e prevederà una **progressiva diminuzione del contenuto di S nel combustibile**.

Assumendo una cinetica del primo ordine ed un'alimentazione contenente 1.5% di S risulta:

$$\eta = 1 - \exp(-k\tau) \text{ dove } \eta: \text{conversione } \tau = V/Q \text{ tempo di contatto}$$

Il rispetto dei vincoli per gli anni 2005 e 2010 comporta un incremento del volume di reattore a parità di produttività di 3.5 e 4.5 volte rispettivamente. Tali incrementi sono però sottostimati se si considera che le specie solforate residue sono anche le più difficili da convertire. Occorre quindi: i) operare in condizioni più severe ($>P_{H_2}$); ii) sviluppare catalizzatori più attivi; iii) migliorare la tecnologia dei reattori.

I raffinatori nell'ultimo decennio hanno avuto **3 problematiche fondamentali**, la prima relativa al mercato mentre le altre 2 legate all'impatto ambientale.

1) Cambiamento del mercato.

Il mercato odierno si è evoluto a favore del gasolio in sfavore della benzina. Oggi si ha quindi una sottocapacità di produzione di gasolio e una sovracapacità di produzione di benzina. Questo sbilanciamento è stato evidenziato maggiormente dalla crisi economica.

2) Contenuto di zolfo

Le normative sono diventate sempre più strette riguardo il tenore di zolfo ammissibile nei combustibili. Fino a metà degli anni '90 nel diesel erano ammesse 3000 ppm di S, un valore molto semplice da garantire. Si è poi passati a tenori di 500 ppm, fino ad arrivare ad oggi a 10 ppm di zolfo.

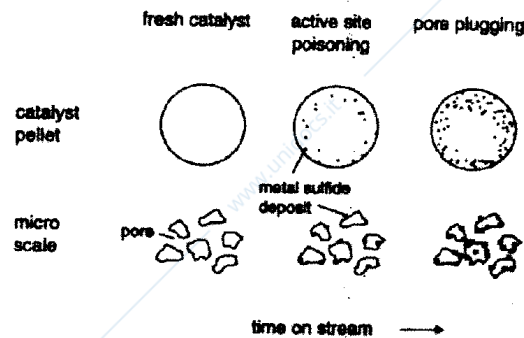
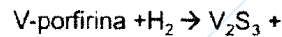
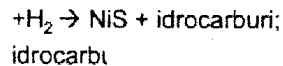
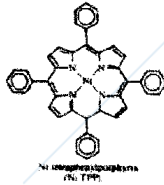
Assumendo come tenore di zolfo nei residui pesanti pari all'1% (10'000 ppm), alcuni anni fa bastava una conversione del 70%, mentre oggi è necessaria una conversione del 99.9%.

Hydrotreating dei residui pesanti

Scopo: diminuire la produzione di olio combustibile ed aumentare quella dei distillati medi

Problemi:

- presenza di sostanze pesanti con polinuclei aromatici (asfalteni) con una forte tendenza a formare coke
- Presenza di elevati contenuti di metalli che provocano la disattivazione del catalizzatore



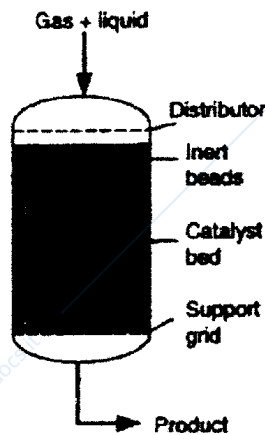
Soluzioni:

- Adozione di condizioni operative più severe rispetto a quelle del hydrotreating di cariche convenzionali
- Utilizzo di catalizzatori di deidrometallazione
- Utilizzo di reattori e configurazioni di processo che consentano il ricambio periodico di catalizzatore

3) Residui pesanti

Per fare fronte alla crescente richiesta di gasolio è aumentata la produzione dei residui pesanti. Essi sono considerati dai raffinatori alla stregua di un rifiuto, in passato venivano bruciati (con elevato impatto ambientale connesso) per produrre energia, ricevendo anche sovvenzioni (certificati verdi). La produzione di residui pesanti è aumentata perchè si processano greggi anche di qualità scadente, mentre non sono più elargiti i certificati verdi per la combustione di tali residui. I residui pesanti vanno quindi trattati con processi di Hydrotreating e Hydrocracking. I problemi connessi a tale trattamento sono relativi al fatto che le molecole sono più grosse e che contengono molti eteroatomi, non solo zolfo, ossigeno ed azoto ma anche molecole che contengono metalli, perchè si formano le porfirine, composti con legati all'interno metalli quali Ni, Fe, Va. Diversamente dallo zolfo, che può essere rimosso tramite la formazione di un gas (H_2S), questi metalli formano idruri non volatili che si accumulano sulla superficie del catalizzatore, tendendo a disattivarlo.

Possibili tipologie di reattore



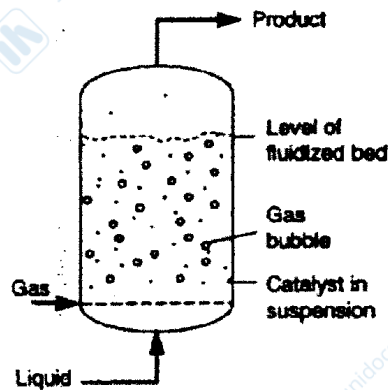
Letto fisso (trickle bed)

Fluidodinamica PFR

Problemi di smaltimento del calore:

Scarsa efficienza del catalizzatore:

Difficile ricambio del catalizzatore



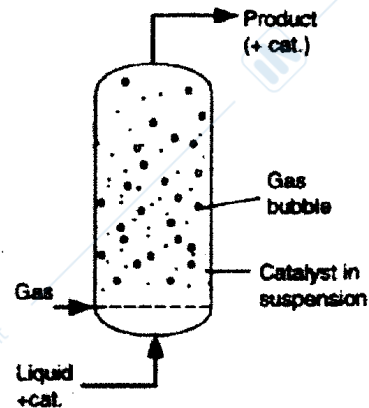
Letto fluido (ebullated bed)

Ottimo scambio termico

Buona efficienza del catalizzatore

Possibile ricambio del catalizzatore

Fluidodinamica CSTR



Letto trascinato (slurry bed)

Ottimo scambio termico

ottima efficienza del catalizzatore

Fluidodinamica PFR

Difficoltà di separazione del catalizzatore

dai prodotti

Con riferimento ai 2 problemi ambientali citati, si può affermare che trattare i residui pesanti, rispettando al contempo le normative, porta ai seguenti problemi.

- Il fatto che le molecole che compongono i residui pesanti siano molto grosse implica che esse facciano più fatica ad entrare nei pori del catalizzatore. La diminuzione del coefficiente di diffusione comporta la necessità di accorciare i tempi di diffusione ($t_c = \frac{L^2}{D}$) accorciando il cammino di diffusione, ovvero facendo le particelle più piccole. L'adozione di particelle di catalizzatore piccole aumenta però molto le perdite di carico.
- La ricerca di conversioni sempre più spinte (99.9%) non permette l'adozione di reattori con fluidodinamica di tipo CSTR. Infatti a conversioni superiori all'80% il volume del reattore necessario sarebbe enorme, a causa della cinetica molto lenta che si realizza: la miscelazione che si realizza nel reattore lo fa lavorare tutto alla concentrazione di uscita del reagente, che è molto bassa; la cinetica risulta pertanto depressa. È necessario adottare un reattore PFR, oppure una serie di CSTR. (per approfondire: vedi "Reattori", file excel e word).

Reattoristica

A livello processistico, si può fare riferimento a diverse tipologie di reattore:

- Reattore a letto fisso (trickle bed).** È il reattore usato nei processi di hydrotreating e di hydrocracking, nel caso di cariche abbastanza leggere. La configurazione tipica è di tipo trickle bed con letto granulare e alimentazione di liquido e gas dall'alto. Questa soluzione è adottata perchè è semplice e con fluidodinamica di tipo plug flow (flusso a pistone), che presenta le migliori prestazioni dal punto di vista reattoristico. Il problema dello smaltimento del calore è tramite la realizzazione di quench intermedi introducendo idrogeno freddo che inoltre sposta l'equilibrio termodinamico ad una situazione più favorevole. Il problema più grosso è legato alle perdite di carico; la consistenza dimensionale delle particelle deve essere di qualche mm, non inferiore. Le perdite di carico in un letto impaccato si calcolano con la formula di Hergun:

Nota la portata del gas e la sezione della colonna si conosce la velocità del gas. La valutazione delle perdite di carico (e dei relativi costi di esercizio) consente di determinare un valore ottimale della sezione della colonna. Allo scopo si utilizza l'equazione di Ergun:

$$\frac{\Delta P}{z} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_G \cdot v}{d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_p \cdot v^2}{d_p}$$

$$\frac{\Delta P}{z} = \text{perdita carico per lunghezza di letto } z \text{ [Pa/m]}$$

$$\varepsilon = \text{grado di vuoto del letto} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_p}$$

$$\rho_p = \text{densità letto [kg/m}^3\text{]}$$

$$\rho_r = \text{densità particelle adsorbenti [kg/m}^3\text{]}$$

$$\mu_G = \text{viscosità gas [kg/(m}\cdot\text{s)]}$$

$$d_p = \text{diametro particelle [m]}$$

$$v = \text{velocità gas [m/s]}$$

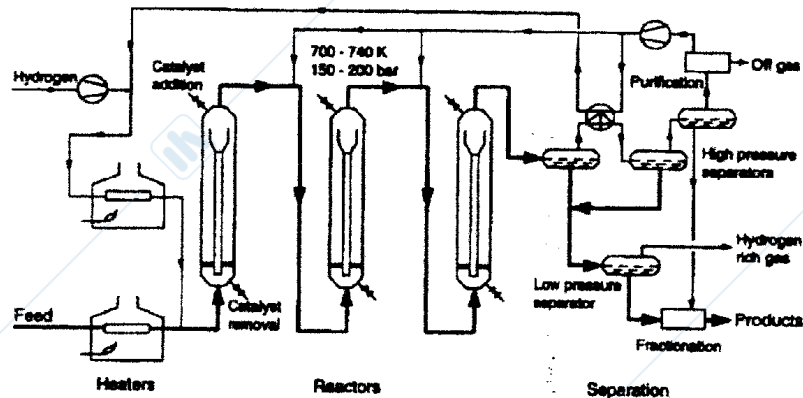
$$\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_G \cdot v}{d_p^2}$$

In questo caso la dimensione caratteristica è d_p , poichè i condotti in cui si realizza il moto del fluido hanno lo stesso ordine di grandezza del diametro delle particelle. Vi sono fenomeni di instabilità geometrica dovuti al fatto che i condotti non sono a sezione costante. Operando con grandi particelle le perdite di carico si riducono ma diminuisce l'efficienza dello scambio di materia. Un'altra problematica è legata al fatto che se il catalizzatore si disattiva va fermato tutto e scaricato; l'evento è fattibile se si verifica annualmente, non più frequentemente. Il trickle bed non è usato per trattare i residui pesanti proprio per il problema delle perdite di carica trattato.

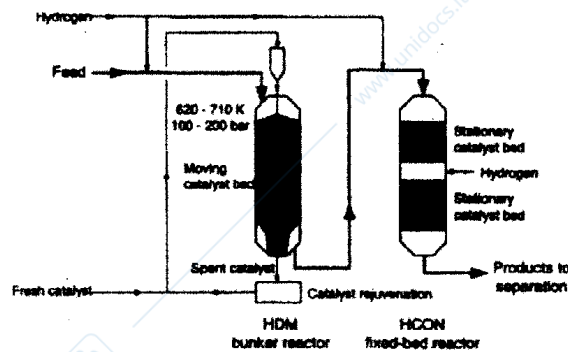
- **Reattore a letto fluido (ebullated bed).** Il letto fluido si verifica quando il Δp all'interno del letto raggiunge un valore tale da spostare il letto stesso, si realizza un equilibrio dinamico tra forze di trascinamento e forze gravitazionali: $\Delta p S = m_{cat} g$. L'alimentazione di liquido e gas in questo caso avviene dal basso. Nel caso di sollevamento, il letto agisce espandendosi, così da aumentare il grado di vuoto ($\frac{\text{volume vuoto}}{\text{volume totale}}$, per letti fissi è circa 0.4) e quindi ristabilire l'equilibrio. Si hanno quindi velocità minori negli spazi interparticellari: meccanismo di autocontrollo della perdita di carico, che a un certo punto fallisce per l'instabilità presente. Guadando la singola particella: forza di gravità proporzionale al volume, forza di trascinamento proporzionale alla superficie. Le particelle in cui prevale il termine gravitazionale cadono, le altre si alzano (distribuzione probabilistica). Si ha quindi un continuo rimiscelamento delle particelle, il catalizzatore è in condizioni di perfetta miscelazione: la fluidodinamica è di tipo CSTR. È possibile una rigenerazione in continuo del catalizzatore, senza un fermo dell'impianto: la disattivazione fronteggiata con ricambio in continuo. Il problema risiede nel fatto che il reattore funziona come un CSTR, non adottabile singolarmente date le elevate efficienze di conversione richieste.
- **Reattore a letto trascinato (slurry bed).** Quando la velocità è troppo elevata, tutte le particelle si muovono verso l'alto: la forza gravitazionale non compensa quella di trascinamento. Questa situazione si ha nel riser del FCC. In questo caso le perdite di carico si autoregolano (non sono più un problema) e le particelle sono piccole (si può gestire la diffusione in modo efficace). Il riser, o reattore a letto trascinato, presenta tutti i vantaggi del letto fluido e inoltre la fluidodinamica rimane tendenzialmente plug flow. Il problema sono le cariche liquide con immerso il catalizzatore solido. Vanno separate le particelle di catalizzatore solido dal liquido. Qui, a differenza del caso del FCC, la separazione è molto difficoltosa perché non c'è molta differenza di densità tra liquido e solido: non è possibile la separazione con un ciclone (gravitazionale o centrifugo).

La soluzione è un compromesso: batteria di reattori a forte miscelazione interna. In pratica si usano 3 letti fluidi con fluidodinamica di tipo CSTR.

Hydrotreating dei residui pesanti – esempi di processo



Letto fluido



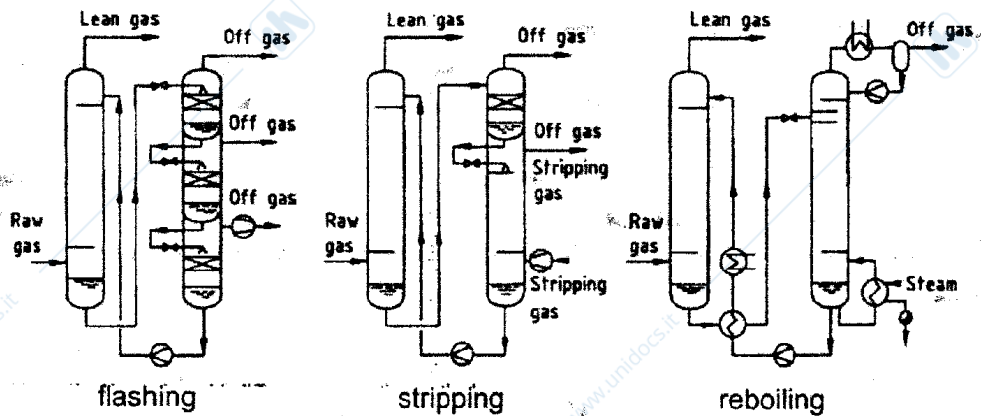
Letto fisso

Processo

Stesse considerazioni riguardanti la temperatura e l'idrogeno. La specificità risiede nel reattore, che in questo caso è un letto fluido, non trickle bed a strati. I reattori sono in serie con alimentazione di idrogeno freddo tra uno e l'altro. Ne servono 3 appunto per raggiungere spinte conversioni. Con cariche meno aggressive si può usare una variante del letto fisso, reso possibile tramite la cura della geometria delle sfere di catalizzatore. In questo caso si ha un letto riempito di sfere, che scivola lentamente verso il basso. Si realizza quindi un letto mobile catalitico, la differenza rispetto a un letto fisso canonico è che il rimpiazzo del catalizzatore può avvenire in continuo.

PURIFICAZIONE CORRENTI GASSOSE

Processi di purificazione di correnti gassose per assorbimento



Absorbimento: la purificazione avviene per contattamento della corrente gassosa con una corrente liquida in grado di assorbire selettivamente le specie che si vogliono sottrarre. Il contattamento avviene in una configurazione controcorrente alimentando la portata gassosa e quella liquida rispettivamente dal basso e dall'alto di una colonna al cui interno sono presenti dispositivi atti a favorire il trasferimento di materia da una fase all'altra (piatti, corpi di riempimento). La corrente gassosa purificata esce dall'alto della colonna mentre dal basso defluisce il solvente liquido saturo delle specie che si sono sottratte. Per motivi economici ed ambientali è necessario riutilizzare il solvente, rigenerandolo tramite asportazione delle specie assorbite.

I processi di assorbimento si classificano anche in funzione delle modalità di rigenerazione:

Flashing: le specie assorbite vengono liberate per semplice espansione del solvente

Stripping: la rigenerazione avviene per contattamento del solvente con una corrente gassosa "inerte"

Reboiling: Il desorbimento delle specie assorbite avviene per effetto del riscaldamento del solvente

Introduzione

Lo zolfo è presente sia nell'olio che nel gas naturale, poichè essi hanno origine biologica, derivano da resti di microorganismi. Mentre nel petrolio lo zolfo è presente in composti solforati (trasformati in H_2S dall'hydrotreating), nel gas naturale lo zolfo è presente come H_2S (al limite mercaptani RSH). L' H_2S è un gas estremamente tossico, che va trasformato in una specie meno inquinante. Analizziamo il processo di purificazione del gas grezzo allo scopo di rimuovere lo zolfo e la CO_2 presente.

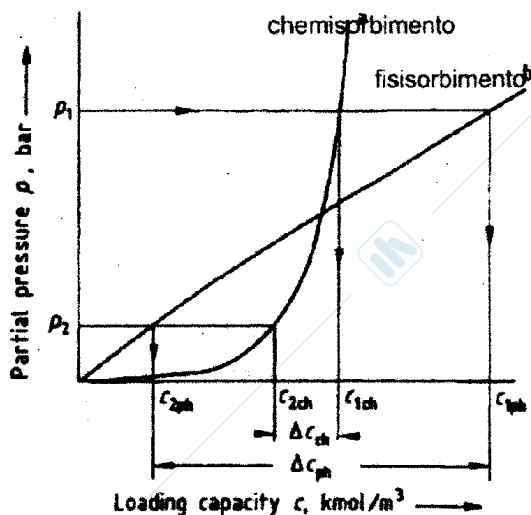
Dal punto di vista chimico l' H_2S è un acido, il suo destino è accomunato a quello della CO_2 , un'altra molecola acida. Poichè la separazione non può essere basata in questo caso né sulla densità né sulla volatilità, la proprietà chimica che viene sfruttata per la separazione di questi composti è l'acidità dei componenti che si vogliono rimuovere.

Per farlo è necessario l'utilizzo di un solvente per realizzare l'assorbimento. Rimozione dell' H_2S per contattamento con un liquido in una colonna di assorbimento ("assorbimento" è un termine generico, "assorbimento" è passaggio di gas in un liquido, "adsorbimento" è passaggio di gas in un solido). In testa alla colonna di assorbimento entra il solvente liquido, in coda entra il gas da trattare. Il gas risale all'interno della colonna per il gradiente di densità ed esce alla testa della colonna purificato, impoverito del componente che rimane selettivamente all'interno del liquido. Il liquido esce dal fondo arricchito di tale componente (nel nostro caso H_2S e CO_2). Il solvente scaricato dal fondo della colonna di assorbimento è costoso e inquinante, va quindi rigenerato per potere essere riutilizzato. Si realizza quindi la rigenerazione in un'altra colonna, mediante la quale si rimuove il componente inquinante nel solvente. I meccanismi di rigenerazione sono influenzati da temperatura, pressione e composizione. Si gioca sulla temperatura e sulla pressione: tipicamente per rigenerare si diminuisce la pressione o si aumenta la temperatura o entrambi. I processi di rigenerazione possono essere classificati come:

- **Flashing.** Il desorbimento della specie contaminante è realizzato tramite una espansione del solvente. Problema di volatilità del solvente, che deve essere bassa affinché esso non evapori. Il contaminante ottenuto è praticamente puro.
- **Stripping.** L'altro modo per intervenire sulla pressione è quello di farlo selettivamente, diminuendo la pressione parziale dell' H_2S . Questo si fa diminuendo la sua frazione molare nel solvente, ovvero diluendolo. Il processo avviene alimentando del gas inerte dal fondo della colonna. Il contaminante è presente diluito nella corrente gassosa.
- **Reboiling.** I processi di assorbimento sono esotermici: elevata affinità tra il componente da rimuovere e il liquido, i fattori entalpici diminuiscono l'energia nello stato assorbito. Aumentando la temperatura si sfavorisce il processo di assorbimento e si favorisce il trasferimento del componente dal liquido al gas. Bisogna anche in questo caso stare attenti a non evaporare il solvente, bisogna solo degasare un liquido.

In generale, i bilanci materiali complessivi prevedono la separazione di una corrente di raw gas in 2 correnti: una di lean gas, esente da contaminanti e una di off gas, che contiene il contaminante in modo concentrato. Il solvente idealmente non si consuma poiché è rigenerato, in realtà a causa della sua volatilità è necessario prevedere un reintegro del solvente.

Fisiorbimento e chemisorbimento: fattori termodinamici



Absorbimento fisico

È caratterizzato da interazioni di tipo fisico (forze di Van der Waals) tra le molecole della specie che si assorbe e le molecole del solvente. L'equilibrio termodinamico è regolato dalla legge di Henry

$$p_i P = H_i(T) x_i$$

Si stabilisce quindi un legame lineare tra la pressione parziale della specie i in fase gas ed il quantitativo di i disciolto nel solvente in un ampio intervallo operativo. Applicando la condizione di equilibrio termodinamico sul fondo della colonna (dove sarà solo approssimata per effetto della cinetica di trasferimento di materia) si deduce che è possibile separare notevoli quantità di i con relativamente poco solvente se la sua pressione parziale nel gas alimentato è elevata. La pressione ha un forte effetto sull'equilibrio

Absorbimento chimico

È caratterizzato dalla formazione di legami chimici tra le molecole della specie che si assorbe e quelle di un composto già disciolto nel solvente. Tipicamente si utilizzano reazioni con equilibri chimici molto favoriti (es soluzioni alcaline per assorbire gas acidi) che procedono praticamente fino ad esaurimento del reagente

$$c_i = \frac{c_{tot} K_i P_i}{1 + K_i P_i} \quad \text{dove } K_i \gg 1 \text{ costante di equilibrio della reazione in soluzione; } c_{tot} \text{ capacità di assorbimento}$$

Sul fondo della colonna è possibile asportare buone quantità della specie i con moderate quantità di solvente anche trattando gas con basse P_i . Al crescere della pressione parziale di i il solvente si satura rapidamente. In generale la pressione ha scarso effetto sull'equilibrio di assorbimento.

Meccanismo di assorbimento

Per operare il trasferimento del contaminante dalla fase gassosa alla fase liquida, si può giocare su interazioni chimiche o fisiche.

- **Le forze di interazioni fisiche** le interazioni avvengono tra le molecole e non tra gli atomi, in modo non selettivo. Queste portano ad esempio alla condensazione di un vapore. Queste interazioni sono dette forze di Van Der Waals. Il passaggio da gas a liquido con meccanismo fisico è la legge di Henry: $y_i p = H_i x_i$. Essa prevede un legame lineare della pressione parziale del componente i e la frazione molare del componente i nel liquido. La costante di proporzionalità è detta costante di Henry. Nel piano pressione parziale vs concentrazione del componente in

esame, la legge di Henry è una retta in tale piano. La legge di Henry si utilizza in particolare quando si è in presenza di un gas incondensabile, ovvero un gas che si trova a temperature superiori alla sua temperatura critica e pertanto che non condensa per semplice compressione, ma tuttavia si scioglie in un liquido in virtù delle interazioni di tipo Van Der Waals tra le sue molecole e quelle del solvente.

Le forze di interazioni chimiche si hanno quando sono presenti interazioni specifiche tra atomi a 2, si ha la formazione di un legame chimico tra 2 atomi, che mettono in comune tra di loro una nuvola elettronica. Vi è quindi un'interazione specifica tra la molecola o un atomo di i e quella di solvente (interazione 1 a 1, non 1 a molti come nel caso delle interazioni fisiche). Per esempio se nel solvente mettiamo delle molecole basiche, si verranno a creare interazioni specifiche tra le molecole basiche e quella acide di H_2S o CO_2 . Il chemisorbimento non è governato da una legge lineare, ma da una legge di tipo Langmuir (vedere adsorbimento):

$$\theta_A = \frac{K_{ads} p_A}{1 + K_{ads} p_A}$$

L'isoterma di Langmuir è applicabile a rigori per l'adsorbimento. Qui però il discorso è simile, a patto di sostituire ai siti attivi i centri basici presenti nel solvente, la cui quantità totale è costante (C_{tot}). Dal punto di vista grafico, l'equazione non è più lineare e vi è la presenza di un asintoto in corrispondenza di C_{tot} , infatti in corrispondenza di tale valore si ha saturazione di tutte le molecole basiche disponibili. Un solvente chimico ha una grande sensibilità a basse pressioni parziali, poi si satura e perde di efficienza.

In pratica operando a pressioni parziali basse, conviene utilizzare un solvente di tipo chimico, che consente di operare con maggiori concentrazioni e minori portate di solvente; ad elevate pressioni parziali il rapporto si inverte ed è meglio utilizzare un solvente di tipo fisico, con comportamento lineare.

Fisiorbimento: deviazioni dall'idealità

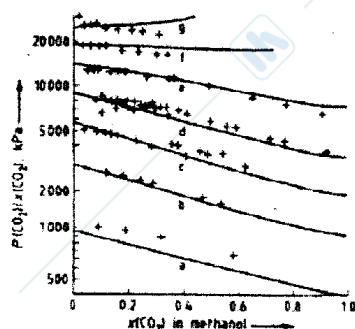


Figure 1. Solubility of carbon dioxide in methanol. Data from [14]; lines calculated with UNIQUAC. a) $t = -60^\circ C$; b) $t = -40^\circ C$; c) $t = -20^\circ C$; d) $t = 0^\circ C$; e) $t = 25^\circ C$; f) $t = 50^\circ C$; g) $t = 75^\circ C$.

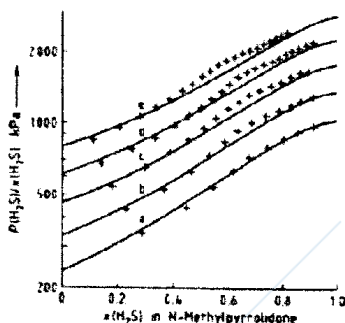


Figure 2. Solubility of hydrogen sulfide in N-methylpyrrolidone. Data from [10]; lines calculated with UNIQUAC. a) $t = 0^\circ C$; b) $t = 10^\circ C$; c) $t = 20^\circ C$; d) $t = 30^\circ C$; e) $t = 40^\circ C$.

Il fisiorbimento è un fenomeno debolmente esotermico

$$\Delta H_i^{obs} \approx \Delta H_i^o$$

È quindi favorito al diminuire della temperatura.

I dati di solubilità non sono sempre espressi tramite la costante di Henry. Si usano formulazioni equivalenti che fanno riferimento alla concentrazione molare o molale di i in soluzione quali:

$$y_i P = H_i(T) x_i$$

$$y_i P = H_i^m(T) m_i$$

$$y_i P = H_i^c(T) c_i$$

Si usano anche coefficienti di solubilità definiti come rapporto tra le quantità di soluto e solvente ad una pressione parziale di 1 atm.

Nei calcoli rigorosi occorre tenere presente che si possono verificare significative deviazioni dall'idealità soprattutto in condizioni pratiche che richiedono elevate frazioni molari di soluto nel solvente. Rigorosamente la condizione di equilibrio termodinamico è rappresentata dall'equazione:

$$\phi_i(T, P, \bar{v}) y_i P = \gamma_i(T, P, \bar{v}) x_i H_i(T) \exp\left(\frac{V_i^L (P - P^s)}{RT}\right)$$

Tendenzialmente per i processi di fisiorbimento si analizza il ΔH_{ads} di reazione. L'assorbimento di tipo fisico può essere assimilato a una condensazione, l'effetto della temperatura non è così forte come quello della pressione. Si preferisce pertanto operare sulla pressione. Da notare la definizione della costante di Henry, che può essere riferita

sia alla frazione molare, sia alla concentrazione molare oppure anche alla molalità ($\text{mol}/\text{kg}_{\text{solvente}}$). Un buon solvente rispetto alla capacità di attrarre selettivamente la specie i è caratterizzato da una bassa costante di Henry. Il reciproco della costante di Henry è detto solubilità, che è in questo caso da massimizzare. La costante di Henry deve comunque avere le dimensioni di una pressione.

La legge di Henry scritta in precedenza presuppone l'idealità della fase gassosa (si utilizza la pressione parziale, non la fugacità) e della fase liquida (non sono presenti coefficienti di attività). I processi di assorbimento spesso operano sotto pressione, in questo caso bisogna considerare anche i coefficienti di fugacità perchè il gas non è approssimabile a ideale, calcolando i coefficienti di fugacità tramite l'utilizzo di un'equazione di stato. Per quanto riguarda i coefficienti di attività, si adotta la convenzione antisimmetrica: il coefficiente di attività è unitario quando $x_i \rightarrow 0$ (la convenzione simmetrica definisce il coefficiente di attività unitario quando il componente è puro, ovvero $x_i \rightarrow 1$). Utilizzando la convenzione antisimmetrica bisogna calcolare il coefficiente di attività (sempre dipendenti dalla composizione della fase liquida), in quanto la diluizione non è infinita ma anzi deve essere limitata per limitare la portata di solvente. Inoltre le costanti di Henry si definiscono ad un certo livello di pressione, vanno corrette tramite un fattore di tipo Poynting. In generale:

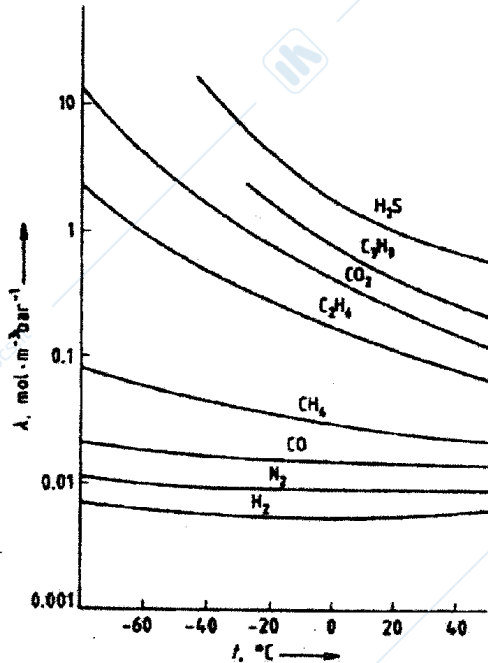
$$p_i(T, p, y)_p = \gamma_i(T, p, x) x_i H_i(T) e^{\frac{v_i^\infty (p - p_i)}{RT}}$$

Dove v_i^∞ è il volume molare del liquido a diluizione infinita.

I coefficienti di attività alterano significativamente la legge di Henry. In figura sopra assorbimento di CO_2 in metanolo, sotto assorbimento di H_2S in solvente n-metilpirridone. Nel diagramma sopra, in ordinata c'è il rapporto tra la pressione parziale del contaminante e la sua frazione molare nel liquido. Si notano degli andamenti che si scostano dall'idealità (dovrebbero essere rette orizzontali). Nel diagramma sopra diminuiscono all'aumentare di x , al contrario di quello di sotto in cui aumentano. L'unico valore in cui vale rigorosamente la legge di Henry formulata in precedenza è il valore sull'intercetta, che ingloba il coefficiente di attività a diluizione infinita. Nel primo caso si hanno deviazioni negative, ovvero il coefficiente di attività è minore di 1 ed è decrescente con x . Nel secondo caso il coefficiente di attività è superiore a 1 e crescente con x . Per l'assorbimento, il primo caso è favorito rispetto al secondo. Questi coefficienti non sono affatto trascurabili e vanno calcolati, ad esempio mediante il modello di Wilson.

Fisiorbimento: caratteristiche del solvente

Coefficiente di solubilità
in metanolo ad 1 bar



Proprietà del solvente:

- Selettività
- Economicità
- Scarsa corrosività
- Bassa tossicità
- Bassa volatilità
- Viscosità accettabile

Caratteristiche del solvente

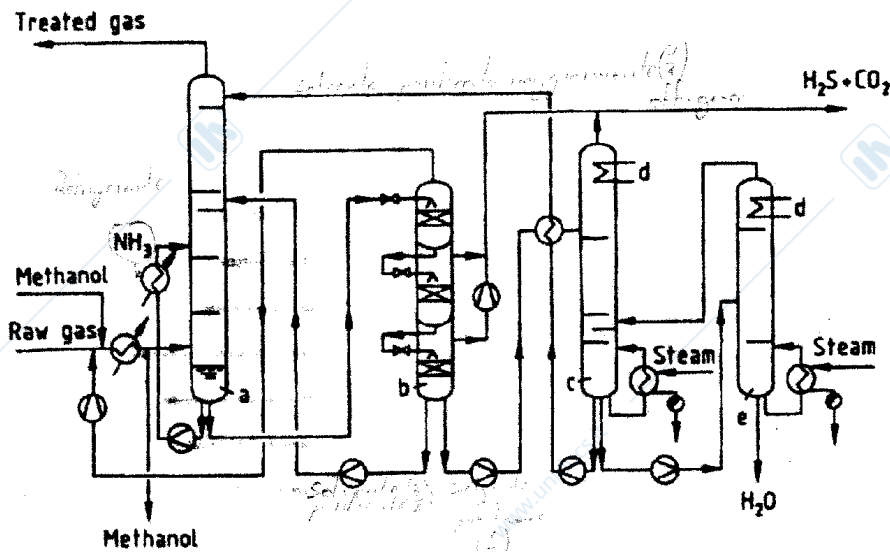
Un buon solvente deve avere le seguenti caratteristiche.

- **Selettività.** Guardando il grafico nella slide, in ordinata è rappresentato la solubilità (\approx il reciproco della costante di Henry) del metanolo. Il coefficiente di solubilità è una caratteristica della coppia soluto-solvente.
- **Economicità.** Soprattutto se c'è bisogno di un reintegro importante.
- **Scarsa corrosività.** La corrosività influisce in particolare sui costi di investimento (metalli adottati).
- **Bassa tossicità.** Nel caso di piccole dispersioni indesiderate in ambiente.
- **Bassa volatilità.** Per non far passare il solvente dalla fase liquida alla fase gassosa. Una piccola dispersione è inevitabile.
- **Viscosità accettabile.** Perché il solvente va circolato e pompato in modo abbastanza semplice.

Il metanolo funziona molto bene con l'H₂S, un po' meno con la CO₂.

Non trasportare metanolo alla colonna di assorbimento

Fisiorbimento: processo rectisol (CH₃OH)



Standard rectisol process for simultaneous removal of H₂S and CO
 a) Absorber; b) Flash tower; c) Hot regeneration; d) Water cooler; e) Methane-water column

Lavaggio effettuato sotto pressione (50 atm) e a bassa temperatura (<0°C). La parte alta della colonna di lavaggio è ulteriormente raffreddata ed opera con solvente particolarmente puro per ridurre la concentrazione di H₂S < 1 ppm. Vengono anche trattenuti COS e CS₂. La rigenerazione principale del solvente avviene per semplice espansione. Esiste una versione del processo in grado di separare selettivamente CO₂ ed H₂S.

Processo rectisol

Processo rectisol, utilizza metanolo che è un solvente fisico selettivo per CO₂ (se non sono presenti eccessivi idrocarburi nella corrente) e H₂S (con cui funziona molto bene). Il metanolo è un buon solvente poiché è selettivo, non è molto corrosivo, è economico, non molto tossico, a temperatura abbastanza basse non è volatile, la viscosità è inferiore a quella dell'acqua.

In questo caso ci sono 4 colonne.

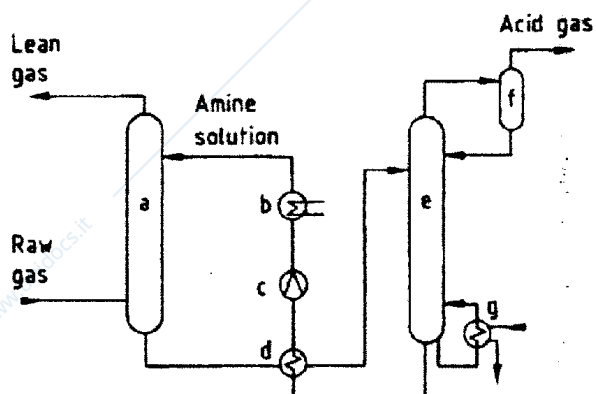
- **Absorber:** È la colonna principale che effettua la purificazione del gas grezzo, che viene preliminarmente saturato di metanolo (si compensano in questo modo le perdite di metanolo nel processo). La saturazione avviene evaporando il metanolo e condensandone un po' così che la corrente gassosa operi in saturazione. Il metanolo viene operato a temperature molto basse; si utilizza pertanto un ciclo refrigerante a NH₃ che raffredda in coda la colonna di assorbimento. Il gas grezzo risale la colonna, che presenta 2 ingressi di solvente purificato. Dalla testa di tale colonna esce il gas trattato.
- **Flash tower:** Colonna in cui avviene la purificazione del solvente, una volta che si è saturato nella colonna di assorbimento. Si ha un'operazione di flashing, che è adatta per solventi fisici. Gli stadi di laminazione sono 3.
 - La prima laminazione si usa per liberare il solvente dagli idrocarburi in esso disciolti (il solvente non è perfetto). Il gas raccolto in testa viene quindi rimesso in circolo nella colonna precedente.
 - Nei 2 stadi di laminazione successiva si ottiene l'off gas (H₂S e CO₂) che viene quindi mandato ai post-trattamenti.

Una parte consistente del solvente parzialmente purificato viene mandato alla colonna di assorbimento (è alimentato ai 2/3 della colonna), il restante viene mandato alla colonna successiva per una purificazione più spinta.

- **Reboiling:** Questa fase successiva di rigenerazione serve perché dopo un certo livello il flashing non riesce ad andare. Con questa colonna si ottengono rigenerazioni più spinte del solvente, che una volta trattato tramite reboiling serve come purificazione ultima del gas grezzo in testa alla prima colonna. Gli off gas vengono mandati previo raffreddamento ai processi di post-trattamento.

- **Colonna di distillazione.** Nel metanolo passa tutta l'umidità presente nell'alimentazione. A un certo punto l'acqua si accumulerebbe nella corrente liquida riciclata. Ci sarebbe anche il problema del congelamento (temperature di -20/-30 °C). La distillazione separa l'acqua dal metanolo: l'acqua è meno volatile del metanolo ed esce in coda. In testa esce il metanolo che viene rialimentato nella colonna di reboiling.

Chemisorbimento: soluzioni di alcanol-ammine



Basic flow diagram for amine processes
a) Absorber; b) Solvent cooler; c) Solvent pump; d) Heat exchanger; e) Regenerator; f) Condenser; g) Reboiler

Per il lavaggio di gas acidi si usano soluzioni acquose contenenti basi che soddisfino le seguenti caratteristiche:

- elevata solubilità
- sali solubili con CO_2 ed H_2S
- sali facilmente decomponibili
- basso costo
- scarsa volatilità
- Tossicità e corrosività accettabili

Sono possibili diverse scelte. Tra queste una delle più diffuse fa uso **etanol-ammine**

- $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ monoetanolammina (MEA)
- $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ dietanolammina (DEA)
- $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ trietanolammina (TEA)

I gruppi etanoliche sostituenti conferiscono adeguata solubilità (10-30% in peso) e bassa volatilità (no NH_3 o ammine)

Il lavaggio è effettuato ad una pressione che può anche essere moderata ad una temperatura di 40-70°C. La rigenerazione si effettua per riscaldamento (il chemisorbimento è fortemente esotermico e quindi molto influenzato da T) eventualmente coadiuvato da stripping. Il processo è selettivo, consente di trattare correnti con basse concentrazioni di gas acidi ed è veloce (minore ingombro delle colonne). Presenta problemi legati ad un elevato consumo energetico associato alla stabilità dei composti che si devono decomporre per rigenerare il solvente ed alla corrosività delle soluzioni

Chemisorbimento

Il processo più utilizzato è quello che usa le alcanol-ammine (in maggior parte etanol-ammine), per la purificazione dell' H_2S ma soprattutto per la CO_2 . In termini generali, un processo di chemisorbimento prevede un componente in più: c'è un solvente (acqua in genere) e un agente chimico, che trattando con gas acidi deve avere caratteristiche basilari.

Le basi usate come agenti chimici devono avere le seguenti proprietà:

- La base deve essere molto solubile, poiché la quantità di base che si riesce a disciogliere è quella che determina la posizione dell'asintoto verticale nei grafici precedenti.
- I suoi sali devono essere solubili formati dalla reazione tra acidi e basi, altrimenti si ha a che fare con una precipitazione e con corpi solidi non voluti.
- I sali devono essere decomponibili (ad esempio se si forma gesso questo non si decompone per semplice riscaldamento).
- Basso costo.
- Scarsa volatilità. Per il sistema solvente + agente chimico.
- Tossicità e corrosività accettabili.

L'ammoniaca soddisfa queste specifiche, a parte la volatilità. Infatti l' NH_3 è piuttosto volatile, anche se in soluzione acquosa. Se si vuole abbassare la volatilità della ammoniaca si può fare sostituendo un gruppo alchilico ad un idrogeno. Queste speci chimiche si chiamano ammine, che però non sono solubili. Si attacca quindi un alcol che è una paraffina con sostituito un gruppo ossidrilico (ad esempio l'etanolo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), solubile in acqua. Quello che si fa è

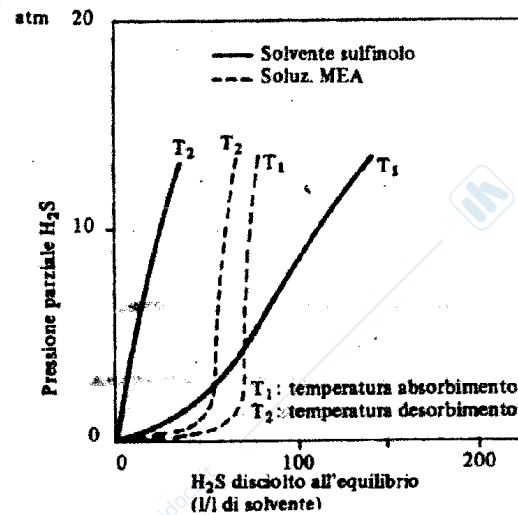
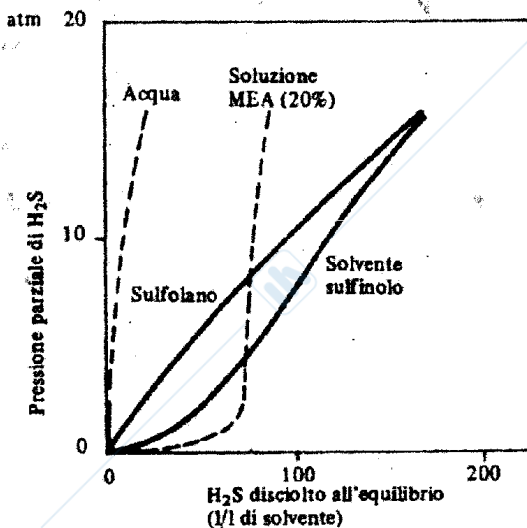
quindi attaccare all' NH_3 un alcol, espellendo un H. Si formano pertanto la monoetanolammina (MEA) se si attacca una molecola di etanolo; la dietanolammina (DEA) se si attaccano 2 molecole di etanolo; la trietanolammina (TEA) se si attaccano 3 molecole di etanolo. Queste molecole sono basi solubili e non costano molto. Si usano quindi soluzioni acquose di etanolammina (MEA, DEA o TEA).

Processo

Configurazione semplice:

- Colonna di assorbimento. In cui si tratta il gas con una soluzione acquosa di etanolamine. Il gas grezzo è alimentato sul fondo ed è estratto pulito dalla testa della colonna.
- Colonna di rigenerazione. Poiché il ΔH di assorbimento è molto elevato, la rigenerazione è effettuato con riscaldamento (la risposta del sistema è molto poco sensibile alla pressione). Ci sono consumi energetici relativi a questo processo.

Absorbimento chimico e fisico



Esistono processi che cercano di combinare i vantaggi di fisi- e chemisorbimento utilizzando solventi fisici nei quali sono disciolte sostanze alcaline (es sulfino= solfolano (solvente fisico) + H_2O e alcanoli-ammina (solvente chimico). Questo consente di ampliare il campo di applicazione (alte e basse P_i) e di favorire la rigenerabilità del solvente

Absorbimento chimico e fisico

Talvolta un solvente chimico può funzionare anche da solvente fisico. In questo modo si lavora bene sia ad alte che a basse pressioni parziali. Nei solventi chimici si usa acqua, che non è un buon solvente fisico. Si deve utilizzare una miscela costituita da un agente chimico, uno fisico, entrambi solubili in acqua. Il comportamento di questo solvente è un incrocio tra i 2, a bassa pressione comportamento da solvente chimico, ad alta pressione comportamento lineare con asintoto obliquo. In qualche caso speciale può risultare conveniente l'utilizzo di questo tipo di solvente.

Absorbimento: esempi di processi

Tabella (9, IV) - Processi per la rimozione di CO_2 , H_2S e composti solforati organici da gas, mediante lavaggio con solventi liquidi

Processo	Solvente T_{eb}	Formula	T lavaggio (°C)	P lavaggio (atm)	Gas residui	Rigenerazione
RECTISOL	metanolo $T_{eb}: 65\text{ °C}$	CH_3OH	$-70 \div 20\text{ °C}$	25-75	$CO_2: 0,1\%$	espansione - stripping con N_2
FLUOR SOLVENT	carbonato di propilene $T_{eb}: 240\text{ °C}$	CH_3CH-O CH_2-O C=O	< amb.	55-175 $P_{CO_2} + P_{H_2S} > 5$	$H_2S < 4\text{ ppm}$	espansione - riscaldamento
PURISOL	N-metil- 2pirrolidone: $T_{eb}: 202\text{ °C}$	CH_2-CH_2 CH_2-CO NCH ₃	20-40 °C	40-100	$CO_2: 0,1-0,2\%$ $H_2S: \text{pochi ppm}$	espansione - stripping - riscaldamento
SELEXOL	dimetiltere di un glicol polietilenico		amb.	70	S totale < 1 ppm	espansione - riscaldamento - (stripping)
AMISOL (a)	metanolo e alcanolammina		35 °C	n.d.	S totale < 0,1 ppm $CO_2 < 5\text{ ppm}$	espansione - riscaldamento a 80 °C
SULFINOLO (a)	ulfolano + alcanolammina + H_2O	CH_2-CH_2 CH_2-CH_2 SO ₂	40-80 °C	20-80	$CO_2: 0,1-0,5\%$ (b) $H_2S < 4\text{ ppm}$ mercaptani < 4 mg/m ³ S totale < 20 mg/m ³	espansione - riscaldamento

a) in questo caso il lavaggio è anche di tipo chimico

b) con opportune modifiche può scendere a 50 ppm

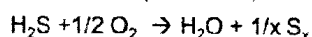
PROCESSO CLAUS

Introduzione

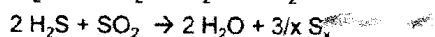
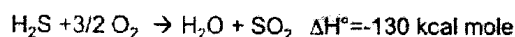
Si è visto che la rimozione dello zolfo dalle correnti di HC grezzi produce in output una corrente gassosa di H_2S . Questa corrente non può essere immessa direttamente in atmosfera, perchè è un prodotto tossico e puzzolente. Una soluzione potrebbe essere bruciarlo, producendo però anidride solforosa SO_2 . In questo modo sarebbe però stata inutile la rimozione dello zolfo dal combustibile già effettuata. Dal punto di vista del valore di mercato dei prodotti ottenibili, l'idea migliore è trasformare l' H_2S in zolfo elementare per poi produrre eventualmente acido solforico. Noi non vedremo l'ultimo step ma studieremo solo la trasformazione dell' H_2S in zolfo. Questo processo si chiama processo CLAUS (dal sig. Claus).

Processo Claus: reazioni e termodinamica - 1

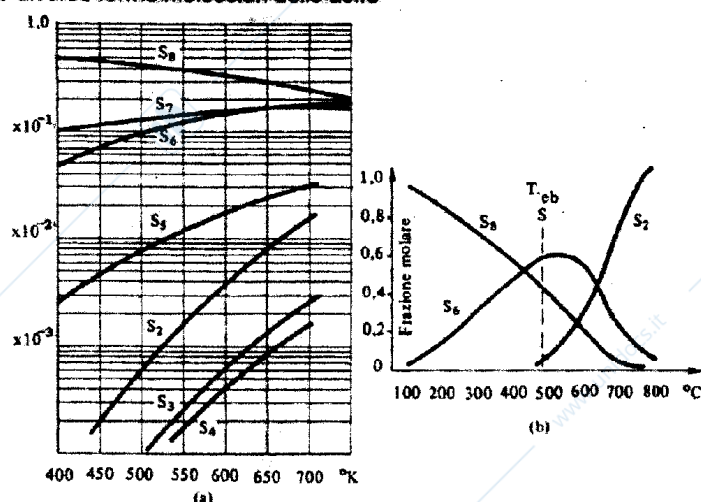
E' il processo che consente di ottenere zolfo, un prodotto solido stoccabile con relativa facilità, da H_2S , un gas estremamente tossico e pericoloso, secondo la reazione:



In realtà il processo avviene secondo due reazioni consecutive principali

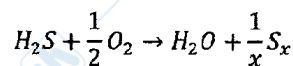


La prima reazione è una combustione fortemente esotermica e favorita. La seconda presenta la peculiare caratteristica termodinamica di essere endotermica ad alta temperatura ($\Delta H^\circ = 10 \text{ kcal/mole } SO_2$ a $800^\circ C$) ed esotermica a bassa temperatura ($\Delta H^\circ = -25 \text{ kcal/mole } SO_2$ a $100^\circ C$). La ragione risiede negli equilibri di dissociazione delle diverse forme molecolari dello zolfo



Reazioni coinvolte

Reazione di conversione dello zolfo.



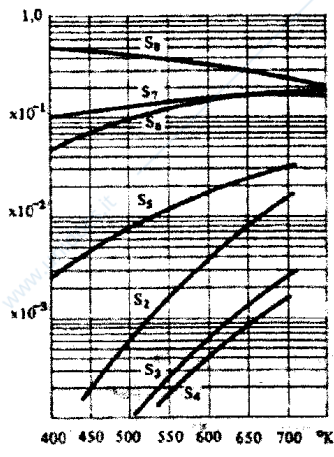
La reazione è un'ossidazione parziale: deve essere fermata ad un livello intermedio caratteristico dello zolfo elementare. Lo zolfo elementare (S_2) non è infatti il prodotto finale del processo di ossidazione totale. Se ossidassimo completamente otterremmo SO_2 (anidride solforosa), oppure SO_3 (anidride solforica), a seconda del livello termico a cui avviene la reazione: ad alte temperature è stabile l' SO_2 , a basse temperature l' SO_3 .

Visto questo obiettivo analizziamo il processo dal punto di vista termodinamico e dal punto di vista cinetico. Dal punto di vista sia termodinamico che cinetico l'ossidazione parziale non è realizzabile perché l'ossidazione tenderà a procedere fino al suo completamento; inoltre l'ossigeno è un reagente estremamente aggressivo che tende a portare a completamento le reazioni di ossidazione che lo coinvolgono, portando il sistema alla formazione delle specie più ossidate. In realtà la reazione precedente è il risultato di 2 reazioni consecutive.

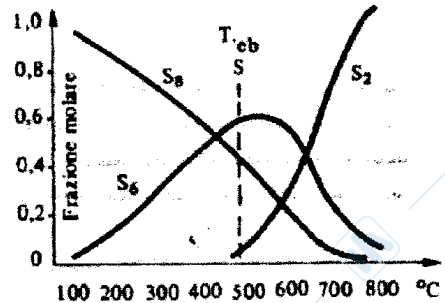
- **Ossidazione completa.** $H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$. Reazione esotermica con $\Delta H^\circ = -130 \frac{kcal}{mol}$. Questa reazione è a controllo stechiometrico, se si fornisce meno ossigeno rispetto al valore stechiometrico essa non completa la conversione di tutto l' H_2S presente. La reazione procede quindi fino al completo consumo del reagente limitante, che in questo caso è l' O_2 .
- **Ricombinazione.** Successiva ricombinazione dell' H_2S residuo con l' SO_2 che si è formato con la prima reazione:
 $2H_2S + SO_2 \rightarrow 2H_2O + \frac{3}{2}S_x$.

Analisi termodinamica

La prima reazione è a controllo stechiometrico e non se ne discute quindi gli aspetti termodinamici e cinetici. Per quanto riguarda la seconda, si nota che un coefficiente di questa reazione è indeterminato (x): per ogni valore di x il bilancio atomico è sempre rispettato. x è un'incognita e rappresenta il numero di atomi di zolfo presenti nella molecola di zolfo.



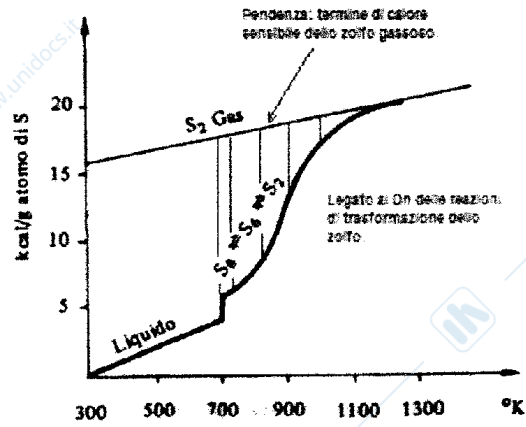
Infatti lo zolfo può aggregarsi in diverse forme molecolari, si possono formare molecole da S_2 a S_8 , con legami chimici differenti. Alcune di queste forme molecolari sono instabili dal punto di vista termodinamico. Si veda il diagramma a fianco, in cui è rappresentato in funzione della temperatura la frazione molare della specie S_x . A bassa temperatura la distribuzione delle molecole è spostata verso l' S_8 ; ad alta temperatura la specie più stabile è l' S_2 .



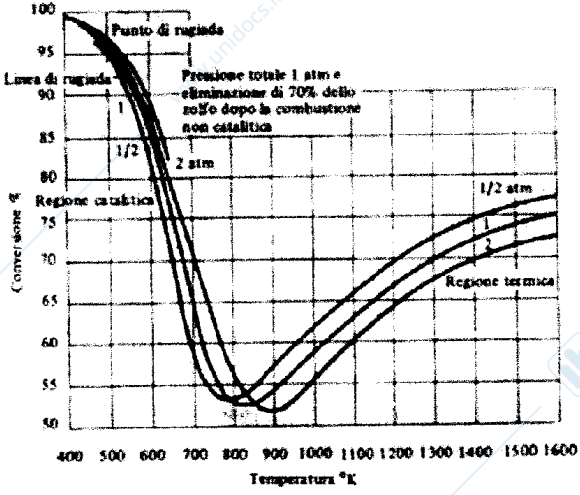
Le diverse forme molecolari S_2 - S_8 sono specie chimiche diverse. Una conseguenza di questo fatto è che alle trasformazioni di una specie in un'altra sono associate delle variazioni di entalpia di reazione notevoli. La trasformazione non è fisica, ma chimica: scaldando lo zolfo avviene una reazione chimica con ΔH_{REAZ} molto elevati, non un'evaporazione con ΔH_{EVAP} modesti.

Processo Claus: reazioni e termodinamica - 2

Entalpia di formazione di S_x

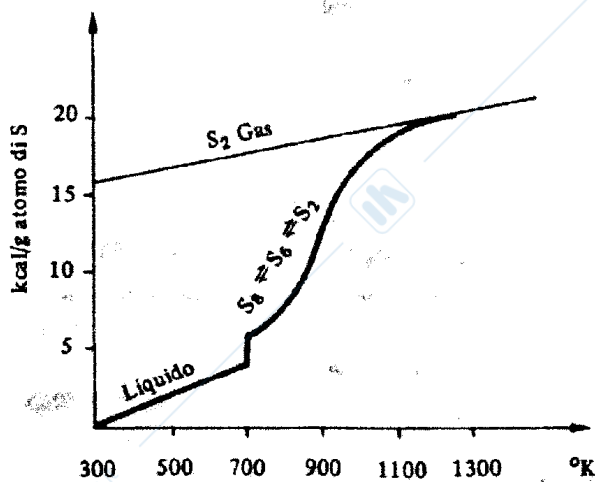


Conversione all'equilibrio della reazione $H_2S + \frac{1}{2}SO_2 \rightarrow H_2O + \frac{3}{2}xS_x$ con $SO_2/H_2S=1/2$



L'entalpia di formazione delle diverse specie di S_x giustifica il comportamento esotermico della reazione di Claus e risulta in un particolare andamento della conversione all'equilibrio caratterizzato da un ramo esotermico a bassa temperatura ed uno endotermico ad alta temperatura che si raccordano attraverso un minimo. La reazione può quindi essere condotta inizialmente ad alta temperatura (ad esempio in un bruciatore). Se si vogliono raggiungere conversioni elevate bisogna però completarla a basse temperature alle quali, per ragioni cinetiche, è necessario l'impiego di catalizzatori.

È diagrammata l'entalpia di formazione della specie zolfo in funzione della temperatura. Si riporta l'entalpia di formazione dell'S₂ gassoso come riferimento, questa retta ha una leggera pendenza, che corrisponde al calore sensibile dello zolfo gassoso. L'altra curva corrisponde all'entalpia di formazione dello zolfo presente nel suo stato termodinamico stabile di aggregazione alla temperatura considerata. Sotto i 700 K, lo zolfo è liquido nello stato S₈. Il primo gradino verticale corrisponde al ΔH_{eva} di evaporazione dello zolfo. Gli altri ΔH che lo portano in fase gassosa allo stato S₂ corrispondono invece a variazioni di entalpia di reazioni chimiche di transizione a molecole diverse di zolfo, da S₈ a S₂. Si nota il diverso peso dei due termini: ΔH_R >> ΔH_{EVAP}.

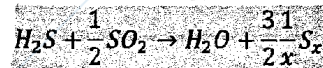


I ΔH_R si valutano con la seguente relazione:

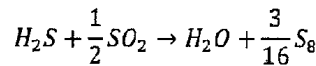
$$\Delta H_R = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}$$

In questo caso i ΔH_{f,i} dipendono fortemente dalla temperatura.

Conseguenza di questo andamento è il tenore termico della reazione di Claus:



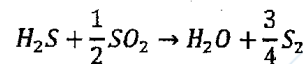
- Se operiamo a bassa temperatura, si avrà:



$$\Delta H_R = \Delta H_{f,H_2O} + \frac{3}{16} \Delta H_{f,S_8} - \Delta H_{f,H_2S} - \frac{1}{2} \Delta H_{f,SO_2} \approx -25 \frac{kcal}{mol}$$

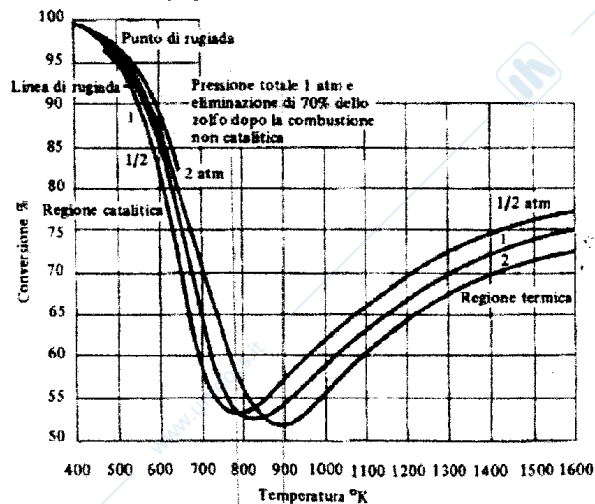
Poiché il ΔH_{f,S₈} è piccolo. La reazione risulta esotermica.

- Ad alte temperature invece:



$$\Delta H_R = \Delta H_{f,H_2O} + \frac{3}{4} \Delta H_{f,S_2} - \Delta H_{f,H_2S} - \frac{1}{2} \Delta H_{f,SO_2} \approx 10 \frac{kcal}{mol}$$

Poiché il ΔH_{f,S₈} è grande. La reazione risulta endotermica.



Come conseguenza di questo comportamento, se si analizza l'andamento della conversione in funzione della temperatura si ottiene il grafico seguente. At bassa temperatura la reazione è esotermica e la conversione diminuisce all'aumentare della temperatura; ad alta temperatura la reazione è endotermica e pertanto favorita all'aumentare della temperatura. L'andamento è caratterizzato dalla presenza di un minimo.

esotermica
endotermica

Anche l'influenza della pressione è dipendente dalla temperatura a cui avviene la reazione:

- A bassa temperatura la reazione avviene con una diminuzione del numero di moli e la conversione è pertanto favorita da un aumento di pressione. $\rightarrow T_{\text{bassa}}, (\# \text{moli}) \downarrow, (P) \uparrow$
- Ad alta temperatura la reazione avviene con un aumento del numero di moli e la conversione è pertanto sfavorita da un aumento di pressione. $\rightarrow T_{\text{alta}}, (\# \text{moli}) \uparrow, (P) \downarrow$

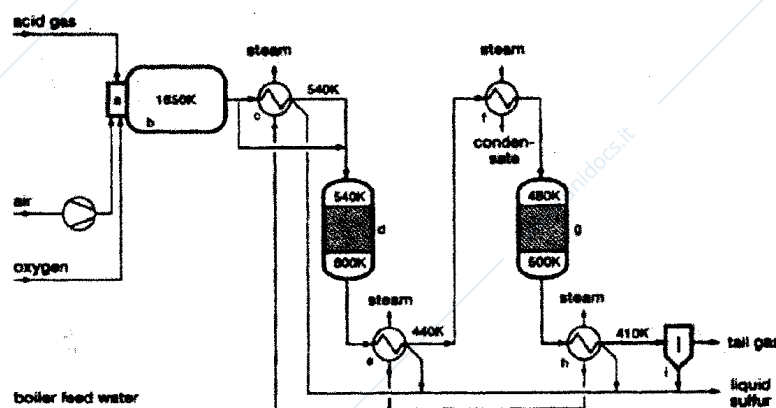
Analisi cinetica

Ad alte temperature termodinamica e cinetica sono in accordo; a bassa temperatura invece no.

Ad alta temperatura l'effetto della temperatura tuttavia è modesto: la conversione è favorita ma limitata, il limite massimo di temperatura è 1200-1400 °C a cui corrisponde a 70-75% di conversione, un valore non sufficiente per questo processo. La termodinamica dice che per raggiungere conversioni ancora maggiori bisogna operare nell'altro ramo della curva a bassa temperatura, ma in questa zona ci si scontra con il limite cinetico perché in questo caso la conversione sarà tanto più favorita quanto più diminuiamo la temperatura. Bisogna usare pertanto un catalizzatore in questa zona di applicazione, per raggiungere conversioni spinte (corrispondenti a 400/500 K). In questo caso il catalizzatore è costituito da allumina attivata con ossidi di Ti e di Al. Il problema della ricerca del catalizzatore viene superato da un problema fisico: devo considerare che sto producendo zolfo, esso tende a condensare: lo zolfo puro condensa a 700 K; in realtà esso condensa a temperature più basse per come è concepito il processo, poiché lo zolfo è diluito in altri gas. Questo è un problema grave per la catalisi, in quanto il catalizzatore deve essere concepito per lavorare con reagenti gassosi. Inoltre l'eventuale condensazione dello zolfo inizia proprio nei pori del catalizzatore (condensazione capillare), ovvero i suoi centri attivi. La condensazione provoca l'allagamento dei centri attivi e quindi l'arresto del processo (avvelenamento per affogamento). Il limite di condensazione si colloca intorno ai 450/470K (200°C).

Processo

Processo Claus – schema di impianto



Il processo si realizza attraverso una serie di reattori. Il primo è un bruciatore dove avviene la combustione di H_2S con aria (arricchita) ed inizia la reazione di Claus. I reattori successivi sono catalitici (Al_2O_3 , TiO_2) ed operano a temperature decrescenti. Tra un reattore e l'altro lo zolfo prodotto viene separato per condensazione allo scopo di aumentare la conversione all'equilibrio. Allo stesso scopo l'alimentazione al bruciatore viene regolata in modo da ottenere un rapporto $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}=1/2$ all'uscita del processo.

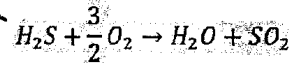
Problema S ha un punto di rugiada poco superiore ai 200°C al di sotto del quale condensa nei pori del catalizzatore inibendone l'azione. Questo limita la conversione di H_2S a 92-94%. In virtù della sua elevata tossicità le normative richiedono conversioni ben più spinte (99.5%). Sono quindi necessari ulteriori trattamenti dei gas di coda

Il ramo endotermico della reazione di Claus è svolto in un bruciatore. Nel bruciatore avviene una sequenza di due reazioni: la prima è la reazione di combustione in difetto di ossigeno, fortemente esotermica, in cui si deve porre attenzione ai limiti di temperatura sopportabili dai materiali. Inoltre bisogna controllare l'avanzamento di tale reazione rispetto a quella di Claus.

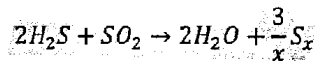
Bilancio materiale

Calcoliamo quanto ossigeno bisogna alimentare nel reattore.

Reazione di ossidazione completa:



Reazione di Claus:



Si ipotizza che le reazioni avvengano in serie e non in contemporanea (ipotesi lecita)

Input: 1 mol di H_2S , N mol O_2 .

La prima reazione consuma tutto l'ossigeno presente, in uscita dalla prima reazione si ha quindi:

H_2S	$1 - \frac{2}{3}N$
O_2	0
H_2O	$\frac{2}{3}N$
SO_2	$\frac{2}{3}N$

*= mol: H_2S in (1), meno le mol di O_2 alimentate
 $\rightarrow O_2$ completamente usate*

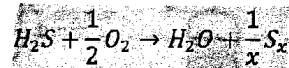
È mosso in proporzione 1:1 rispetto all'aria in ingresso alimentata

Bisogna garantire che il rapporto molare H_2S/SO_2 uscenti sia pari a 2, ovvero:

$$\frac{1 - \frac{2}{3}N}{\frac{2}{3}N} = 2 \rightarrow N = \frac{1}{2}$$

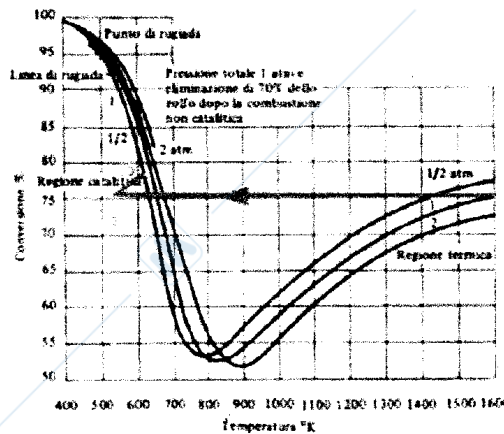
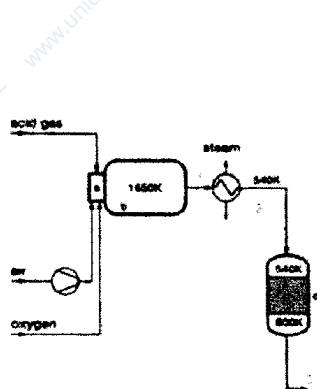
Condizione importante della 2° reazione

La quantità di ossigeno da alimentare è quindi quella corrispondente alla reazione ideale di riferimento.



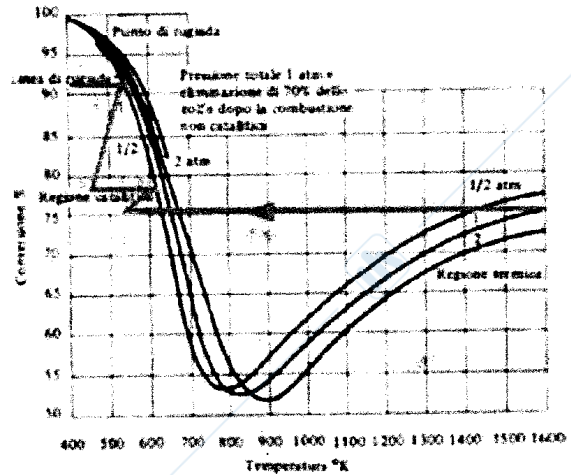
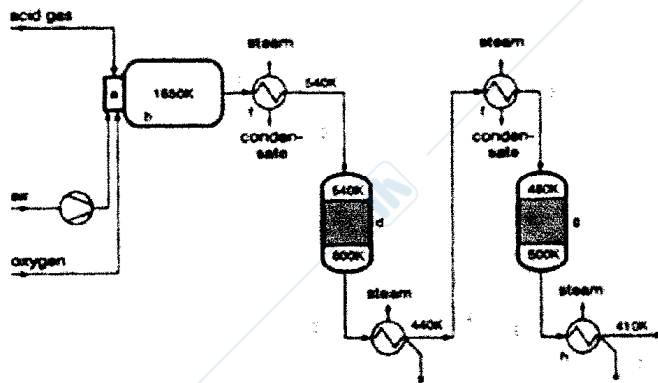
ovvero 1/3 dell'ossigeno che richiede la combustione completa.

Il rapporto $O_2/H_2S=1/2$ va garantito nel bruciatore, in cui avviene un riscaldamento adiabatico fino a 1650 K (limite imposto dalla resistenza dei materiali).



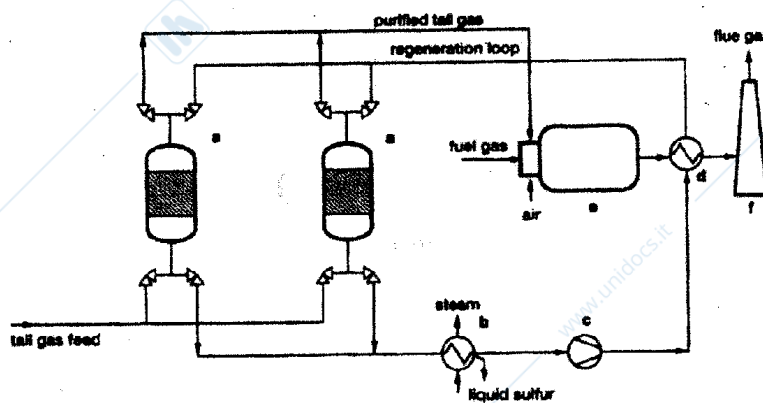
In alcuni casi l' H_2S viene inviato diluito (miscelato con CO_2 o N_2), in questo caso è necessario operare il bruciatore con aria arricchita (raramente con ossigeno puro). Nel reattore avviene la combustione totale e parziale, quest'ultima si ferma al 70% di conversione, imposto dal vincolo termodinamico. Si raffredda quindi la corrente per passare al ramo catalitico

isotermo. Raffreddando si condensa anche dello zolfo, che esce dal ciclo come prodotto liquido. Questo favorisce ulteriormente la termodinamica, poichè sottraendo lo zolfo dalla corrente se ne favorisce la produzione. Si raggiunge quindi la temperatura di 540 K, la temperatura minima a cui sono attivi i catalizzatori. Poichè il reattore è adiabatico, si ha un innalzamento di temperatura di 60 °C. Bisogna pertanto raffreddare nuovamente la corrente, per favorirne la conversione restando lontani dall'equilibrio termodinamico.



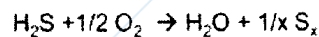
Si raffredda quindi la corrente da 600.K a 440.K. Si avrà inoltre condensazione dello zolfo. Il secondo reattore opera tra 480 e 500 K, con un ΔT adiabatico inferiore. Non si può procedere perchè un terzo reattore in quanto esso lavorerebbe al di sotto del punto di rugiada dello zolfo, con affogamento dei pori del catalizzatore. In questo modo si ottengono conversione del 92-94%, non ancora accettabili (serve il 99/99,5%).

Abbattimento H_2S con metodi "sub dew point": processo sulfreen



Per spingere la conversione di H_2S fino ai livelli desiderati il reattore viene operato al di sotto del punto di rugiada. La disattivazione dovuta alla condensazione di S viene gestita utilizzando una batteria di reattori in parallelo che vengono operati alternativamente in regime di reazione o di rigenerazione. Questa viene realizzata fluendo gas preriscaldati a 300-350°C. H_2S residuo viene ossidato ad SO_2 prima dell'invio al camino

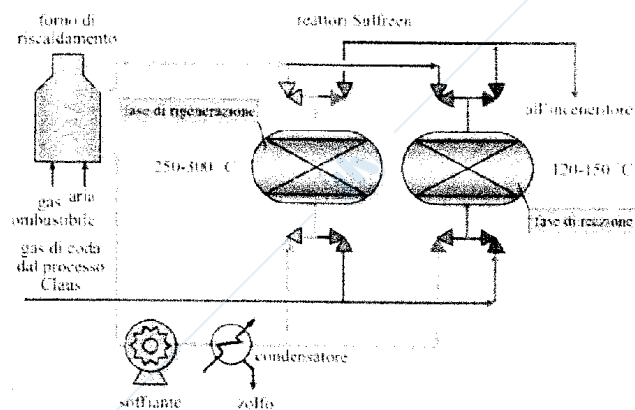
In alternativa (processo superclaus) si possono usare catalizzatori in grado di realizzare selettivamente e in unico passaggio la reazione:



Trattamento dei gas di coda

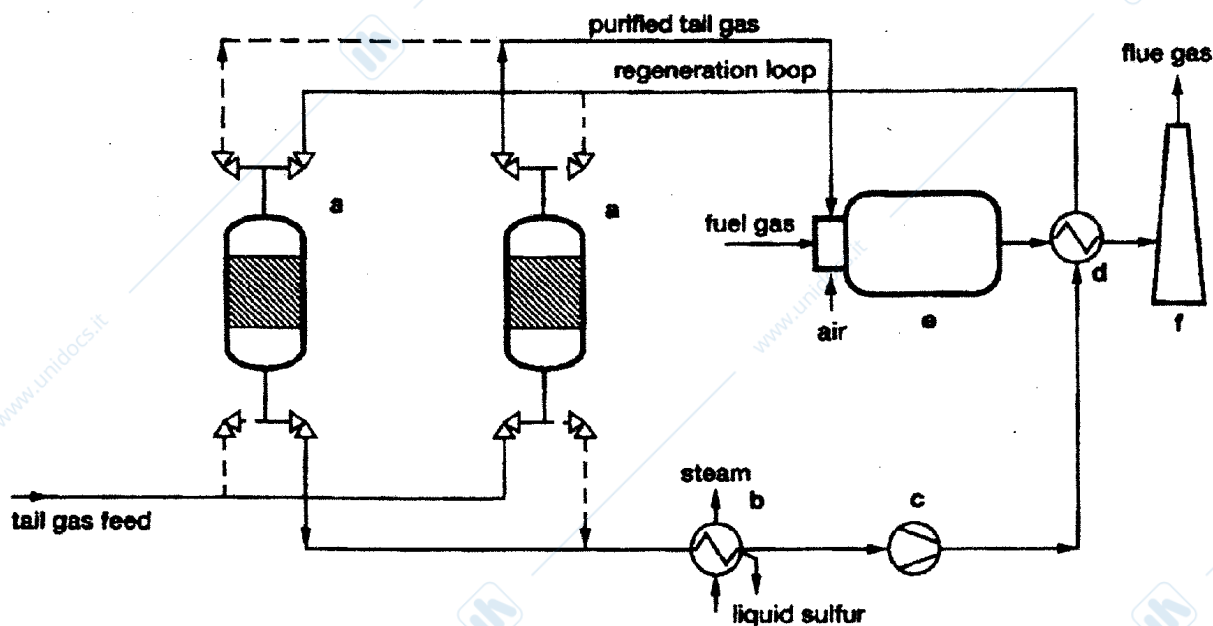
Per fare gli ultimi punti di conversione, si potrebbe pensare a una semplice combustione, questo procedimento non è però compatibile con le attuali normative in vigore. Ci sono altre 2 alternative.

1. **Processo sulfreen.** Soluzione ingegneristica che affronta il problema della condensazione dello zolfo nei pori del catalizzatore: serve una soluzione che rigeneri il catalizzatore in continuo. Il processo Sulfreen è basato sulla



continuazione della reazione di Claus. In figura è rappresentato lo schema impiantistico, che è da pensare in serie al precedente. Il gas di coda dal processo Claus viene fatto reagire su un letto catalitico a secco a bassa temperatura (120-150 °C). Il catalizzatore utilizzato è allumina attivata. Data la bassa temperatura, si raggiungono conversioni elevate (99-99.5%). Il tail gas purificato è mandato ad un bruciatore dove l'H₂S viene ossidato completamente ad SO₂. Lo zolfo si adsorbe però in fase liquida sul catalizzatore.

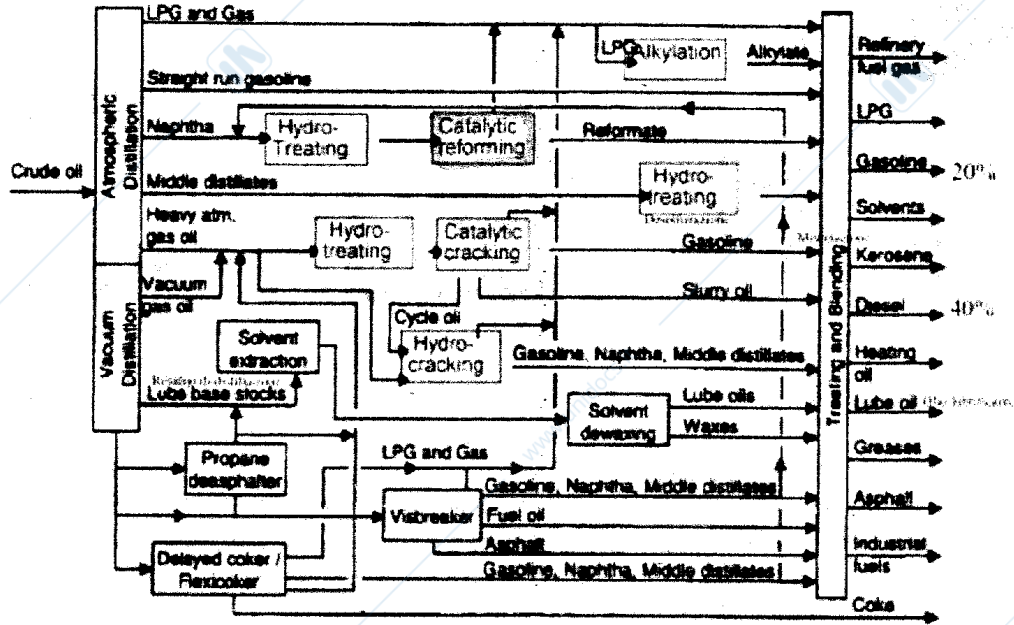
Mano a mano che lo zolfo si accumula sul catalizzatore, la sua attività diminuisce e occorre procedere alla rigenerazione termica a 250-300 °C dei letti catalitici. Nella fase di rigenerazione, lo zolfo è desorbito e il catalizzatore riportata alla piena attività mediante il flussaggio di una corrente di aria calda, che può essere anche l'esauisto proveniente dai reattori di Claus riscaldato. Al termine della rigenerazione, il letto catalitico è raffreddato alla temperatura operativa e lo zolfo contenuta nella corrente calda di rigenerazione viene fatto condensare, tramite il ciclo di raffreddamento e condensazione esso verrà recuperato come prodotto utile. In questo modo si realizza una rigenerazione in continuo che prevede 2 reattori, funzionanti in parallelo: mentre uno funziona in fase di reazione, l'altro è in fase di rigenerazione. I 2 reattori lavorano pertanto periodicamente in reazione e rigenerazione. In funzione dei tempi di avvelenamento e rigenerazione, i reattori in reazione possono essere in numero maggiore.



2. **Processo SuperClaus.** Soluzione proposta dai processisti chimici. Si utilizza un catalizzatore che, almeno in presenza di modeste concentrazioni di H₂S, riesca a far avvenire la reazione di ossidazione parziale ($H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{x}S_x$) in modo diretto, in modo selettivo senza passare per tutto il ciclo. Questa reazione dal punto di vista termodinamico è molto più esotermica della reazione di Claus e molto più favorita: a 250°C la conversione è completa. Il problema di questa reazione è far sì che l'ossigeno reagisca solo con l'H₂S e non con lo zolfo. Il problema cinetico di selettività, può essere risolto con formulazioni di catalizzatori complicate che utilizzano oltre all'allumina e al titanio anche ferro e altri promotori. Si riesce ad ottenere una conversione del 99% dell'H₂S alimentato.

REFORMING CATALITICO

Raffineria: schema di flusso



Operazioni fisiche: Distillazione, Estrazione con solvente, Propene deasphalting, Dewaxing, Miscelazione

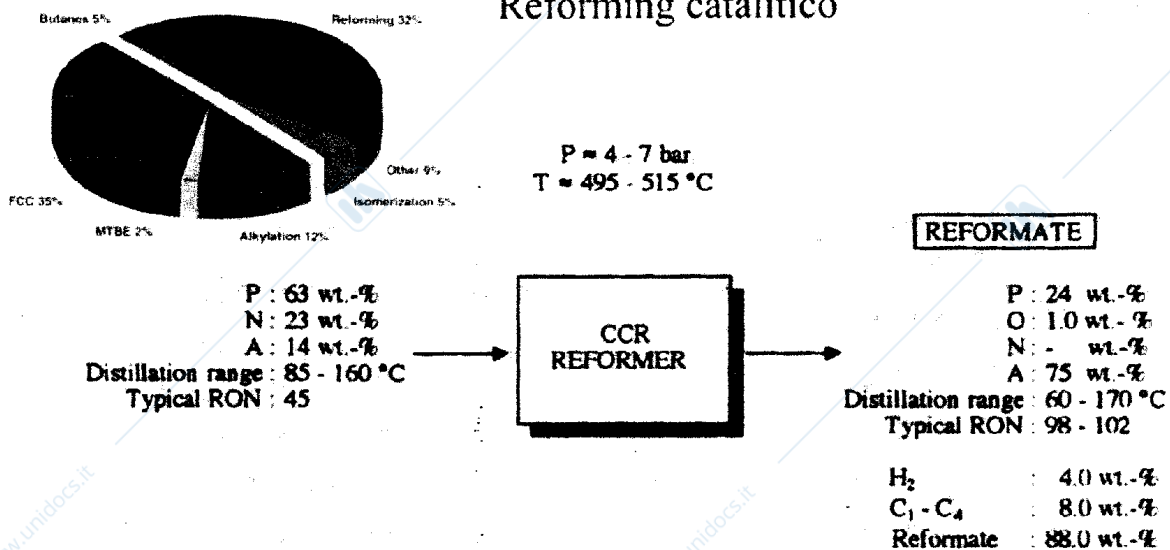
Reattori termici: Visbreaking, Delayed Coking, Flexicoking, Thermal cracking

Reattori catalitici: Catalytic cracking, Catalytic reforming, Hydrotreating, Hydrocracking, Alkylation, Isomerization

Il processo prende in input una corrente di media pesantezza proveniente dalla colonna di distillazione atmosferica. La corrente subisce prima di tale processo un hydrotreating. (Deasphalting)

HDS

Reforming catalitico



Trasforma tagli leggeri preventivamente desolforati e contenenti prevalentemente composti saturi (paraffine e nafteni) in correnti ricche di composti aromatici. Realizza due scopi. Quello primario è di fornire una componente aromatica ad elevato numero di ottano necessaria per la formulazione della benzina. Allo stesso tempo produce H₂ necessario in altri processi di raffineria

Introduzione

Il reforming catalitico è responsabile del 32% nella formulazione delle benzine, secondo solo al processo di FCC. Il reforming catalitico svolge un ruolo chiave nella produzione di benzina e nello sviluppo di idrogeno.

Bilanci materiali

Corrente in ingresso del reforming

Nel processo di reforming si parte da una **corrente** che è **prevalentemente naftenica**, per una quota minore naftenica e poi aromatica. L'intervallo di distillazione, che va bene per le benzine, è compreso tra 85 e 160 °C, non c'è interesse primario di rompere le molecole. Quello che non va bene è il numero di ottano, che deve essere pari a 95. In questo caso tipicamente il **numero di ottano** è pari a **95**, all'ingresso:


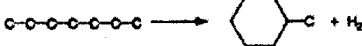

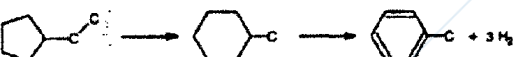
Corrente in uscita dal reforming

Dal riformato escono **tre correnti** di quante ne sono entrate, no nafteni, pochi olefine. **Il prodotto** sono soprattutto **aromatici** (75% in peso del prodotto - quota utile di prodotto). Il grosso del prodotto sono gli aromatici, che sono ottimi composti dal punto di vista anti-ottanico, con qualche problema dal punto di vista ambientale. Il **numero di ottano** della miscela è aumentato di molto e si aggira intorno a **100**. Il Range di distillazione si mantiene più o meno inalterato.

Oltre al riformato, che costituisce l'88% del prodotto complessivo ottenuto, ci sono anche altri due prodotti.

- Uno è un sottoprodotto inutile dato da una **corrente gassosa leggera** costituita da composti idrocarburi contenenti atomi C₁ - C₄. Di questa corrente si potrebbe fare anche a meno, ma essa è la prova che un po' di cracking è avvenuto, perché altrimenti non si spiegherebbe la formazione dei composti idrocarburi leggeri. L'obiettivo è limitare questo prodotto il più possibile (si riesce ad avere una selettività del 90%).
- L'altro prodotto è l'**idrogeno**, che è prodotto in un quantitativo massivamente modesto (4%), ma elevato dal punto di vista molare. Si pensi infatti che il riformato è costituito soprattutto dal benzene con MM=78, mentre l'H₂ ha MM=2. In realtà il rapporto molare è di circa 2 a 1 in favore dell'idrogeno per mole di aromatico prodotto.

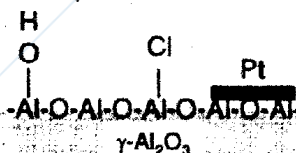
Reforming catalitico: reazioni e catalizzatore

Reaction	Example	ΔH_{298} (kJ/mol)
Isomerization		-4
Cyclization		+33
Aromatization		+205
Combination		+177

Prima dalla formazione di carbocationi
 ↓
 costruire lo scheletro della molecola

Deidrogenazione che avviene su catalizzatori con Pt disperso su supporto acido (Cl)

Le reazioni coinvolte ad eccezione dell'isomerizzazione sono fortemente endotermiche. Il meccanismo prevede due funzioni: una, necessaria alle reazioni di isomerizzazione e ciclizzazione, passa per la formazione di carbocationi; la seconda è di deidrogenazione. Quest'ultima viene svolta da Pt o da leghe di Pt disperse su un supporto. La funzionalità acida viene svolta da Al_2O_3 drogata superficialmente con ioni Cl. Ciò consente di modulare l'acidità che non deve essere eccessiva per limitare le reazioni di cracking e coking.



Reazioni chimiche che avvengono all'interno del processo

Le reazioni principali sono quelle illustrate sopra: **isomerizzazione, ciclizzazione, aromatizzazione e combinazioni**.

Le reazioni possono essere ulteriormente raggruppate in 2 classi.

- Le prime 2 reazioni hanno il compito di **costruire lo scheletro della molecola**: partendo da uno scheletro lineare, forma uno scheletro ramificato e da ramificato a ciclico con liberazione di 1 idrogeno.
- Le ultime 2 sono reazioni in cui avviene principalmente la **deidrogenazione**: si formano doppi legami C-C con formazione di idrogeno. Queste reazioni sono fortemente endotermiche e sono quelle che contano dal punto di vista entalpico.

Il valore decisamente positivo del ΔH_R rende complessivamente il processo endotermico, ovvero favorito ad elevata temperatura.

Catalizzatore

Se l'obiettivo è ottenere gli aromatici, prima si deve passare per la formazione di nafteni, dopo di che si deve deidrogenare il composto naftenico. Il fatto di avere due tipologie di reazione fa sì che il catalizzatore debba svolgere una doppia funzione, corrispondente ai 2 tipi di reazioni diverse che avvengono.

- Favorire la deidrogenazione (per liberare idrogeno) mediante l'utilizzo del **platino**.
- Favorire le reazioni che ricostruiscono lo scheletro delle molecole, in particolare la formazione di composti ciclici. La funzione di ricostruzione degli scheletri deve essere svolta dai carbocationi, che richiedono acidità.

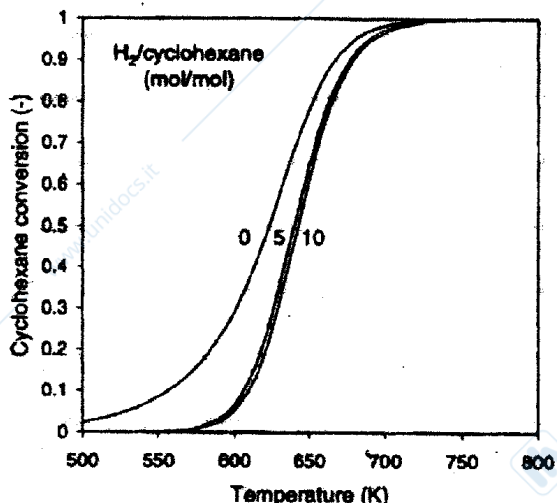
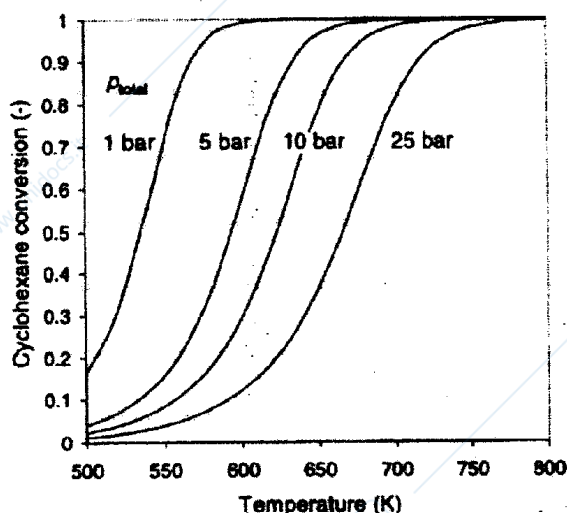
Per il platino, serve un **supporto acido** che ha anche la funzione di svolgere il **supporto**. In questo caso si usa **allumina drogata superficialmente con cloro** per dare acidità al supporto perché si deve porre molta attenzione sul livello di acidità che si vuole conferire. Si usa il cloro, elemento fortemente elettronegativo, che rende il supporto acido in maniera proporzionale in base alla quantità applicata. La ragione dell'utilizzo del cloro è la forte elettronegatività che si ripercuote sugli idrossili presenti nell'allumina. Gli idrossili presenti nell'allumina sono anfoteri

(neutri): elementi che hanno un comportamento acido o basico a seconda del mezzo di reazione in cui si trovano: l'aggiunta di cloro rende gli idrossili acidi.

Alla funzione acida si associa cracking e coking. In questa sede entrambi questi fenomeni devono essere limitati, il primo perché realizza un prodotto non utile (forma la corrente C_1-C_4), l'ultimo perché avvelena il catalizzatore. Si risolve in parte il primo problema modulando l'acidità con il cloro.

*Controllo funzione acida con cloro, altrimenti ho cracking e coking
 → produce HC troppo leggeri
 → avvelena il catalizzatore*

Reforming catalitico: vincoli termodinamici



Essendo le reazioni coinvolte fortemente endotermiche il processo necessita di alte temperature per poter raggiungere elevate conversioni. Le deidrogenazioni avvengono con aumento di numero di moli (produzione di H_2) e sono quindi sfavorevoli all'aumentare della pressione e del rapporto H_2 /carica idrocarburica. Occorre tuttavia operare in presenza di una certa pressione parziale di H_2 allo scopo di limitare la formazione di coke. Lo sfavorevole effetto termodinamico deve essere compensato da un aumento della temperatura.

Pressione parziale di idrogeno

Per limitare i fenomeni di cracking e coking si pompa idrogeno, aumentando la sua pressione parziale. Le condizioni operative sembrerebbero favorire i prodotti associati all'hydrocracking, tuttavia il catalizzatore ad acidità controllata con platino indirizza i prodotti non verso l'hydrocracking ma verso il reforming.

Pompate idrogeno ha inoltre un effetto negativo sulla termodinamica delle reazioni, infatti le reazioni che avvengono (in particolare l'aromatizzazione e la combinazione) avvengono con un aumento del numero di moli, pertanto sono sfavorevoli da un aumento della pressione. L'influenza negativa dell'idrogeno sulla termodinamica delle reazioni è visibile nei 2 grafici presenti sulla slide. Nel diagramma a sinistra (curva di conversione all'equilibrio del cicloesano) si vede l'influenza negativa della pressione. Per compensare l'effetto negativo della pressione, si deve aumentare la temperatura. In quella a destra si mostra l'effetto negativo dovuto all'idrogeno presente in eccesso.

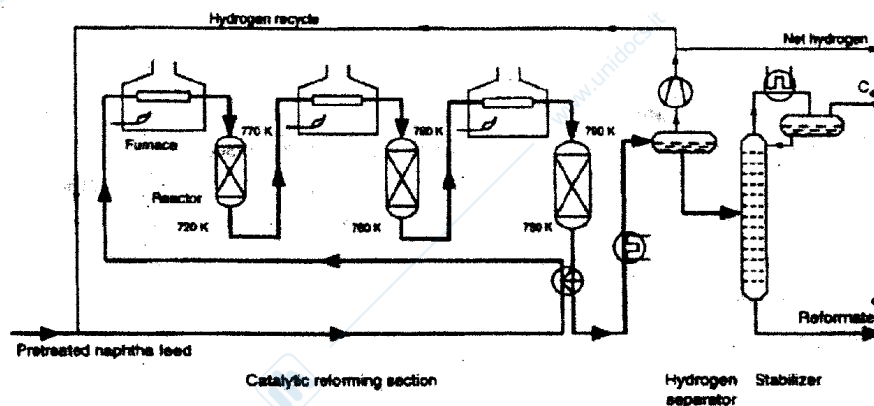
Le condizioni operative richiedono però elevata pressione ed elevata quantità di idrogeno in alimentazione, per vincoli di tipo cinetico, ovvero per sfavorire le reazioni di cracking e, successivamente, di coking. L'insieme di questi vincoli operativi impongono elevate temperature di esercizio.

Reforming catalitico: processi -1

Condizioni operative

	Semi	Fully	Continuous
Feed H_2/HC (mol/mol)	10	4-8	4-8
Pressure (bar)	15-35	7-15	3-4
Temperature (K)	740-780	740-780	770-800
Catalyst life	0.5-1.5 y	Days-weeks	Days-weeks

La gestione del processo richiede la fornitura di calore per compensare l'endotermicità delle reazioni e il controllo dei fenomeni di disattivazione. Sono state sviluppate diverse soluzioni. In quella più tradizionale (processo semirigenerativo) si opera con elevata pressione parziale di H_2 allo scopo di prolungare la vita del catalizzatore (circa 1 anno) così da consentirne la rigenerazione (combustione di coke ed aggiunta di Cl) durante le fermate di impianto periodiche. Il catalizzatore è disposto in tre reattori adiabatici a letto fisso con riscaldamento intermedio.



Condizioni operative

Si distinguono 3 processi.

➤ Processo semi-rigenerativo (semi).

- Rapporto H_2/HC molare in alimentazione. 10 (molto elevato, se si pensa che l' H_2 è anche un prodotto).
- Pressione. 15-35 bar.
- Temperatura. 740-780 K.
- Vita del catalizzatore. 0.5-1.5 anni. La periodicità delle rigenerazione può essere effettuata durante la manutenzione annuale dell'impianto.

➤ Processo pienamente rigenerativo (fully).

- Rapporto H_2/HC molare in alimentazione. 4-8 (molto elevato, se si pensa che l' H_2 è anche un prodotto).
- Pressione. 7-15 bar.
- Temperatura. 740-780 K.
- Vita del catalizzatore. Giorni - settimane.

➤ Processo con rigenerazione in continuo (continuous).

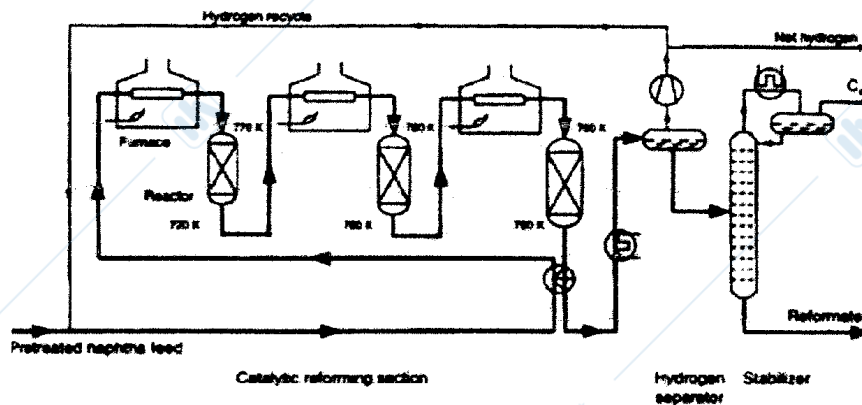
- Rapporto H_2/HC molare in alimentazione. 4-8 (molto elevato, se si pensa che l' H_2 è anche un prodotto).
- Pressione. 3-4 bar.
- Temperatura. 770-800 K.
- Vita del catalizzatore. Giorni - settimane.

La bassa pressione presenta:

- Vantaggio termodinamico.
- Vantaggio economico in costi di investimento dei materiali sono inferiori, poichè ad alte pressioni l'atmosfera di idrogeno è decarburante e vanno utilizzati materiali più pregiati e in costi di esercizio, ovvero di pompaggio.

- **Svantaggio nella durata del catalizzatore.** La bassa pressione favorisce la formazione del coke e quindi la disattivazione del catalizzatore. In questo caso bisogna prevedere una rigenerazione del catalizzatore

Processo



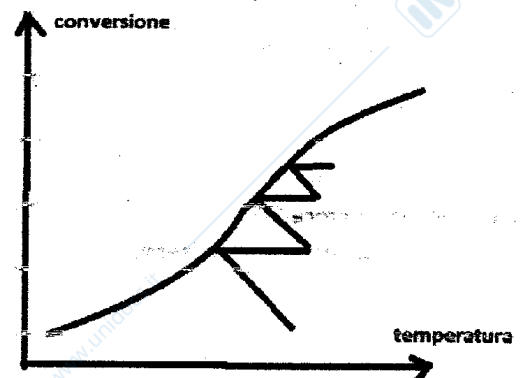
Processo semi-rigenerativo

Sono presenti tre reattori che operano in serie. Infatti si ha a che fare con reazioni endotermiche, man mano che la reazione evolve spontaneamente, se il reattore è adiabatico, la temperatura diminuisce e così la reazione è sfavorita termodinamicamente fino a fermarsi. Se si vuole far ripartire la reazione, bisogna scaldare nuovamente. Quello che avviene nella batteria dei tre reattori è un ciclo di reazione e riscaldamento. L'entità dei riscaldamenti sono visibili dai ΔT , che sono sempre più piccoli man mano che si procede con la conversione perché l'effetto entalpico associato alla conversione diventa sempre più piccolo:

- 770-720 K nel primo reattore; $\Delta T = 40^\circ\text{C}$
- 780-760 K nel secondo reattore; $\Delta T = 20^\circ\text{C}$
- 790-780 K nel terzo reattore; $\Delta T = 10^\circ\text{C}$

Poiché l'intervallo di volatilità non si è modificato, non bisogna distillare: si fa una distillazione semplice solo per eliminare la frazione C_1-C_4 che si è formata.

L'altro prodotto di reazione, l'idrogeno, viene prodotto per degasaggio. L'idrogeno va riciclato visto che il processo ne produce. Il degasaggio è effettuato per decompressione. Il bilancio si chiude con una corrente di idrogeno che esce.

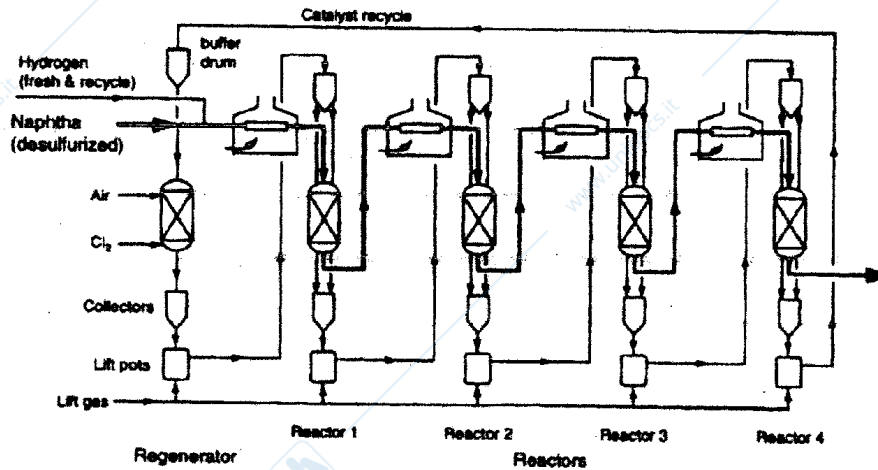


Processo pienamente rigenerativo

Il processo è analogo a quello analizzato. L'unica differenza è che sono presenti 4 reattori, 3 dei quali lavorano in condizioni di reazione e 1 in condizioni di rigenerazione, in cui viene bruciato il coke e viene rimpiazzato con il cloro consumato. Una volta rigenerato il reattore è introdotto nell'impianto e un altro gli prende il posto in rigenerazione.

Reforming catalitico: processi -2

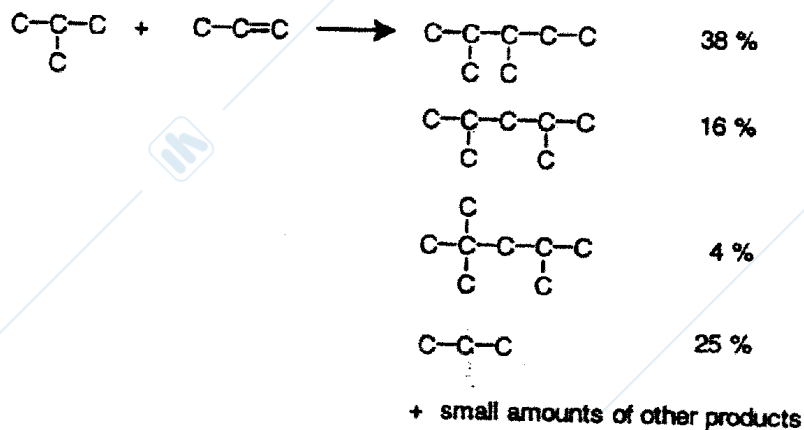
Una versione modificata del processo semirgenerativo prevede l'impiego di un quarto reattore. In questo modo è possibile rigenerare più frequentemente il catalizzatore mantenendo sempre in funzione tre reattori e sottoponendoli a turno ad un trattamento di rigenerazione. Ciò consente di operare con minori P_{H_2} e maggiori conversioni ad aromatici. La versione di processo più recente e con prestazioni ancora più elevate (Continuous Catalytic Reforming) prevede l'utilizzo di reattori a letto mobile realizzabili grazie all'impiego di catalizzatori di forma sferica. Il catalizzatore man mano che si disattiva viene trasportato progressivamente dal 1° al 4° reattore per passare infine al trattamento di rigenerazione ed essere inviato nuovamente al 1° reattore.



Rigenerazione in continuo

Il processo con rigenerazione in continuo si fa con catalizzatore sagomato in maniera particolare, mediante la possibilità di muoversi lungo il letto dall'alto verso il basso. In questo modo il catalizzatore viene caricato in testa e scaricato in coda in modo continuo. Il catalizzatore man mano che si disattiva viene trasportato progressivamente dal 1° al 4° reattore per passare infine al trattamento di rigenerazione ed essere inviato nuovamente al 1° reattore. La rigenerazione è visibile nello schema come il recipiente alimentato da aria e cloro, dove l'aria serve per bruciare il coke e il cloro serve per ripristinare l'acidità del sistema. Il ciclo completo dura qualche giorno, che corrisponde al tempo di disattivazione del catalizzatore.

Alchilazione: reazioni

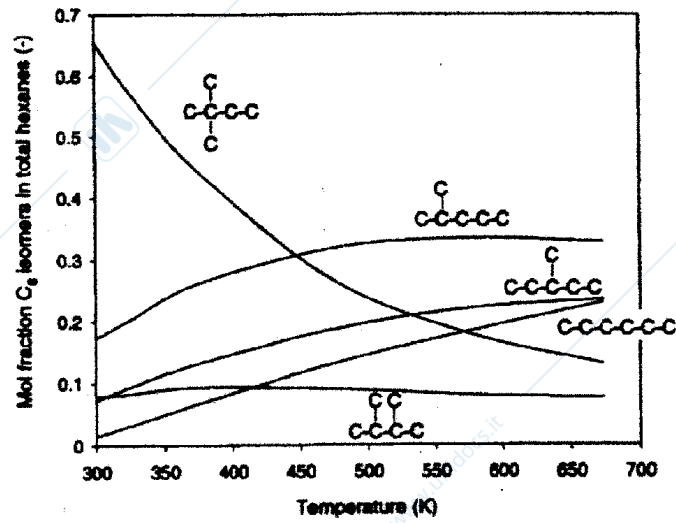


È il terzo processo, unitamente a FCC e reforming che contribuisce alla formulazione delle benzine producendo paraffine ramificate ad alto numero di ottano. La sua importanza è cresciuta in relazione ai vincoli sul tenore di aromatici consentito

ALCHILAZIONE

Si prendono 2 molecole e con opportuni catalizzatori acidi se ne forma una che ha una struttura dell'isottano. Si prendono due molecole leggere, che non servirebbero per la benzina perché troppo volatili, le faccio reagire per formarne molecole ramificate con il giusto peso molecolare che serve per le benzine.

Isomerizzazione C₅-C₆



Catalizzatori: Pt/Cl/Al₂O₃ Pt/H-mordenite

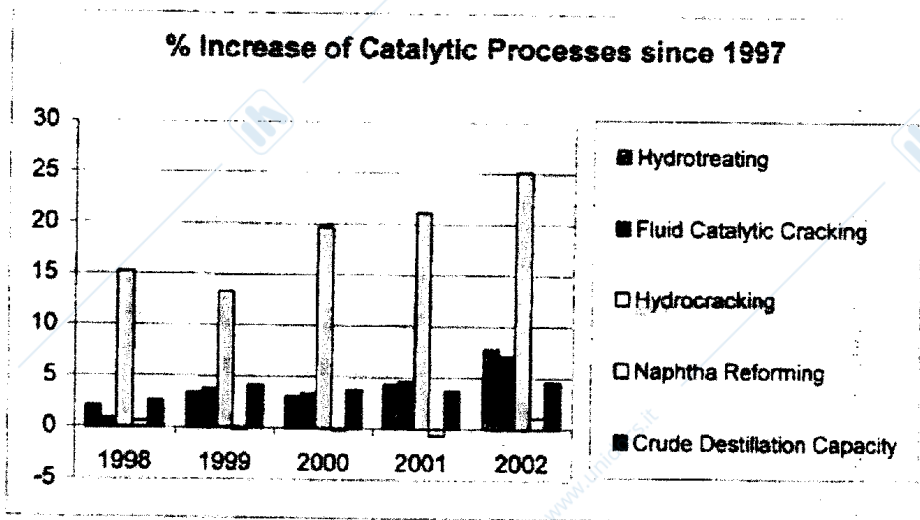
Condizioni operative: T=500-600 K; P=10-30 bar in presenza di H₂

ISOMERIZZAZIONE

Si prendono dei composti lineari a basso numero di ottano e con alcuni catalizzatori li si modifica trasformandoli in molecole ramificate. Nella benzina rientrano sostanze che vengono da 5 processi.

ANDAMENTO DEI TASSI DI CRESCITA DEI PROCESSI CATALITICI

Raffinerie: trends di impiego dei diversi processi

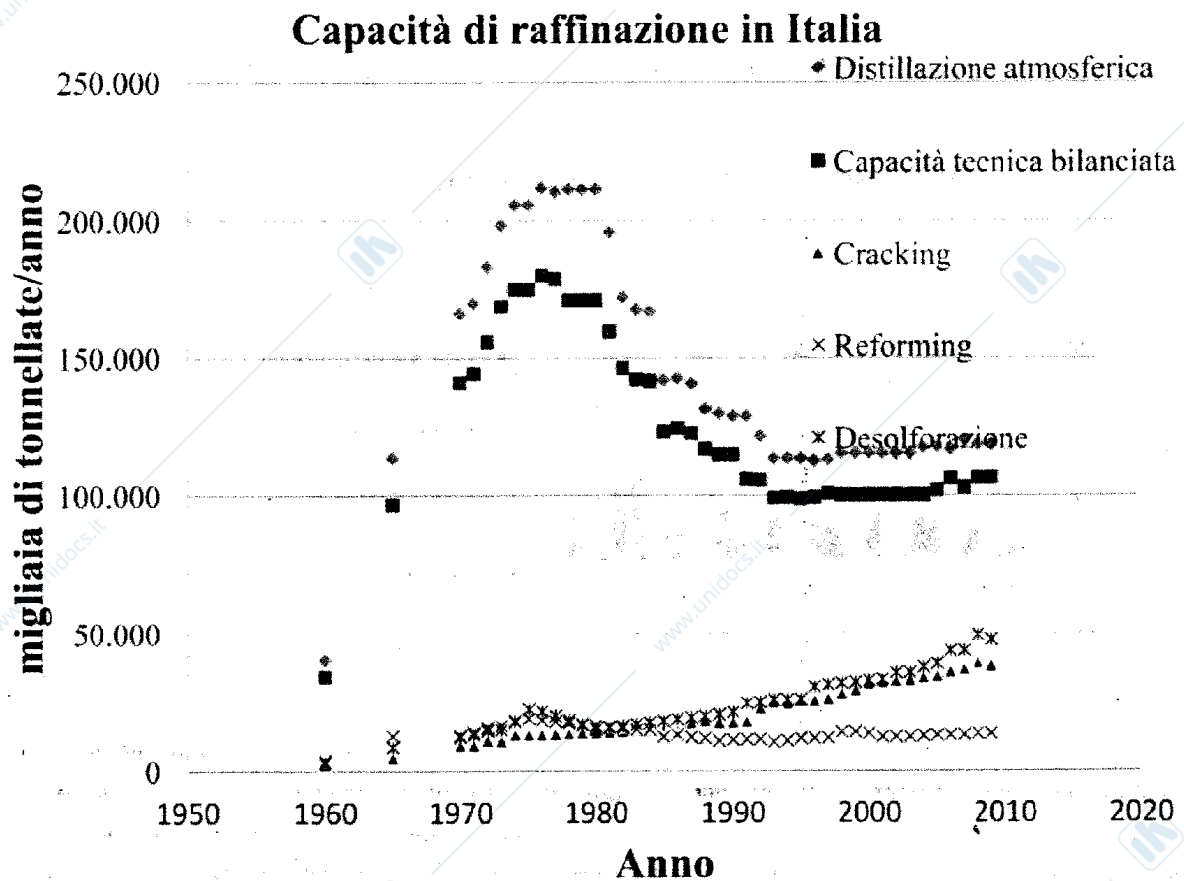


Negli ultimi anni a fronte di un leggero aumento della capacità di distillazione del greggio si è registrato un più marcato incremento dei processi di hydrotreating e soprattutto una spettacolare crescita dell'hydrocraking per far fronte alla crescente domanda di distillati medi. Per contro l'inseverimento delle normative che limitano l'impiego di aromatici nelle benzine ha portato ad una lieve contrazione/stabilità del reforming

Abbiamo visto 4 processi. La distillazione si riferisce alla capacità globale di raffinazione, che cresceva con tassi del 2/4% annuo. Per l'Hydrotreating, si aveva un tasso di crescita simile a quello globale. Lo stesso per il Fluid Catalytic Cracking. La differenza la fa l e il reforming. Tasso di crescita del 20% annuo. Il Naptha Reforming è quello piccolo.

Determinanti principali:

1. **Gasolio vs benzina** che negli ultimi anni è cresciuto a favore del gasolio.
2. **Formulazione della benzina** cresciuta a favore del Fluid Catalytic Cracking a spese del Reforming.
3. **Le raffinerie hanno l'esigenza di produrre combustibili a partire da frazioni sempre più pesanti e più sporche e di produrre un prodotto con specifiche sempre più pulite.** In particolare per il diesel il lavoro di pulizia lo fa l Hydrocraking.



Questo dato è italiano, quello prima mondiale. Boom a metà degli anni 70, poi la capacità produttiva si è stabilizzata, ma dinamiche interne veloci. Dal grafico si vede che desolforazione e cracking crescono.

Raffinerie: consumi di H₂ associati ai diversi processi

Process	Hydrogen Consumption [% wt on feed]
Hydrotreating	
Str. Run Naphtha	0.05
FCC/TC Naphtha	1.00
Kerosene	0.10
Hydrodesulfurization	
LS gasoil to 0.2% sulfur	0.1
HS gasoil to 0.2% sulfur	0.3
LS gasoil to 0.15% sulfur	0.15
HS gasoil to 0.05% sulfur	0.35
FCC/TC gasoil	1.0
Cycle oil hydrogenation	3.0
Hydrocracking VGO	2.0-3.0
Deep LR Conversion	2.0-3.5

I processi di trattamento e conversione spinta dei tagli più pesanti hanno un consumo specifico di H₂ di circa 1 ordine di grandezza superiore a quello dei convenzionali processi HDS dei tagli più leggeri

Conseguenza: dei processi che abbiamo visto, l'unico che produce idrogeno è il reforming. Hydrotreating e Hydrocracking ne consumano parecchio, in quantità differenziali rispetto alle correnti trattate. La naphtha consuma molto idrogeno perché presenta molte insaturazioni. Molto idrogeno consumato quando si trattano Hydrocracking pesanti, come il gasolio da vuoto e similari. Questi vanno rotti (cracking) e idrogenati.

BILANCIO DI UNA RAFFINERIA TEDESCA

Bilancio di H₂ in raffineria

Unit	Cap. T/d	Nm ³ /h H ₂
Reformer 1	1.100	11.000
Reformer 3	2.700	36.000
Reformer 4.	2.100	18.000
Total H ₂ -Prod.		65.000
VGO HDS	11.000	23.000
Diesel HDS (2 u.)	11.000	18.000
Kerosine HDS	1.000	1.000
Naphtha HDS (2 u.)	5.700	1.500
Isom. + SHU		2.500
Naphtha HDS(Cok.)	3.000	3.500
Naphtha HDS(sel.)	3.000	2.000
Dom. Fuel Oil HDS	6.000	9.000
Total H ₂ -Cons.		60.500
Surplus H ₂		3.500

In tabella sono riportati i consumi e le produzioni di idrogeno (reforming) relativi ad una moderna di raffineria di dimensioni molto grandi (MIRO karlsruhe). Grazie ad una gestione ottimale dei vari processi si riesce ad ottenere un lieve surplus di H₂. Tuttavia in relazione ai seguenti trend:

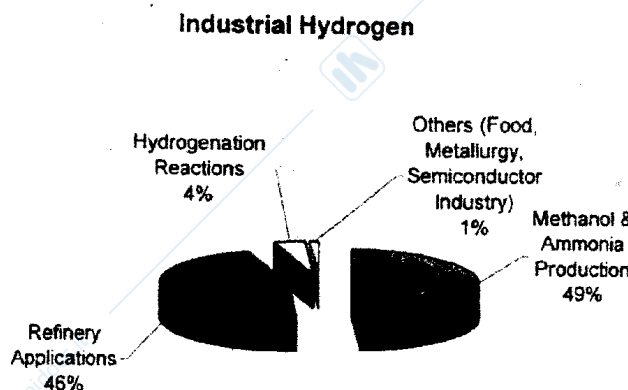
- Aumento della conversione di residui pesanti
- Necessità di trattare greggi con più elevato contenuto di S
- Diminuzione del tenore di S consentito nei prodotti
- Diminuzione del tenore di aromatici nelle benzine e della domanda di benzina

Si prevede a breve medio termine di installare un impianto per la produzione di H₂.

Si riportano i consumi e la produzione (prime 3 righe) di idrogeno. Le raffinerie prima producevano idrogeno e lo vendevano al migliore offerente. Ora la raffinerie è circa bilanciata. Ora i raffinatori costruiscono impianti per la produzione di idrogeno. Il consumo di idrogeno per raffinatori aumenta con tassi del 5% annuo.

H₂ impieghi

Consumo annuale di H₂ nel 2002: 500x10⁹ Nm³

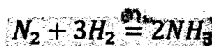


L'impiego di raffineria è uno dei due principali usi di H₂ nel mondo. È in buona misura coperto dalla produzione interna. Tuttavia la rapida dinamica di crescita (+6% annuo) richiede quantitativi sempre maggiori ottenuti da altri processi. L'altro impiego principale di H₂ è la produzione di ammoniaca (NH₃), un prodotto utilizzato nella produzione di fertilizzanti, esplosivi e materie plastiche (poliuretani, poliacrilati) e di metanolo (CH₃OH), impiegato per la produzione di materie plastiche ma anche per scopi energetici (es. produzione di MTBE). Il tasso di crescita dei consumi di H₂ in questo settore è minore 2%.

H₂ è quindi già oggi una commodity largamente utilizzata nel mondo, ma il suo impiego per coprire una frazione apprezzabile (10-20%) dei consumi energetici corrisponderebbe ad un incremento di due ordini di grandezza rispetto agli attuali livelli di produzione

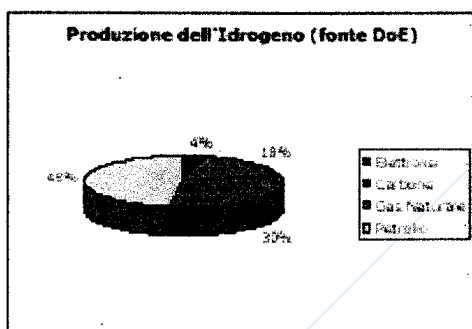
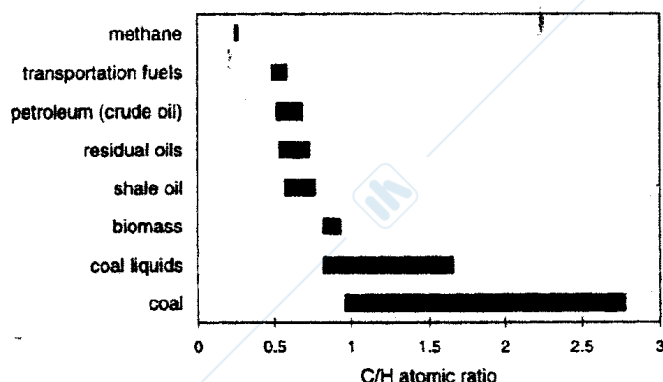
Dal grafico, che si riferisce al 2002, possiamo vedere il consumo mondiale d'idrogeno; oggi il consumo è cresciuto del circa 20% portandosi a 600 [(mld Nm³)/anno]. Per meglio quantificare questo numero lo si moltiplica per il PCI dell'idrogeno stesso, o deltaH di combustione, che è pari a 242 kJ/mol, quindi si trova un impatto energetico pari a qualche punto percentuale dei consumi totali energetici del mondo (1%) circa. Questo risultato ha un duplice sviluppo: da un lato ci dice che si produce una grande quantità d'idrogeno; dall'altro ci dice che se volessimo utilizzare l'idrogeno come vettore energetico cui attribuire una buona percentuale dei consumi mondiali, la capacità di produzione dovrebbe crescere per più di un ordine di grandezza. Tuttavia siamo ben lungi da raggiungere una situazione tale.

Il motivo principale per il quale l'idrogeno è utilizzato così largamente è per via delle raffinerie, le quali si sono tramutate da impianti che producevano idrogeno a impianti lo consumano. In particolare esse ne consumano circa la metà di quello generato. L'altra metà è usata per fare altri prodotti, tra i quali il metanolo (CH₃OH) e ammoniaca (NH₃). Infatti entrambi questi prodotti sono ottenuti facendoli reagire con CO o azoto idrogeno:



Il metanolo è un prodotto di interesse energetico: è una delle vie da seguire per trasformare il gas di sintesi in un prodotto liquido. Le reazioni di liquefazione, in particolare quella di produzione del metanolo, sono molto studiate dalle compagnie petrolifere poiché sono sfruttabili per ottenere prodotti più pregiati. Il combustibile diesel è uno di questi ed è prodotto tramite il processo di Fisher-Tropsch.

H₂ - fonti



Sebbene sia di gran lunga l'elemento più abbondante dell'universo, per ragioni termodinamiche l'idrogeno non è presente sulla terra in misura significativa come molecola di H₂, ma si trova legato o con atomi di ossigeno per formare la molecola di H₂O o con atomi di carbonio nei combustibili fossili o nelle biomasse. Il recupero di H₂ da H₂O è estremamente dispendioso da un punto di vista energetico essendo:

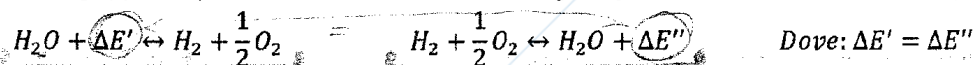


Per questo motivo la produzione di H₂ per elettrolisi dell'acqua è oggi una via minore e si prevede che lo rimarrà nel medio periodo a meno di non disporre di un'elevata quantità di energia a basso costo.

H₂O può però venire utilizzata in reazione con idrocarburi in condizioni energeticamente più favorevoli.

Quando ci si preoccupa di produrre idrogeno è necessario tenere sotto controllo, simultaneamente, due aspetti.

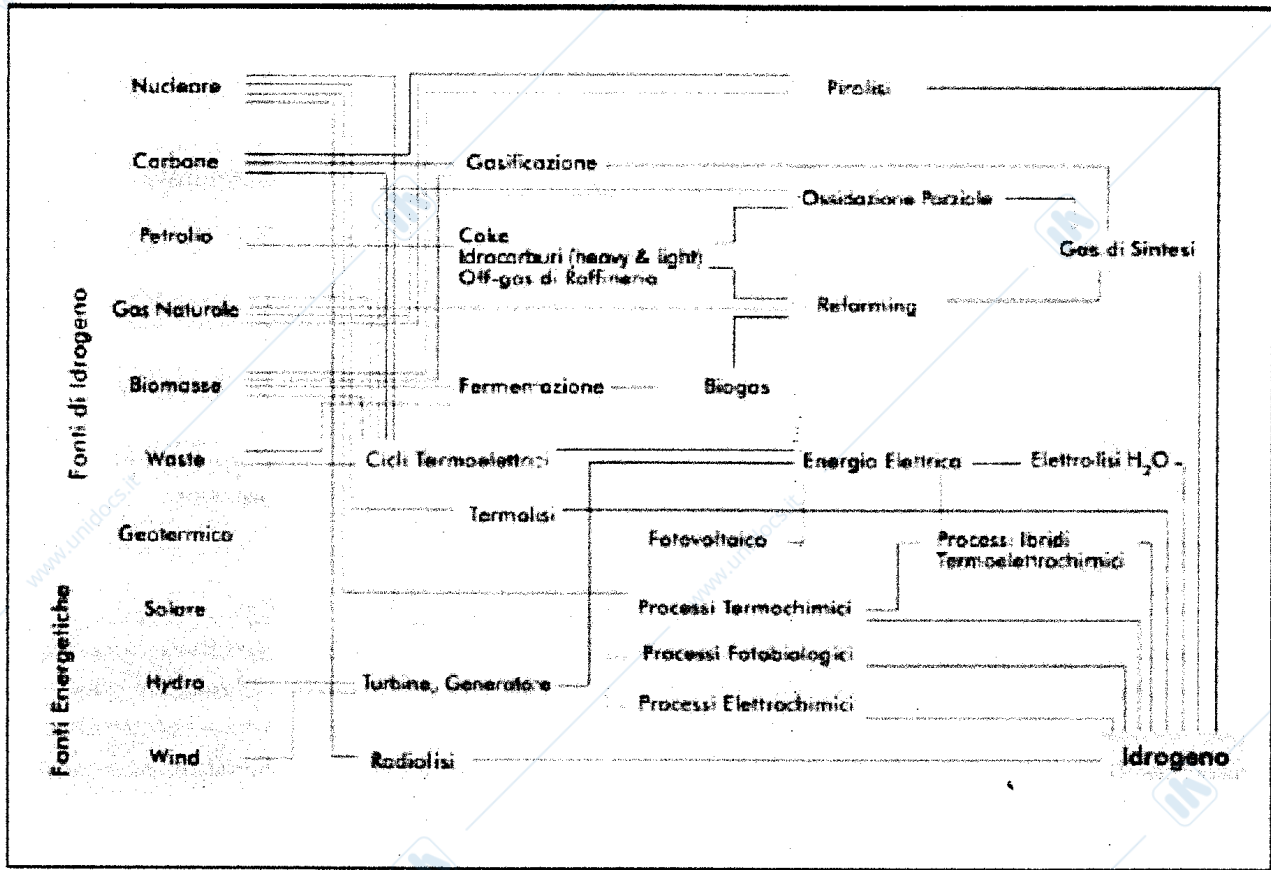
- Il primo è la **fonte materiale dell'idrogeno**. L'idrogeno come atomo, essendo il più semplice di tutti, è il più diffuso dell'universo, ma la forma più stabile non è né l'idrogeno atomico né l'idrogeno molecolare. Infatti l'idrogeno tende a fissarsi, per ragioni termodinamiche, con l'ossigeno, a formare acqua, oppure con il carbonio, a formare gli idrocarburi (in questo caso in assenza di ossigeno). → *Forma molecolare eterogenea* $\begin{matrix} H_2O \\ HC \end{matrix}$
- Il secondo aspetto di cui è necessario tenere conto è quello **energetico**: l'acqua sembrerebbe essere la fonte ideale dell'idrogeno, sia perché è presente in abbondanti quantità, sia perché sarebbe anche una fonte rinnovabile. Il problema è che per scindere la molecola di acqua nei suoi elementi è necessaria una gran quantità di energia, pari a quella della combustione dell'idrogeno (reazione di formazione dell'acqua):



Pertanto un ciclo che usa come fonte energetica l'idrogeno per separare l'acqua non potrebbe far altro che portare a una perdita energetica. Le cose si pongono in termini diversi se usiamo un'altra fonte energetica per eseguire il processo di scissione. Infatti, non tutte le forme di energia sono adatte per scindere l'acqua, in particolare è molto difficile ottenere la reazione per via termica, perché i parametri termodinamici ci dicono che dovremmo scaldare a temperature ingestibili. Altre fonti di energia sono quella solare (luce) e quella elettrica. Il processo che sfrutta l'energia solare è simile a quello che fanno le piante con la fotosintesi clorofilliana, ma ad oggi non c'è un sistema tecnico per sfruttare lo stesso principio. Viceversa si riesce bene a produrla per via elettrica, tramite elettrolisi dell'acqua, con rendimenti del 70%. La marginalità di questo processo è dovuta al fatto che l'energia elettrica è molto pregiata. Infatti per produrre energia elettrica bisogna partire da una fonte primaria (HC) e, se consideriamo tutti i rendimenti di conversione, riusciremmo a produrre idrogeno con un misero rendimento del circa 25%, troppo basso per la massiccia produzione richiesta.

Handwritten notes:
 - rendimento di conversione
 - rendimento di conversione
 - rendimento di conversione

Possibile vie di produzione di H₂



www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

Produzione di H₂ da combustibili fossili: reazioni

Reaction	ΔH_{298}° (kJ/mol)	
1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	206	(1)
2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	(2)
3) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	(3)
4) $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	75	(4)
5) $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-173	(5)
6) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	(6)
7) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-803	(7)
8) $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	-284	(8)
9) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	-242	(9)

Gas naturale

Reaction	ΔH_{298}° (kJ/mol)	
<i>Heterogeneous reactions</i>		
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	136	(12)
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	173	(-5)
$2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	-222	(13)
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	-394	(14)
$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	-87	(-4)
<i>Homogeneous reactions</i>		
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	-572	(8)
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-37	(2)

Carbone

La produzione di H₂ da combustibili fossili è caratterizzata da un complesso network di reazioni che svolgono un ruolo più o meno rilevante in funzione del processo e del combustibile utilizzato. Si possono classificare come segue: reazioni di reforming con H₂O e CO₂ fortemente endotermiche; reazioni di decomposizioni endotermiche; reazioni con O₂ di ossidazione parziale (mediamente esotermiche) e totale (fortemente esotermiche); reazione di riequilibrio tra CO ed H₂ (shift). È importante considerare che le reazioni che coinvolgono specie carboniose sono eterogenee poiché tali specie sono allo stato solido nelle condizioni di reazione.

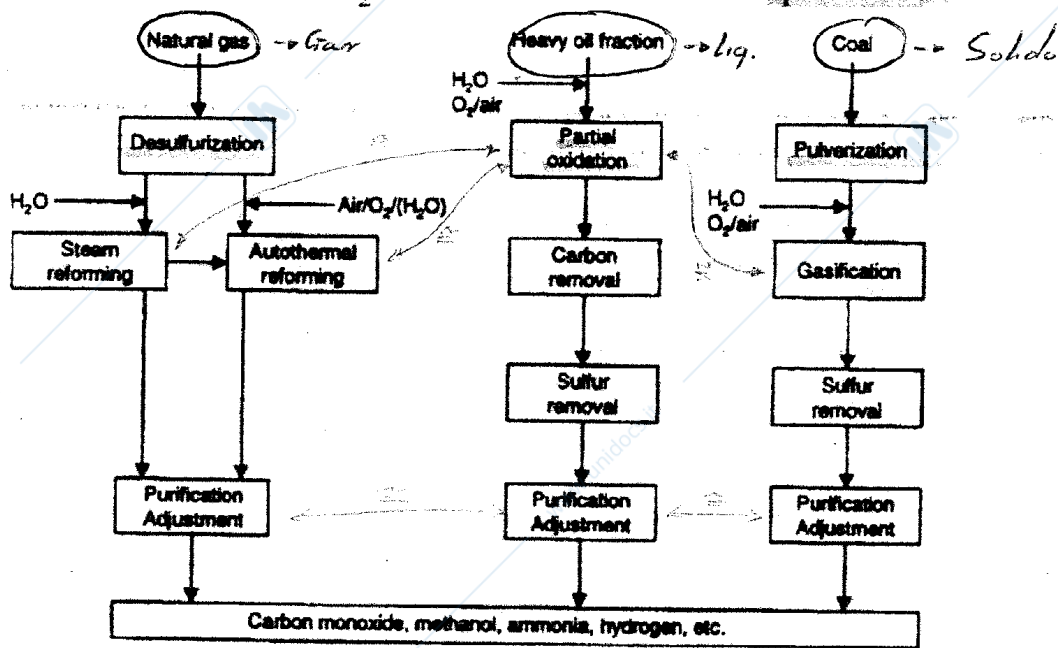
In questa tabella sono riportate tutte le reazioni a cui possiamo pensare, partendo da un idrocarburo, per produrre idrogeno. In particolare si considera l'idrocarburo più semplice, ovvero il metano, e si analizzano tre diverse molecole da usare come reagenti: acqua, l'anidride carbonica e l'ossigeno.

Le due reazioni più utilizzate sono la combustione del metano, come fonte di energia (reazione 7), e lo steam reforming (reazione 1). La combustione del metano è molto esotermica. Al contrario, lo steam reforming, che produce idrogeno, in altre parole serve da fonte materiale, è piuttosto endotermica e necessita di un'energia pari a un quarto di quella messa a disposizione dalla combustione del metano. Quindi, per ottenere un processo entalpicamente bilanciato è necessario bruciare una mole di metano ogni cinque (più o meno). L'idrocarburo serve quindi, come già detto, a fornire l'energia e a produrre idrogeno materiale.

Le altre reazioni sono:

- Reazione 2: **water gas shift** (usata per la conversione della CO residua della reazione di steam reforming)
- Reazione 3: **dry reforming** (combinazione delle prime due reazioni), invece di usare acqua, si usa CO₂ come particolare ossidante del metano. La caratteristica di questa reazione è che produce lo stesso idrogeno ma di meno rispetto allo steam reforming, inoltre è più endotermica dello steam reforming. (Tipicamente usata per la produzione di syngas)
- Reazione 4: **decomposizione del metano che forma carbone solido**, il quale dà problemi nel momento in cui devo gestire dei catalizzatori o ho delle superfici di scambio termico.
- Reazione 5: **disproporzionamento del monossido di carbonio**.
- Reazione 6: **Ossidazione parziale del metano** che produce CO e non CO₂, che è stechiometricamente alla base di uno dei due principali processi di produzione dell'idrogeno, e che assomiglia alla reazione che sta alla base del processo di Claus. Tuttavia si tratta di una reazione semplificativa.
- Reazione 8 e 9: sono altre reazioni, con una certa probabilità di accadimento, di combustione.

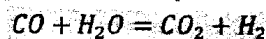
Nella seconda parte della tabella vi sono reazioni che coinvolgono il carbonio, sono reazioni eterogenee che servono alla rimozione del carbonio solido. Le reazioni comprendono come reagenti tutti gli ossidanti presenti (acqua, anidride carbonica e ossigeno), compreso l'idrogeno (che può essere sfruttato per produrre il metano nella reazione di metanazione, che serve anch'essa a gestire la produzione di carbonio nel reattore).

Produzione di H₂ da combustibili fossili: processi-1

I processi si distinguono in funzione dei reagenti: carica idrocarburica ed ossidante (O₂ e/o H₂O). In particolare si parla di steam reforming se la reazione principale è quella endotermica tra idrocarburo ed H₂O, di ossidazione parziale quando le reazioni principali sono quelle esotermiche con O₂, di reforming autotermico se vengono coalimentati O₂ ed H₂O in modo da bilanciare il tenore termico del processo. Nel caso che il combustibile sia carbone o un altro solido (es. residuo di raffineria) si parla di gassificazione.

Nella figura è riportato uno schema di massima per la produzione d'idrogeno che si articola in una serie di sottoinsiemi di reazioni, classificati secondo il reagente da trattare. Noi studiamo in particolare i processi che partono dal gas naturale (il metano ne è il componente principale), poiché è l'idrocarburo più pregiato per il nostro scopo, che contiene un quantitativo maggiore di idrogeno. Si può però partire anche da fonti meno pregiate come residui più pesanti del petrolio, oppure dal carbone, che comunque forniscono idrogeno attraverso l'utilizzo di acqua.

Ciascun processo prevede una serie di stadi, il primo dei quali consiste nella rimozione dello zolfo. Esso non è rimosso per controllare la qualità dei prodotti, che sono costituiti principalmente da gas di sintesi (il quale non è mai venduto come tale, ma è necessario ritrasformarlo in qualcosa d'altro), ma per le richieste che devono essere soddisfatte per poter impiegare dei catalizzatori, alcuni dei quali (in particolare quelli di reforming e di shift) vengono avvelenati dalla sua presenza in queste correnti. Un'altra unità sempre presente è quella di reforming, che nella produzione di idrogeno, a partire da gas metano, assume sempre questo nome, mentre negli altri due processi è denominata 'unità di gassificazione' o 'unità di ossidazione parziale' (il nome deriva dal fatto che trasformo reagenti solidi, o liquidi, in gas). Tuttavia è necessario notare, per via della natura dei reagenti da trattare, che partendo da olio o carbone, non è possibile catalizzare il processo di reforming. I catalizzatori si usano invece nell'ultimo stadio che accomuna tutte e tre le filiere e che è chiamato di aggiustamento e purificazione. Quest'ultimo stadio deve produrre una corrente che soddisfi le caratteristiche dei processi a valle. Infatti, l'idrogeno è spesso usato come base per altri processi. Questi ultimi processi, ad esempio, aggiustano il rapporto $\frac{H_2}{CO}$. Ad esempio nell'Hydro-Treating e nell'Hydro-Cracking non serve a nulla il monossido di carbonio. La terza reazione chiave, non degli stadi di reforming, ma nelle filiere appena rappresentate, è la reazione di Water gas shift:



Questa reazione non svolge un gran ruolo nel bilancio energetico poiché la sua entalpia di reazione è negativa, ma nell'ordine di circa quattro decine di [kJ] su [kmol]. Viceversa svolge un ruolo fondamentale nella determinazione, come già detto, del rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio.

Produzione di H_2 da combustibili fossili: processi-1

Oltre allo stadio principale, i processi prevedono la desolforazione che può essere effettuata prima (reforming di gas naturale ed idrocarburi leggeri) o dopo (ossidazione parziale di idrocarburi pesanti e gassificazione di carbone) lo stadio principale. Vi sono poi altri trattamenti di conversione e purificazione (shift, lavaggi, Pressure Swing Adsorption) che servono ad ottenere la corrente gassosa con la composizione desiderata per la particolare applicazione.

Composizione del gas in uscita dallo stadio principale

Feedstocks and processes	Content, vol%						
	H_2	CO	CH_4	C_2+	$N_2 + Ar$	CO_2	$H_2S + COS$
Coal							
Lurgi pressure gasification	43	12	11.5	1	0.3	32	0.2
British Gas - Lurgi slagging gasifier	28	57	7.1	0.4	4.2	3	0.3
Koppers - Totzek	30	55	0.1		1.4	13.2	0.3
Texaco	37	41.3	0.1		0.6	20.7	0.3
Oil gasification							
Shell - Texaco	46	47	0.5		0.6	5.5	0.4
Naphtha							
Tubular reformer	67	19	3			11	
Recatro (BASF - Lurgi)	66	22	4			8	
Natural gas							
Tubular reformer	73	16	4			7	

Steam reforming

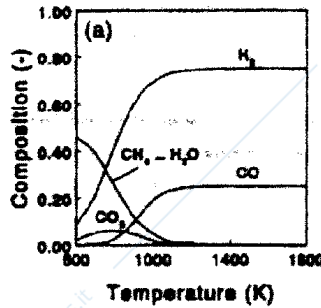
È il processo più largamente diffuso. È molto efficiente soprattutto in impianti di grandi potenzialità (fino a 2×10^5 Nm³/h). Si può utilizzare a partire da gas naturale e nafta leggera. Partendo da CH₄ le ragioni principali sono:



È complessivamente endotermico.

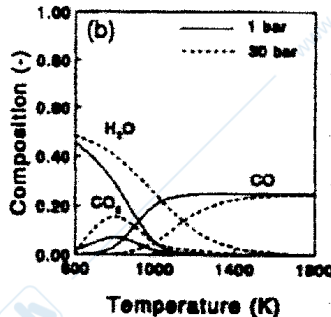
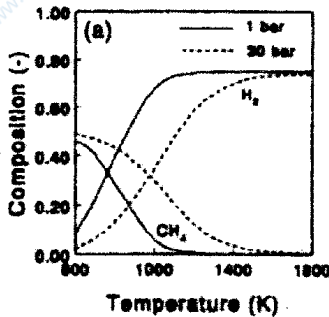
SR

WGS



Composizione del gas all'equilibrio Termodinamico:
H₂O/CH₄ = 1/1
P = 1 atm

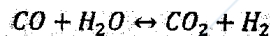
La conversione di CH₄ e la produzione di CO ed H₂ sono favoriti all'aumentare della temperatura. A pressione atmosferica e con un rapporto H₂O/CH₄ = 1/1 all'equilibrio si raggiunge conversione completa a 900°C. La situazione diviene più critica all'aumentare della pressione essendo il processo caratterizzato da un aumento del numero di moli. Operare sotto pressione è peraltro necessario per contenere il volume delle apparecchiature e, soprattutto, perché molte delle applicazioni richiedono che il gas prodotto sia sotto pressione. In sintesi le caratteristiche termodinamiche richiedono che la reazione venga fatta avvenire alla temperatura più alta possibile fornendo calore dall'esterno.



L'idrogeno, per una quantità pari a circa il 60%, è prodotto con lo steam reforming:



Analizziamo dal punto di vista termodinamico il sistema reagente, composto dalla combinazione delle reazioni di steam reforming e water gas shift. Complessivamente, le due reazioni, danno luogo a un processo endotermico, e quindi favorito all'aumentare della temperatura (come notiamo dal primo diagramma). Il primo grafico riporta la concentrazione dei prodotti al variare della temperatura. Il dato primario da osservare è la conversione di metano che per completarsi, richiede temperature di poco superiori ai 1100 K, in corrispondenza delle quali gli unici prodotti sono CO e H₂ (infatti la reazione di shift è estremamente sfavorita a queste temperature). La WGSR è:



Essa entra in azione una volta che si è formato CO, poi si esaurisce, all'aumentare della temperatura, per ragioni termodinamiche. Cosa succede se aumentiamo la pressione? Avendo a che fare con una reazione che provoca un aumento del numero delle moli in fase gas, e avendo quindi una K_{eq} nota, calcolabile con la formula:

$$k_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = p^2 \frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{CH_4} y_{H_2O}}$$

Abbiamo quindi una forte dipendenza dalla pressione (traslazione a più alte temperature delle linee a 30 bar). Infatti la K_{eq}, una volta fissata la temperatura, è sempre la stessa e quindi, all'aumentare della pressione, dovrà necessariamente decrescere il numeratore del rapporto tra le frazioni molari. In particolare si avrà una notevole diminuzione della quantità dei prodotti poiché è presente una dipendenza quadratica. In pratica, operando sotto pressione, non bastano più i 1100[K], ma servono circa 1400[K] per raggiungere il medesimo grado di conversione. La ragione per cui si opera a pressione moderata, e non atmosferica, è legata a due aspetti.

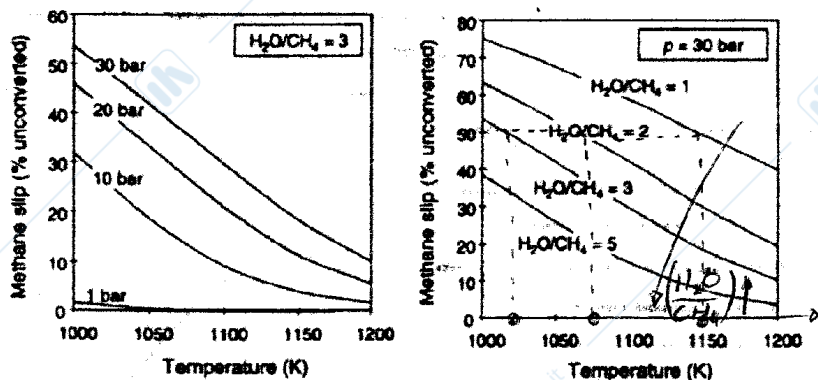
- Il primo sta nell'uso che si fa del syngas, che può essere aggiustato e trasformato in idrogeno. L'idrogeno è usato, come già detto, nei processi di raffineria (H-T e H-C), i quali richiedono, per ragioni termodinamiche e cinetiche, di operare ad elevata pressione parziale di idrogeno, in genere superiore a 30 bar (di solito si va più

in alto di 30 bar). Gli altri due processi in cui si usa idrogeno sono quelli di produzione sia di ammoniaca che di metanolo, che necessitano pressioni di decine/centinaia di bar. L'unico processo che utilizza idrogeno a basse pressioni (qualche bar), ma che è ancora un settore di nicchia, sono le celle a combustibile. Inoltre se dobbiamo comprimere, è meglio farlo prima perché la reazione avviene con un aumento del numero di moli, è quindi di volume; infatti il lavoro di compressione cresce al crescere delle portate volumetriche processate. Inoltre il metano è trasportato nelle pipeline sotto pressione, quindi il lavoro di compressione sui reagenti è localizzato solo sull'acqua, che è molto facile da mandare in pressione. Detto ciò risulta ancor più evidente che espandere il metano in arrivo per il processo di produzione di idrogeno, seguito da una compressione dei prodotti finiti, risulta piuttosto sconsigliato.

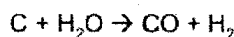
- Il secondo motivo è più tecnico, ma altrettanto importante: quando si trattano i gas bisogna tener presente che essi occupano grandi volumi che possono essere ridotti aumentando la pressione. E' inoltre necessario far convivere le pressioni con le temperature, infatti il reattore lavora a 30 bar e 1000°C, condizioni di operatività molto severe.

Steam reforming: effetto rapporto H_2O/CH_4

% CH_4 in uscita all'equilibrio termodinamico



In particolare sotto pressione non è possibile ottenere una conversione completa di CH_4 all'uscita del reattore in quanto la temperatura non può essere spinta molto al di sopra del $900^\circ C$ per problemi legati alla resistenza dei materiali. Al fine di spingere la conversione di CH_4 si opera con un rapporto $H_2O/CH_4 = 2.5 - 4.5$. L'impiego di un largo eccesso di H_2O contribuisce inoltre ad evitare l'accumulo di nero fumo favorendone la rimozione secondo la reazione:



Siccome il metano è il reagente chiave del processo, nonché il più costoso, posso pensare di variare condizioni operative: posso migliorarle variando il rapporto $\frac{H_2O}{CH_4}$. In pratica si mantiene costante il prodotto delle frazioni molarli alimentando più acqua, così da migliorare la conversione del metano. Possiamo vedere l'effetto della variazione del rapporto tra reagenti nella figura, sopra riportata, a destra. Il limite sarà legato al fatto che non possiamo avere una struttura che gestisca solo acqua, ma sarà necessario operare anche con una certa quantità di metano. Per quanto riguarda la cinetica della reazione, per poter gestire condizioni ottimali richieste dalla termodinamica, il processo richiede un catalizzatore, a dispetto delle temperature molto alte che si raggiungono. L'introduzione di un catalizzatore risolve diversi problemi, ma introduce il problema della presenza di carbonio. Al contrario, quando si fa un reforming con un idrocarburo liquido (si raggiungono temperature più alte), quest'ultimo problema, come già detto, non è presente (non c'è catalizzatore). Il prezzo da pagare in questi processi, che lavorano a temperature maggiori, è che dobbiamo fornire più energia. Tornando al caso di reagenti gassosi, è necessario prestare grande attenzione al carbonio e, rispetto ad esso, aumentando il rapporto tra acqua e metano aumenterà anche il rapporto tra acqua e carbonio, il quale è benefico, il perché si capisce guardando il sistema reagente in modo più dettagliato, in particolare notiamo la seguente reazione:



Questa reazione è importante, non tanto perché favorisce la produzione di idrogeno, ma perché contribuisce in modo sostanziale a tenere il catalizzatore sgombrato dal carbonio (il carbonio non è altro che coke).

Steam reforming: reattore

Per aumentare la velocità e minimizzare la formazione di nero fumo la reazione avviene in presenza di catalizzatori (Ni supportato su allumina promossa con metalli alcalino terrosi). Il catalizzatore è disposto in tubi il cui diametro deve essere ridotto (7-13 cm) al fine di ottenere gli elevati rapporti superficie/volume necessari per realizzare un efficace scambio termico. La lunghezza dei tubi è elevata (7-12 m) al fine di garantire un tempo di contatto sufficiente ad approssimare l'equilibrio termodinamico in uscita. Per realizzare elevate potenzialità è necessario un grande numero di tubi (alcune centinaia). Il caricamento uniforme dei tubi, la distribuzione dei reagenti e l'uniformità dei flussi termici sono essenziali per il buon funzionamento del reattore.

A causa delle elevate temperature necessarie il calore può essere convenientemente fornito solo per irraggiamento da fiamma. I flussi termici devono essere molto elevati soprattutto nella prima parte per compensare il calore assorbito dalla reazione. I profili trasversali di temperatura nel tubo decrescono passando dalla parete esterna a quella interna e muovendosi verso l'asse centrale. L'equilibrio termodinamico verrà approssimato nelle condizioni di temperatura interne al tubo. Le massime sollecitazioni termiche si avranno sulla parete esterna (T_{max} 950°C).

Lungo l'asse le temperature all'interno e sulla superficie del tubo aumentano progressivamente. I reagenti vengono preriscaldati per ottimizzare i recuperi termici.

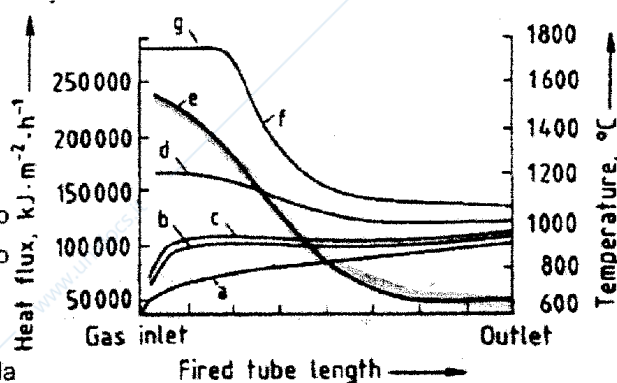
Non si possono però superare i 550-600°C per problemi di formazione di nero fumo.

Nella figura sono riportati vari profili di temperatura. In particolare sono profili di temperatura le curve 'a', 'b', 'c', 'd', 'g', 'f', mentre la curva 'e' è un profilo di flusso termico che, per leggere quantitativamente, è necessario far riferimento all'asse delle ordinate di destra. Sulle ascisse vi è lo sviluppo della coordinata assiale. In particolare i tubi sono alimentati dall'alto verso il basso e al loro interno vi è la corrente reagente insieme al catalizzatore.

Guardiamo la curva del flusso termico: in genere gli scambiatori sono gestiti cercando di uniformare i flussi termici (come in un controcorrente, che funziona meglio rispetto a uno equicorrente), in questo caso vi è un'eccezione, l'andamento del flusso termico è più simile a quello di un equicorrente poiché il flusso termico è fortemente decrescente tra ingresso e uscita. Questa è una necessità per tale reattore, perché la domanda termica del processo non è bilanciata: il grosso della domanda avviene dalla reazione, che si tende ad esaurirsi dall'ingresso verso l'uscita. Proprio per questo motivo i bruciatori sono situati in alto al reattore, laddove la domanda entalpica è maggiore. Il problema di dimensionamento dei tubi è invece standard, il costo dei tubi cresce al diminuire del loro diametro. Si utilizzano tubi di circa 10 cm di diametro che sono molto lunghi perché bisogna dare il tempo al flusso in attraversamento di reagire completamente.

Guardando i profili di temperatura notiamo che crescono dall'asse del tubo andando verso l'esterno. Infatti le curve sono nominate con lettere successive dell'alfabeto spostandosi dall'asse del tubo verso l'esterno (per quanto riguarda le lettere 'a', 'b', 'c', e 'd'). Bisogna anche considerare una caduta termica nello spessore delle tubazioni. Il trend si inverte sulla pareti della fornace, che vanno protette termicamente, ma che comunque operano a pressione atmosferica e quindi non sono soggette a forti sollecitazioni meccaniche. I tubi sono invece sollecitati sia termicamente, sia meccanicamente, e ciò causa un forte problema di metallurgia: la temperatura massima dei processi di steam reforming non è imposta dalla termodinamica o dalla cinetica, ma dalla capacità di produrre tubi, con un costo non eccessivo, capaci di resistere a condizioni gravose.

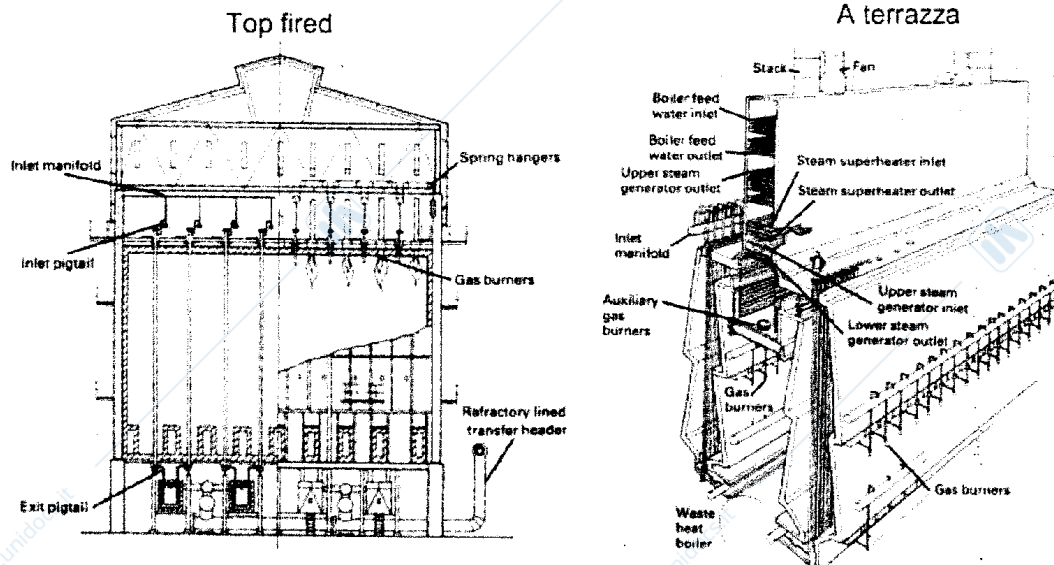
Ritornando al profilo di temperatura nel tubo, la 'temperatura efficace' è, dal punto di vista termodinamico quella interna al tubo, mentre dal punto di vista meccanico quella della parete esterna del tubo.



Approximate temperature profiles across a re-

former
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

Steam reforming: forni



Esistono diversi tipi di forni che si classificano a seconda della disposizione dei bruciatori: **top fired** con i bruciatori disposti sul soffitto; a **terrazza** con bruciatori disposti sulle pareti. Devono prevedere: illuminazione uniforme dei tubi da parte delle fiamme radianti; libertà di allungamento assiale dei tubi; possibilità di chiudere l'alimentazione ai singoli tubi; protezione delle pareti (materiale refrattario; sistemi di distribuzione e raccolta di reagenti e prodotti); sistemi di recupero termico con preriscaldamento dei reagenti e generazione di vapore mediante scambio convettivo. L'efficienza della parte radiante del forno è $\approx 50\%$; quella complessiva $\approx 95\%$.

Vediamo ora un altro problema, di natura squisitamente energetica, che il processo pone.

Dal punto di vista dello scambio termico ci riduciamo a due problemi fondamentali:

- Qual è la fonte calda che possiamo usare?
- Come mettiamo in contatto il lato freddo con quello caldo?

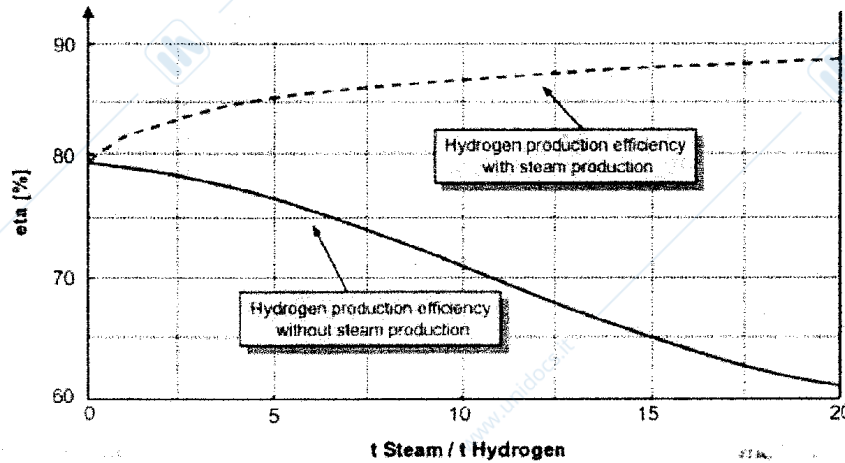
La prima questione trova risposta guardando il livello di temperatura che bisogna raggiungere, che è tale da mettere fuori gioco tutti i fluidi riscaldanti che conosciamo: né l'acqua né gli olii diatermici e nemmeno i sali fusi sono in grado di raggiungere le temperature richieste. L'unica cosa che si può usare sono le fiamme, come contributo sia radiativo (il maggiore), sia convettivo sfruttando i fumi della combustione stessa (la convezione è piuttosto scarsa perché gli scambiatori gas-gas sono piuttosto inefficienti).

Dal punto di vista della seconda questione, troviamo risposta usando uno scambiatore multitubolare che è in grado di resistere non solo alle sollecitazioni meccaniche imposte dalle elevate pressioni, ma anche alle sollecitazioni termiche. In particolare non abbiamo la tipica struttura tubi-mantello, ma la configurazione sarà più simile a quella di una caldaia (generatore di vapore) di una centrale che sfrutta vapore come fluido di lavoro, in cui nel mantello vi sono i bruciatori.

Si tratta ora di come gestire lo scambio di calore e, in particolare, esistono due tipologie di layout. La configurazione più comune è quella 'Top Fired' con i bruciatori posti nella parte alta, con tubi alimentati dall'alto e appesi, perché vanno gestiti i problemi di dilatazione. Infatti, i tubi sono montati singolarmente e si dilatano verso il basso, spinti anche dalla gravità. Inoltre sono anche alimentati separatamente e quindi sorge il problema della dosatura dell'alimentazione di ciascun tubo. Se ciò non avviene correttamente, alcuni tubi non lavorano, e/o se la temperatura sale troppo, si forma carbonio che danneggia il catalizzatore e la reazione rallenta; ciò causa un ulteriore aumento della temperatura che porta alla rottura. È quindi evidente come la dosatura della portata nei tubi sia di fondamentale importanza. Inoltre i tubi sono pieni di particelle solide, il catalizzatore, di cui va curato il riempimento uniforme, altrimenti si sbilanciano le portate verso il tubo con meno catalizzatore. Per prevenire tali problemi esistono dei sistemi di sicurezza passivi: metodi di rilevamento ottico della temperatura. In particolare, se si rileva un aumento eccessivo della temperatura, il tubo dev'essere energizzato con idrogeno.

(L'altra configurazione è quella a terrazza)

Efficienza del reformer



$$\eta_1 = \frac{n_{H_2} PCI_{H_2}}{n_{comb} PCI_{comb}}$$

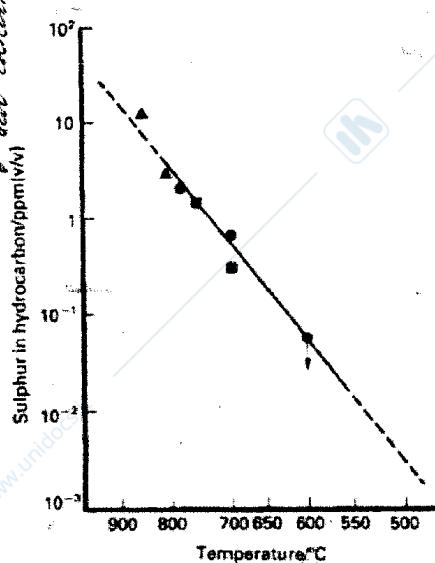
$$\eta_2 = \frac{n_{H_2} PCI_{H_2} + m_{vap} \Delta h_{H_2O}^{ev}}{n_{comb} PCI_{comb}}$$

(Mancano le registrazioni, l'aggiustamento degli appunti di Marcus è stato fatto tramite i miei schifosissimi appunti)

Nella prima definizione di rendimento riportata in figura, l'efficienza è definita in modo energetico, immaginando di convertire tutto il CO in H₂ tramite la reazione di WGS. n_{H2} è una portata teorica definita immaginando di convertire tutto il metano. Nella portata di combustibile è considerato sia il metano alimentato nei bruciatori, sia il metano alimentato nei tubi, coerentemente col doppio ruolo di fonte energetica e materiale. L'efficienza risultante è intorno all'80%, coerentemente con le stechiometrie delle reazioni di combustione e di steam reforming, come già accennato in precedenza.

Il calore in eccesso che non è sfruttato per la produzione dell'idrogeno, non è sprecato, ma è usato per la produzione di vapore. Oltre alla produzione di vapore, il recupero può essere fatto preriscaldando i reagenti. Secondo quanto appena detto, il secondo rendimento della figura di cui sopra, tiene conto del contributo dato della produzione di vapore (linea tratteggiata).

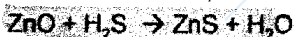
Rimozione composti solforati



I catalizzatori al nichel impiegati sono estremamente sensibili all'avvelenamento da composti solforati. Alle più basse temperature di lavoro sono tollerate concentrazioni inferiori ad 1 ppm. Questo è uno dei motivi per cui si possono usare come alimentazione leggere che si possono desolfurare a livelli molto spinti.

Oltre agli stadi di HDS e di lavaggio dei gas acidi per raggiungere il livello richiesto viene effettuato un trattamento finale basato sull'adsorbimento irreversibile su letti di ZnO.

Avviene la reazione

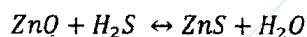


Essendo irreversibile il processo può essere utilizzato convenientemente solo su correnti a cui è stato preventivamente sottratto la maggior parte dello zolfo.

Il combustibile che va alimentato nei tubi deve essere purificato a un livello molto spinto, tanto che alle basse temperature sono tollerati valori di composti solforati inferiori a 1[ppm]. Questo valore è addirittura un ordine di grandezza sotto il valore imposto dalle normative sul grado di purezza dei combustibili. Se tale condizione non fosse rispettata, il catalizzatore risulterebbe avvelenato. Infatti, catalizzatori a base nichel, si avvelenano in presenza di zolfo, e lo fanno tanto più quanto è più bassa temperatura.

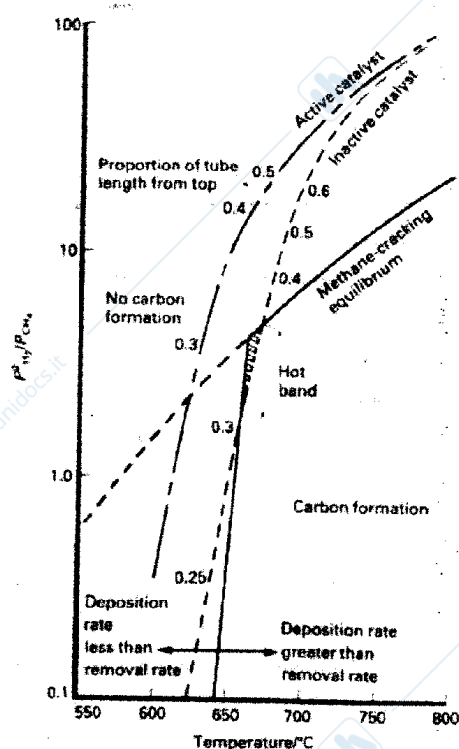
Nel grafico sopra, è riportato il tenore di zolfo ammissibile, in scala logaritmica in [ppm], rispetto alla temperatura, visualizzata in scala inversa di temperatura (1/T). Quindi il diagramma presenta la termodinamica di formazione del solfuro di nichel.

In ogni caso, per arrivare a questi livelli di purezza, bisogna aggiungere al normale processo di desolfurazione e successivo lavaggio, un ulteriore processo che serve a coprire l'ultimo stadio di purificazione. Tale processo si basa sull'adsorbimento (quindi di un gas su un solido a dare una specie adsorbita) irreversibile su letti di ossidi di zinco solido, in grado di fissare anche quantità estremamente piccole di acido solfidrico. Il pregio di questo processo è che i composti che si formano in seguito alla fissazione dello zolfo sullo zinco, sono molto stabili e quindi in grado di abbattere efficacemente la quantità di composti solforati presenti. Tuttavia, sempre per via della loro stabilità, i solfuri di zinco non sono rigenerabili. La reazione della loro formazione è:

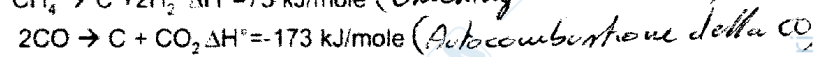
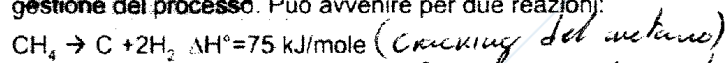


La quantità di ossido di zinco necessario a eseguire questo processo è piuttosto limitata, infatti esso avviene a valle del normale processo di desolfurazione e quindi la quantità di residui solforati da rimuovere non è eccessiva. Se così non fosse, il processo risulterebbe troppo costoso.

Steam reforming: formazione di nero fumo



La formazione di nero fumo è il problema chiave nella gestione del processo. Può avvenire per due reazioni:

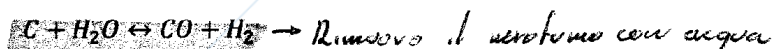


È particolarmente critica perché porta dapprima all'avvelenamento dei catalizzatori, poi all'occlusione dei tubi ed infine al loro danneggiamento meccanico per surriscaldamento. È un fenomeno che si autoesalta poiché le diminuzioni di attività e di portata che attraversa il tubo concorrono entrambe ad un minore assorbimento termico che si traduce in un aumento di temperatura che a sua volta favorisce ulteriormente la formazione di nero fumo.

Il fenomeno è controllato in modo complesso da termodinamica e cinetica. Per evitare e minimizzare la formazione di nero fumo si deve operare con rapporti $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ sufficientemente elevati; utilizzare catalizzatori che ne inibiscano la velocità di formazione e ne promuovano la velocità di consumo; utilizzare cariche idrocarburiche che abbiano una scarsa tendenza a dare luogo alla decomposizione termica (idrocarburi leggeri)

Nella descrizione della figura soprastante sono riportate due formule, la prima è quella di **cracking del metano**, la seconda è la reazione di **autocombustione del monossido di carbonio**. Queste reazioni sono regolate dalla quantità dei loro reagenti, nonché dalle loro pressioni parziali: se la quantità di metano cresce eccessivamente si verifica la reazione di cracking, viceversa se la quantità di monossido di carbonio sale troppo si verifica la seconda reazione.

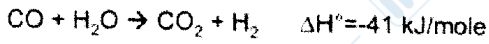
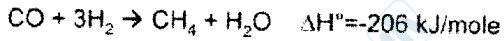
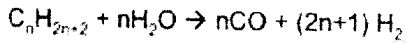
Come riportato in figura, un elevato rapporto tra acqua e carbonio può facilitare la rimozione di nero fumo tramite la reazione già descritta in precedenza:



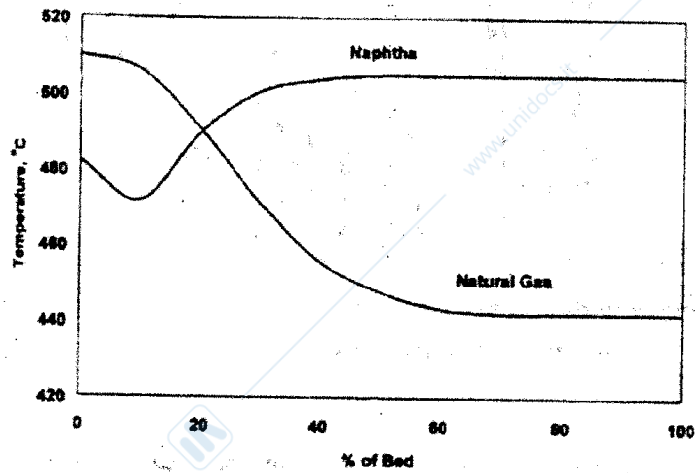
Tuttavia è possibile stimolare tale reazione tramite l'inserimento nel catalizzatore di altre sostanze che non contribuiscano alla reazione primaria ma, appunto, servono a catalizzare reazioni secondarie. Queste sostanze sono chiamate **'promotori'**. Nel nostro caso i promotori usati sono metalli alcalini e potassio.

Pre-reforming adiabatico

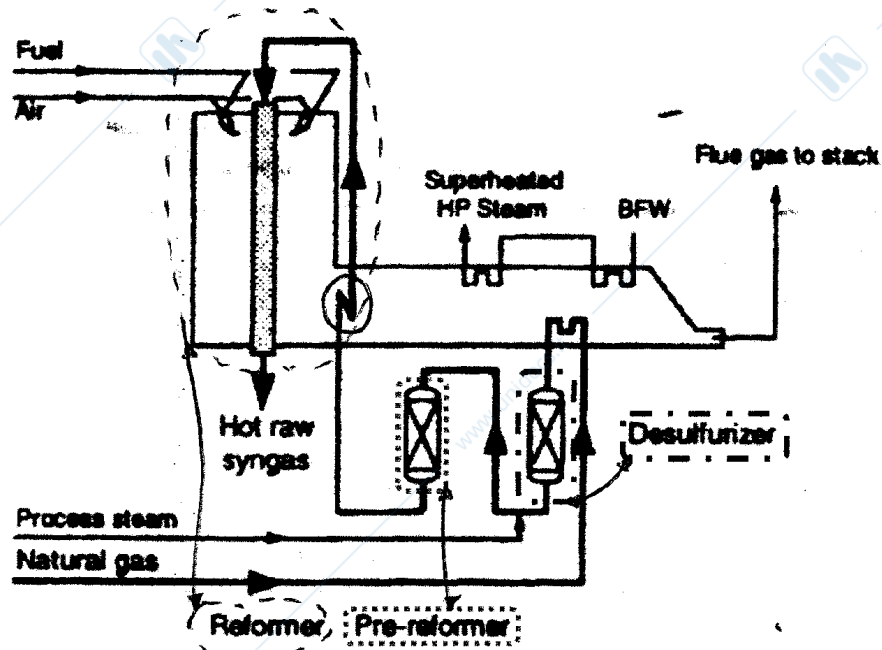
Si tratta di un reattore catalitico adiabatico posto a monte del reformer in cui avvengono le seguenti reazioni



Vengono quindi convertite in buona misura le paraffine più pesanti ed eventuali olefine presenti che presentano una maggiore tendenza a formare nero fumo. In questo modo è possibile: processare idrocarburi più pesanti; diminuire il carico termico al reforming tubolare o aumentarne la potenzialità; operare a più bassi rapporti H_2O/C ; migliorare l'efficienza; aumentare la vita di catalizzatori e tubi

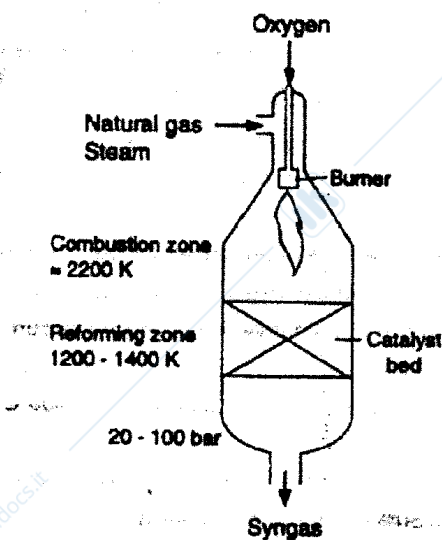


Steam reforming: schema di processo



In figura è riportato uno schema di processo di steam reforming. Innanzitutto dobbiamo prevedere un'unità di desolfurazione. In seguito troviamo un'unità di pre-reforming che diminuisce la tendenza a formare carbone (carbonio) dai reagenti alimentati allo steam reforming. Nel reforming, l'alimentazione è la corrente di processo, all'interno dei tubi, e l'aria (vettore di ossigeno) insieme al combustibile, alimentati al bruciatore. Altre correnti presenti sono: vapore ottenuto sfruttando i gas di combustione; gas residui da combustione che sono inviati al camino dopo un adeguato trattamento.

Reformer Autotermico



Molar feed ratio:
 $H_2O/CH_4: 1 - 2$
 $O_2/CH_4: \approx 0.6$

	Methane tail gas reforming with oxygen addition	Reforming with air addition and precombustion (secondary reformer)
Gas for reforming		
Composition, vol%		
CO ₂		7.11
CO	3.90	4.25
H ₂	1.80	34.32
CH ₄	80.00	3.90
C ₂ H ₆	0.25	
C ₃ H ₈	0.65	
N ₂	1.70	
Ar	12.30	
H ₂ O		50.42
Flow rate, m ³ /h	55.000	160.000
Pressure, MPa	3.0	3.04
Temperature, °C	500	780
Oxygen or air		
Flow rate, m ³ /h	27.725	30.400
Temperature, °C	240	550
Steam		
Flow rate, kg/h	113.200	
Temperature, °C	485	
Reformed gas (dry)		
Composition, vol%		
CO ₂	13.23	10.59
CO	16.99	11.67
H ₂	63.23	55.52
CH ₄	1.06	0.19
N ₂	0.65	21.77
Ar	4.82	0.26
Flow rate, m ³ /h	148.400	109.000
Reformed gas (moist)		
Flow rate, m ³ /h	251.450	196.000
Pressure, MPa	1.65	2.97
Temperature, °C	925	965

Nel reforming autotermico gli idrocarburi vengono fatti reagire con H₂O ed O₂ in rapporti tali da garantire l'autosostenimento energetico del processo in condizioni adiabatiche.

Esistono due applicazioni tipiche del processo: il trattamento della corrente in uscita dal reformer tubolare allo scopo di ultimare la conversione di CH₄; la produzione diretta del gas di sintesi. In questo secondo caso il reattore è costituito da due sezioni: una prima omogenea in cui avvengono le reazioni di ossidazione e si raggiungono temperature molto elevate, una seconda catalitica (Ni/MgAl₂O₄) in cui avvengono le reazioni di reforming. Il processo ha un elevato rendimento energetico (88%) ma richiede O₂ puro prodotto in impianti di separazione di aria caratterizzati da elevati costi di investimento e di esercizio (≈ 0.6 kWh per Nm³ di O₂).

L'autothermal reforming è un'altra opzione per produrre gas di sintesi. Nel caso studiato si prevede l'uso di un combustibile in fase gassosa (metano), tuttavia si possono anche sfruttare combustibili liquidi o solidi con delle lievi variazioni allo schema d'impianto.

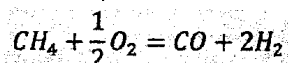
Mentre lo steam reforming separa la fase che fornisce calore dalla fase reagente, l'idea concettuale dietro al reforming autotermico è di fare in modo che, nell'interezza del processo, avvengano sia la reazione di steam reforming che di water gas shift, in un unico reattore. Un altro problema è quello del dosaggio dell'ossigeno: se fosse usato in eccesso, questo andrebbe a bruciare l'idrocarburo, non lasciando spazio alla formazione dell'idrogeno; se fosse alimentato in difetto, allora si potrebbe evitare la completa combustione del metano, e quindi avere nei prodotti anche l'idrogeno.

I pregi di questo sistema sono che il calore generato è sfruttato in un modo più semplice e diretto piuttosto che nel reattore precedente, e che la quantità di zolfo tollerato è più elevata.

L'autothermal reforming ragiona su tre reazioni:

- Water gas shift
- Ossidazione totale del metano
- Reforming del metano

Se si mettono 2[mol] di ossigeno per ogni mole di metano, avviene solo la combustione del metano e le altre non procedono per mancanza di reagenti. L'altro caso estremo si ha alimentando metano con ossigeno, stechiometricamente, secondo la reazione di ossidazione parziale del metano sotto riportata, producendo solo CO e H₂:



Questa stechiometria è anche ricavabile combinando le altre 3 reazioni (ossidazione totale con reforming del metano).

e quindi idrogeno: (syngas = CO + H₂)

La combinazione lineare delle tre reazioni è la seguente:

$$\frac{1}{4}(\text{Combustione totale del metano}) + \frac{3}{4}(\text{Steam reforming}) - \frac{1}{4}(\text{Water gas shift})$$

La stechiometria corrispondente richiede quindi l'alimentazione di ossigeno pari alla metà del metano alimentato. In realtà si usa, come rapporto di alimentazione dell'ossigeno rispetto al metano, un fattore stechiometrico di $\frac{3}{2} = 0,6$.

Quest'accorgimento serve a fornire l'entalpia in eccesso per la chiusura del bilancio energetico. Tale bilancio si compone di tre parti: entalpia prodotta dalla combustione, quella consumata dalla reazione di steam reforming e il calore sensibile che bisogna mettere a disposizione.

La peculiarità del reforming autotermico è che la fase generazione dell'entalpia è simultanea alla fase di consumo e, inoltre, esse avvengono all'interno dello stesso volume: si alimentano in un unico grosso reattore ossigeno, acqua e idrocarburi. Un'altra differenza che caratterizza il reformer autotermico è che l'ossigeno è alimentato puro, quindi l'alimentazione di quest'ultimo con il metano non è premiscelata ma separata, per evitare una combustione prima dell'ingresso nel reattore. Inoltre l'ossigeno alimentato non può in alcun modo essere riscaldato oltre i 400°C, poiché oltre queste temperature dà luogo ad una forte corrosione a secco.

Guardando all'interno del reattore: se il metano vede acqua e ossigeno, consuma prima tutto l'ossigeno presente. Quindi la prima reazione è di completa combustione e consuma circa il 30% del metano alimentato. Tale combustione porta il sistema ad una temperatura tale da fare avvenire lo steam reforming in modo adiabatico. Sussiste allora il problema del raffreddamento delle pareti del reattore: il punto caldo va confinato nella parte centrale del reattore per non danneggiarle; inoltre, nella parte centrale, i tempi di permanenza non devono essere tali da consentire la formazione di carbonio, che intaserebbe il successivo letto catalitico (fuliggine).

Spostandosi verso il basso del reattore la temperatura scende per via dello svolgimento della reazione di reforming, dove si alimenta altra acqua per spostare ancora ancor più l'equilibrio verso i prodotti: in questo punto ci si trova con un rapporto acqua/metano simile a quello del reforming.

In generale, la progettazione del reattore è più semplice: esso è un grosso tubo in grado di resistere a 30/100 bar e ad elevata temperatura. Qui non c'è più il limite sulla temperatura esterna del tubo. Le pareti possono essere raffreddate o protette con qualche metodo, ad esempio con dei materiali refrattari e lambite esternamente con i gas freddi, che possono essere il gas naturale e l'acqua da preriscaldare prima del bruciatore. Si raggiungono così temperature accettabili con uno spessore ragionevole, a dispetto del grosso diametro.

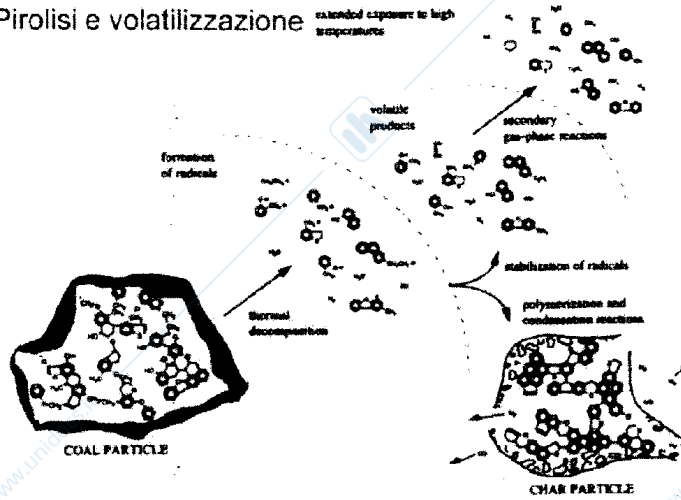
I difetti del reattore sono diversi, tra cui, la più importante è legata al fatto che non si può svincolare la qualità del combustibile di processo da quello di combustione (tolleranza allo zolfo leggermente maggiore, ma non troppo, perché si lavora a temperature maggiori); il comburente, come già detto, non è l'aria, ma ossigeno puro. Questo aspetto è legato al problema dell'entalpia che si sta generando e che si sta utilizzando nella reazione di steam reforming, ma soprattutto al calore sensibile dei reagenti. Il rapporto molare di azoto nell'aria, che è 3,76, porterebbe ad un consumo eccessivo di entalpia poiché esso è un inerte, e quindi, non partecipando alla reazione, assorbirebbe calore. Per ovviare questo problema si potrebbe aumentare il rapporto tra ossigeno e metano alimentati, ma tale via non è percorribile poiché porterebbe ad una combustione del metano in quantità troppo elevate. Si è allora costretti ad usare ossigeno puro, che ha il difetto di costare molto sia economicamente, sia in termini energetici. Infatti l'ossigeno è separato tramite la condensazione dell'aria e successiva separazione per distillazione (a -100°C). Tale scelta di processo è possibile solo se l'impianto lavora su livelli di scala molto significativi.

Queste considerazioni fanno sì che il reforming autotermico si utilizzi principalmente con combustibili meno pregiati quali residui pesanti, biomasse e carbone. Bisogna però rinunciare, in questo caso, al letto catalitico. La parte di reforming è quindi meno efficiente. Si lavora comunque in difetto di ossigeno. In ogni caso si ha il problema di formazione del particolato e della grossa presenza di zolfo nel carbone.

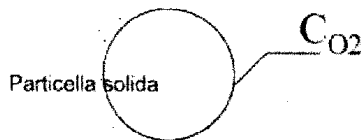
Per eliminare la presenza di zolfo nel carbone si esegue la gassificazione del carbone stesso che, tuttavia, qui non è utilizzabile (e non verrà trattata). Lo zolfo è difficile da eliminare anche dai residui pesanti di raffineria.

Gassificazione: fenomenologia e cinetica

Pirolisi e volatilizzazione



Trasporto di materia



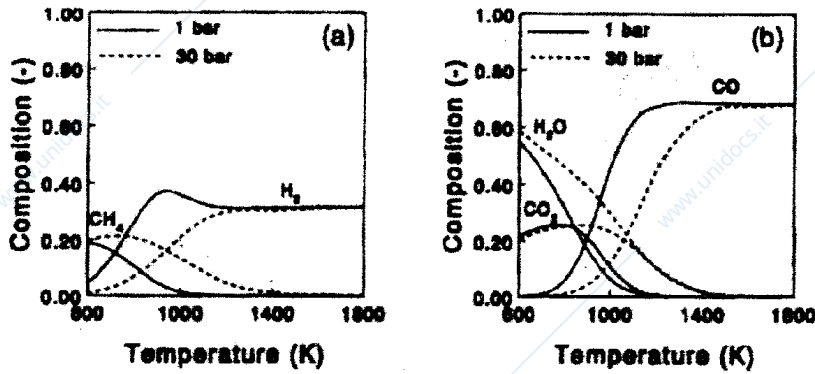
Oltre alla termodinamica rivestono un ruolo gli aspetti cinetici che non coinvolgono semplicemente la velocità delle reazioni prima schematizzate ma fenomeni più complessi quali il rilascio della componente volatile e la pirolisi di quella solida in presenza di velocità di riscaldamento dell'ordine di 10000 K/s. Questo comporta che la reattività del combustibile sarà fortemente dipendente dalla sua analisi approssimata (umidità, ceneri, componente volatile e carbonio fisso). Si deve inoltre considerare che la maggior parte delle reazioni del processo sono eterogenee e quindi fortemente condizionate dalla velocità con cui i reagenti gassosi accedono alla superficie del solido. Ne consegue che la velocità del processo sarà in buona misura controllata dalla dimensione delle particelle di solido (analogia con la combustione)

NB: nella gassificazione, vanno considerate anche dinamiche di scambio di materia!

Gassificazione: reazioni ed equilibrio termodinamico

Reaction	ΔH_{800}^0 (kJ/mol)	
<i>Heterogeneous reactions</i>		
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	136	(12)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	173	(-5)
$2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$	-222	(13)
$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-394	(14)
$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-87	(-4)
<i>Homogeneous reactions</i>		
$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$	-572	(8)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-37	(2)

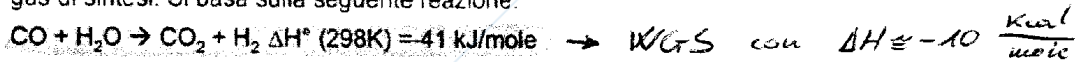
Il processo di gassificazione avviene facendo reagire un combustibile solido (o liquido) con O_2 ed H_2O . E' caratterizzato dalla compresenza di un complesso network di reazioni eterogenee ed omogenee esotermiche (ossidazioni, shift) ed endotermiche (reforming). Il processo viene condotto in condizioni adiabatiche. Si può utilizzare anche aria ma ciò comporta una marcata riduzione di efficienza a causa delle perdite associate al riscaldamento di azoto inerte.



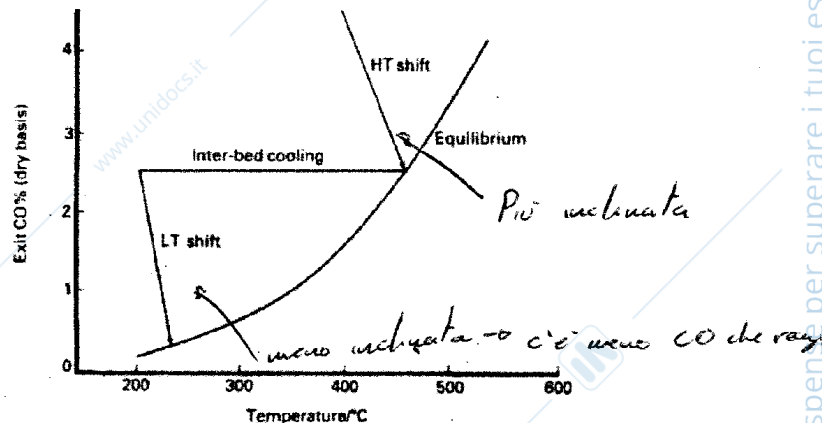
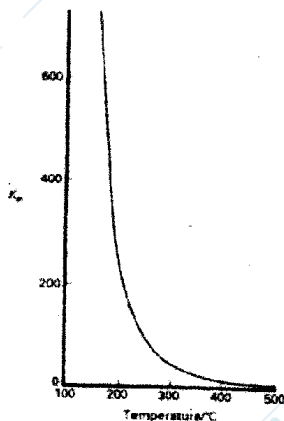
Dal punto di vista termodinamico la produzione di CO ed H_2 che avviene prevalentemente con reazioni endotermiche richiedono elevate temperature che si raggiungono utilizzando adeguati rapporti O_2/C ed H_2O/C . A più basse temperature si ha una significativa presenza di CH_4 , che per alcune applicazioni (es. produzione di energia) può essere considerato un prodotto utile.

Reazione di conversione di CO (shift)

È un processo essenziale per l'aggiustamento del rapporto H_2/CO in uscita dagli stadi primari di produzione del gas di sintesi. Si basa sulla seguente reazione.



La reazione è mediamente esotermica e quindi termodinamicamente favorita alle basse temperature. Per poter avvenire con velocità significativa deve essere catalizzata. Esistono due tipi di catalizzatori: di alta temperatura a base di ossidi misti di Fe-Cr-O attivi a 380-450°C e abbastanza resistenti a fenomeni di disattivazione per avvelenamento o surriscaldamento; di bassa temperatura a base di Cu, Zn e Al_2O_3 attivi a 180-250°C e molto sensibili ai veleni ed al surriscaldamento. Se l'obiettivo è quello di ottenere una conversione spinta di CO ad H_2 occorre operare con due reattori in serie con raffreddamento intermedio. Il primo reattore ad alta T realizzerà una prima conversione proteggendo dalla disattivazione il secondo reattore dove a bassa temperatura si realizza la conversione spinta di CO.



La reazione di water gas shift è un processo di aggiustamento del rapporto $\frac{CO}{H_2}$. Essa è favorita a basse temperature poiché è esotermica, tanto che ad alte temperature avviene anche al contrario.

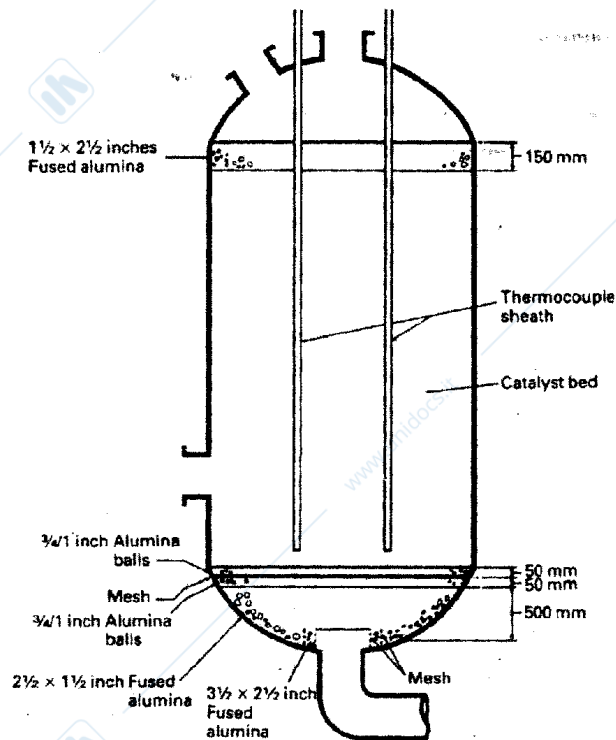
Analizziamo la reazione dal punto di vista termodinamico. Il ΔG° si annulla intorno ai 700 °C, quindi bisogna operare a temperature più basse possibili, in accordo però con la cinetica e con l'eventuale uso di un catalizzatore. Infatti, la cinetica di reazione è favorita a temperature crescenti, a meno di usare un catalizzatore che abbassi l'energia di attivazione.

Nel caso della reazione di shift, si sono sviluppati due tipologie di catalizzatori: uno di alta temperatura (400°C), meno efficiente, costituito da ossidi misti di cromo e ferro con micro quantità i metalli alcalini; uno di bassa temperatura (200/250°C), più efficiente, composta da ossidi di zinco, rame e allumina. Ciò mi permette di scegliere i catalizzatori più adatti in base alla temperatura di lavoro. I livelli di conversione raggiungibili portano ad avere uno 0.2/0.3% di CO in uscita.

La reazione di WGS avviene con un processo di inter refrigerazione che permette di tenere la temperatura sotto controllo e porta ad avere, come mostrato nella figura (sopra), un profilo a dente di sega. Tale accorgimento ingegneristico, permette di avere una minor quantità di CO in uscita. Quindi il processo usa sia il catalizzatore di alta che di bassa temperatura.

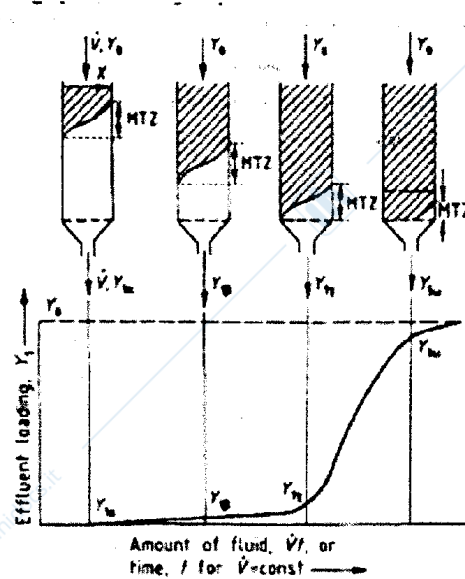
Dal grafico vediamo che al procedere della reazione, per via della sua esotermicità, la temperatura aumenta e sbatte contro il limite di equilibrio; a questo punto l'interrefrigerazione permette di far ripartire la reazione per arrivare a delle conversioni più spinte. Il catalizzatore più scarso è anche il più robusto, ovvero meno sensibile sia agli effetti termici, sia a quelli associati alla presenza piccole quantità di veleni, ad esempio alla zolfo. Questo è un vantaggio perché i composti avvelenanti vengono trattenuti sul primo letto, che funge da protezione al secondo. Inoltre il primo salto termico è più grande perché c'è una maggiore concentrazione di CO e ciò si traduce in una maggiore pendenza della curva di HT Shift, rispetto a quella di LT Shift. Quindi l'uso di due catalizzatori diversi, oltre a risolvere il problema dell'eventuale presenza di composti solforati, limita anche l'impatto entalpico associato all'elevata concentrazione di CO, proteggendo il secondo letto anche da sovraesposizioni di temperatura. Il secondo letto fa un lavoro di fino e completa la conversione dal 2.5% allo (0.2-0.3)%, lavorando su basse concentrazioni di CO.

Conversione di CO: reattore



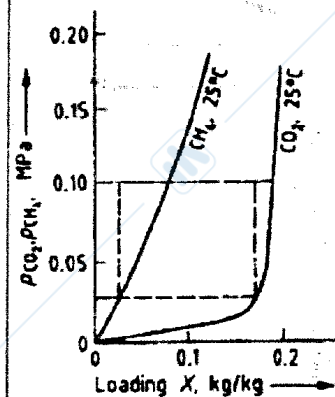
Per arrivare alla produzione di idrogeno puro è necessario trattare l'ultima fase del processo di produzione stesso: quella di purificazione (non di aggiustamento). Alla purezza va assegnata una definizione tecnica, cioè si tollera nel prodotto finito una certa quantità d'inquinante. È importante definire quale tipo sostanza è ritenuta inquinante: ad esempio alcuni processi non tollerano la presenza di acqua, altri ancora non tollerano la presenza di zolfo. Ciò che è importante che la definizione di purezza sia una definizione tecnica!

Adsorbimento: principi



MTZ mass transfer zone. E' la zona del letto in cui avviene il trasferimento delle impurezze dalla fase fluida a quella solida. La velocità del processo è controllata dalla cinetica dell'adsorbimento e, soprattutto, dal trasferimento di materia. L'estensione della MTZ è influenzata anche da fenomeni di dispersione assiale

Isoterme di adsorbimento su MS5A



L'adsorbimento avviene tramite contattamento di una corrente gassosa (o liquida) con un letto di solido. Per effetto della diversa affinità delle specie in fase fluida rispetto alla superficie del solido avverrà la deposizione selettiva di una o più specie. Se il solido è dotato di adeguata capacità adsorbente il fenomeno proseguirà per un certo tempo durante il quale si avrà una progressiva saturazione. In una configurazione a letto fisso (largamente la più diffusa) il fronte di saturazione si sposterà progressivamente dalla sezione di ingresso a quella di uscita della corrente fluida. Dopo un certo tempo il contenuto di impurezze nel fluido in uscita aumenterà rapidamente superando le specifiche previste (breakthrough o sfondamento).

La fase di purificazione può avvenire attraverso i processi di adsorbimento che, diversamente dai processi di assorbimento, sono tali che il mezzo su cui avviene il passaggio selettivo di una o più specie dalla fase a gas ad una fase condensata non è più un liquido ma è un solido. Ciò che avviene realmente è la formazione di una terza fase, quella adsorbita. Essa ha delle proprietà fisiche simili a quelle di un liquido, ma per esistere deve avere un solido sottostante (in condizioni normali non esisterebbe). Tutto si basa su interazioni specifiche selettive. L'interesse è di fare passare alcune specie, che hanno un'interazione preferenziale con il solido sottostante, dalla fase gas al film di liquido. L'interazione, come già visto nel caso dell'assorbimento, può essere fisica o chimica.

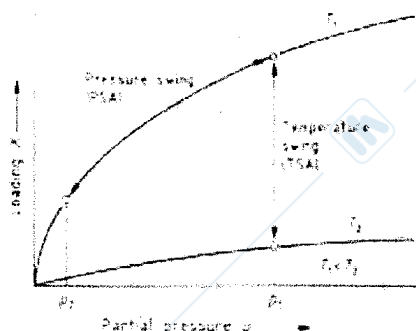
Un'altra differenza tra i due processi è che nell'assorbimento si ha una legge lineare, tipo quella di Henry, se l'interazione è di tipo fisico, oppure la legge di "langmuir" se interazione chimica (quindi presenta un asintoto in corrispondenza alla saturazione dei siti attivi presenti sulla superficie); nel caso dell'adsorbimento, poiché sta lavorando sulla superficie di un solido, il concetto di saturazione è presente sia nel caso di interazione chimica (occupazione di tutti i centri chimici in grado di favorire l'interazione), sia nel caso di interazione fisica (completa copertura della superficie). La legge, in entrambi i casi, è di tipo iperbolico, simile a quella vista per il chemisorbimento.

L'altra differenza sostanziale è di tipo fluidodinamico: in questo caso il solido pone dei problemi di movimentazione più significativi. Tipicamente il solido è tenuto in posizione fissata, cioè le apparecchiature sono a letto fisso. In termini funzionali, c'è un contenitore riempito di un solido e attraversato da una corrente gassosa dall'alto verso il basso, o viceversa. Tramite questa configurazione, come detta la termodinamica, può avvenire un trasferimento selettivo di materia dalla specie gassosa a quella solida adsorbita. Per mettere in atto un'interazione di questo tipo bisogna pensare di sovradimensionare di parecchio il letto di adsorbimento. Infatti il trasferimento di materia non avviene lungo tutta la lunghezza del letto, ma nella MTZ (Mass Transfer Zone), quindi in una porzione limitata. Questa zona non rimane fissa nel tempo ma si sposta, lungo il letto, nella direzione del flusso; in particolare lo spostamento occorre nel momento in cui si raggiunge saturazione di inquinante e questo, non essendo più catturato, ha la capacità di avanzare. Il letto non smette di funzionare finché gli è consentito di muovere la MTZ nella direzione del flusso. La

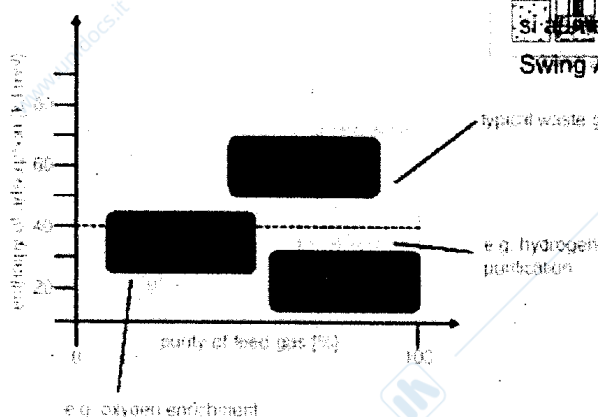
condizione finale è di saturazione completa del letto. Il corretto funzionamento del letto si verifica misurando la concentrazione del componente da trasferire in uscita dal letto: una volta raggiunta la condizione rappresentata nella penultima figura, la performance del letto degrada velocemente. Tale condizione delimita il punto di sfondamento (o breakthrough): il fronte di MTZ sta per sfondare il punto corrispondente al letto fisso. Se ci troviamo in corrispondenza di tale punto, per evitare che l'inquinante finisca nel prodotto finito in concentrazioni troppo elevate, dobbiamo prevedere una rigenerazione. Questo processo è intrinsecamente discontinuo, agisce su temperatura e pressione, e serve a ripristinare le capacità del letto di adsorbire il contaminante.

Rigenerazione

Adsorbimento: curve di saturazione



PSA vs TSA per le principali applicazioni industriali



Se il tempo a cui si arriva a saturazione non è sufficientemente lungo (mesi) è necessario poter effettuare la rigenerazione del materiale adsorbente. A questo scopo si sfrutta l'andamento dell'equilibrio di adsorbimento in funzione di T e P. L'adsorbimento è un fenomeno esotermico (salvo rare eccezioni) con $\Delta H < 0$ che possono variare da valori simili all'entalpia di condensazione nel caso in cui le interazioni tra la specie adsorbita e la superficie del solido sia di tipo Van der Waals, a valori sensibilmente più elevati caratteristici di interazioni di tipo chimico.

Nel caso in cui la rigenerazione venga effettuata diminuendo la pressione si parla di Pressure Swing Adsorption (PSA) mentre se si aumenta la temperatura il processo si definisce Temperature Swing Adsorption (TSA).

Analogamente a quanto avviene per l'adsorbimento fisico e chimico, la modalità PSA risulterà efficace in presenza di interazioni deboli tra adsorbato ed adsorbente (es arricchimento aria, purificazione H_2). In presenza di interazioni forti, necessarie ad esempio nella purificazione spinta di tracce di composti inquinanti (es. abbattimento di VOC), occorre operare con modalità TSA.

Per favorire il desorbimento, bisogna aumentare la temperatura oppure diminuire la pressione. In figura notiamo l'effetto quantitativo di questi trattamenti: per un processo di riscaldamento che avviene a parità di pressione ci si muove in verticale, verso il basso; Per un processo di decompressione ci si muove, lungo la curva, verso sinistra.

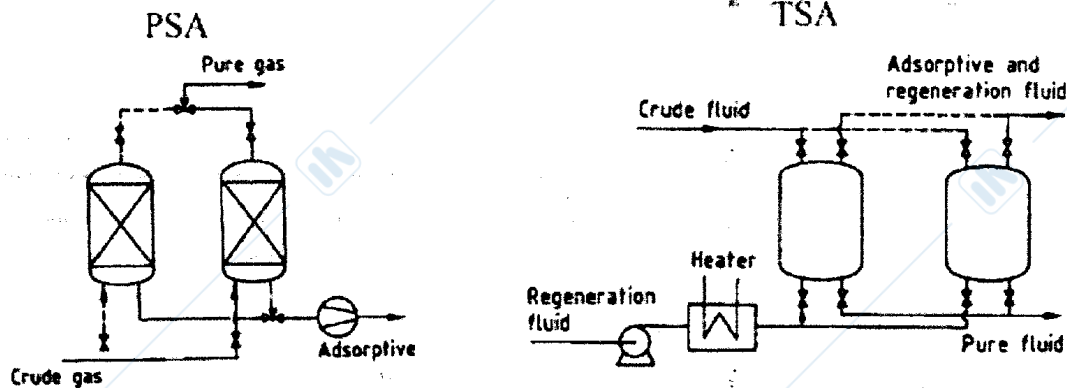
I criteri che guidano la scelta del tipo di rigenerazione (temperatura o pressione), dipendono dall'interazione (chimica o fisica). Se l'interazione è chimica allora è caratterizzata da ΔH fortemente negativi e bisogna agire sulla temperatura (la pressione non basta). Se l'interazione è fisica, più debole, è conveniente agire sulla pressione.

Anche i criteri per la scelta del tipo di interazione che avviene nel letto di adsorbimento dipendono dal tipo di interazione: tipicamente, a basse concentrazioni di contaminanti, si usa un'interazione forte di tipo chimico; per separazioni massive è meglio scegliere interazioni fisiche (grandi quantità di contaminante rimosso).

Quindi il problema è la rigenerazione: se voglio rimuovere una grande quantità di inquinante devo fornire una grande quantità di energia.

Un caso in cui è necessaria un'interazione di tipo forte, e quindi di tipo chimico, è data dal caso già analizzato di rimozione dei composti solforati durante lo steam reforming. Durante l'analisi di questo caso, avevamo visto che non si poteva usare il solido adsorbente su una corrente non precedentemente tratta per rimuovere il grosso dell'acido solfidrico, altrimenti sarebbero servite quantità eccessive di solido adsorbente. Inoltre questo caso è così estremo che non si riesce nemmeno a rigenerare il solido perché bisognerebbe scaldare tanto da danneggiarlo.

Adsorbimento: schemi generali di processo



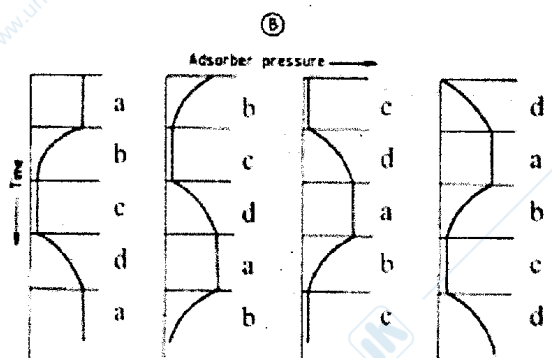
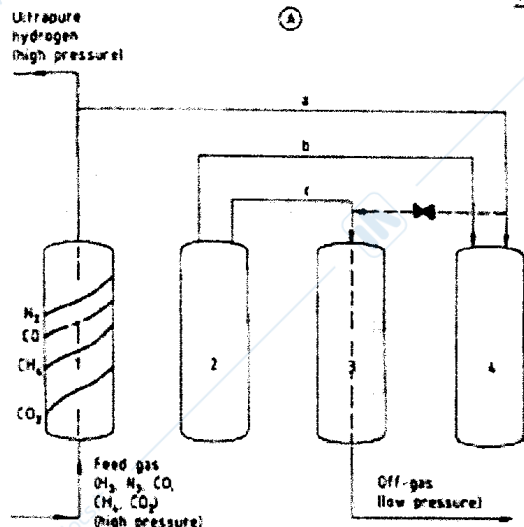
Diversamente dall'assorbimento, l'adsorbimento non viene operato in condizioni stazionarie. La difficoltà di movimentare la fase solida rende infatti più conveniente operare con letti fissi che andranno progressivamente saturandosi. Per poter effettuare la rigenerazione senza interrompere il processo di purificazione occorre prevedere almeno due letti che, mediante un opportuno sistema di valvole, verranno alternativamente operati in condizioni di adsorbimento e di rigenerazione. Nel caso in cui le due fasi abbiano tempi caratteristici differenti si utilizzeranno più letti in parallelo operanti nella modalità più lenta.

Nel caso del processo TSA la fase di rigenerazione viene effettuata lambendo il letto con un fluido rigenerante opportunamente preriscaldato. Nel caso della PSA occorre prevedere delle fasi di pressurizzazione e depressurizzazione dei letti. La rigenerazione avviene durante la depressurizzazione ed è spesso ultimata tramite l'invio di una corrente di purga.

Il processo di adsorbimento può avvenire in due modi. Il primo è rappresentato dal processo PSA (Pressure swing adsorption): sfrutta come effetto di rigenerazione la pressione. Il secondo è rappresentato dal processo TSA (Temperature swing adsorption): sfrutta come effetto di rigenerazione la variazione periodica della temperatura. Un esempio di processo TSA è quello di sub-dewpoint del processo Claus, rigenerazione "a valzer" con 3 letti. Un concetto simile si può applicare per il Pressure Swing Adsorption, agendo sulla pressione al posto che sulla temperatura. Lo schema di questo processo è del tutto analogo ad una rigenerazione effettuata con una semplice diluizione senza espansione, ovvero adsorbimento e stripping.

La variante che si usa realmente è quella che utilizza una variazione di pressione totale (e quindi parziale).

PSA: Purificazione H₂



Per poter operare in continuo processando elevate portate il processo PSA di purificazione di H₂ utilizza almeno 4 letti. Nella fase illustrata in Figura A il primo letto opera l'adsorbimento sotto pressione (10-40 atm) delle diverse impurezze. La corrente in uscita è costituita da H₂ puro. Il secondo letto viene depressurizzato svuotandolo da H₂ (in un primo tempo) e parzialmente dalle impurezze adsorbite. Il terzo letto viene purgato a bassa pressione (atmosferica) dalla corrente uscente dal secondo per completare la rigenerazione. Il quarto letto viene ripressurizzato utilizzando le correnti provenienti dal secondo (primo stadio) e dal primo letto (ultimo stadio). Nel tempo le fasi operative dei diversi letti vengono ruotate ciclicamente come illustrato in Figura B. Se alcune fasi richiedono più tempo delle altre si utilizzano più letti in parallelo.

Si possono raggiungere purezze molto elevate > 99%, con buone efficienze > 80% in impianti di grandi potenzialità > 10⁵ Nm³/h.

- a: adsorbimento;
- b: depressurizzazione
- c: desorbimento-purga
- d: pressurizzazione

Lo schema sopra riportato è una complicazione dello schema di impianto operante tramite PSA (sul totale). Ciò porta alla complicazione dell'impianto è che nelle due fasi di decompressione e ricompressione, le quantità di gas coinvolte sono troppo importanti dal punto di vista economico per essere buttate via: non possiamo permetterci di prendere un letto che ha eseguito un adsorbimento a 60-80 [bar], buttarne via il contenuto, e poi avere l'onere di ricomprimere il gas per riportare il letto dalla condizione di rigenerazione a quella operativa. In un'ottica di risparmio si può pensare di ragionare non su due sole fasi, ma bensì su 4 fasi (elencate in figura). Ciò significa avere almeno 4 letti.

Il primo letto è quello della fase di adsorbimento, che è sotto pressione costante.

Il secondo letto non ha un ingresso poiché è in fase di rigenerazione e quindi di svuotamento. Lo scarico avviene in due fasi separate: nella prima fase, quando la pressione è ancora alta, la rigenerazione non avviene poiché il gas che estraggo è ancora pulito, e quindi lo posso mandare al recipiente che dev'essere riempito (serbatoio quattro); la seconda fase inizia quando la pressione del secondo reattore inizia a diminuire e la concentrazione di inquinante comincia a diventare significativa, quindi si interrompe il flusso verso il quarto serbatoio e lo si reindirizza verso il terzo, cioè il reattore di desorbimento-purga. Il reattore numero tre opera a pressione bassa ed è rigenerato in parte per la corrente in arrivo dal serbatoio numero due, e in parte da una corrente pura, che svolge il compito di purga, presa dalla corrente in uscita dal primo letto.

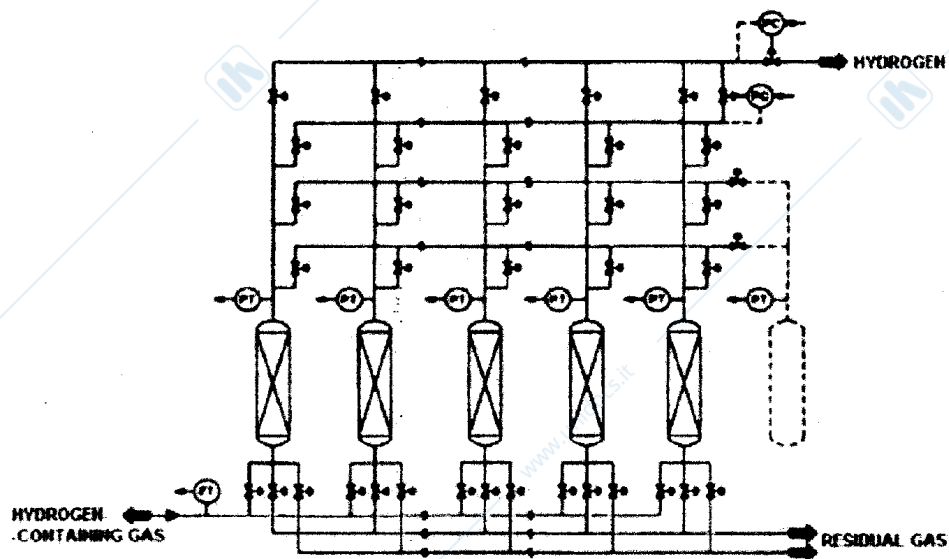
A questo punto abbiamo il reattore numero tre, completamente rigenerato, ma a bassa pressione. Prima di mandarlo al primo processo è necessario comprimerlo tramite la corrente in uscita dal reattore due e, in parte, dalla corrente presa dal reattore uno.

Tutte le fasi del processo operano in contemporanea e necessitano lo stesso tempo. Se così non fosse occorrerebbero un numero maggiore di serbatoi.

NB: nella linea tratteggiata che collega il serbatoio uno al serbatoio 3 dovrebbe essere presente una valvola di laminazione.

PSA con processo a Valer su 4 letti.

PSA per purificazione H₂ : schema di impianto



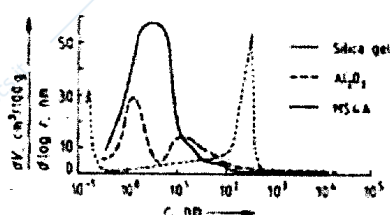
La gestione delle diverse fasi richiede un complesso schema di valvole e tubature ed un accurato sistema di controllo

Nello schema soprastante è rappresentato il processo PSA appena descritto. Il problema di un impianto di questo tipo è la pneumatica del processo. Ciò che controllo è il livello di pressione e di concentrazione di contaminante con un meccanismo piuttosto complesso.

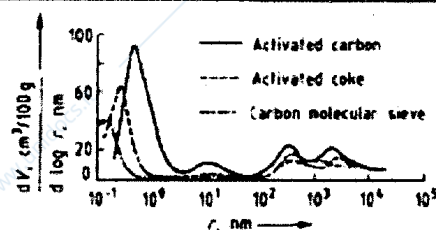
Materiali adsorbenti

Table 1. Industrially important adsorbents

Absorbent	Narrow-pore silica gel	Wide-pore silica gel	Molecular sieve	Activated aluminum oxide	Narrow-pore activated carbon	Wide-pore activated carbon
Major component	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	C	C
Grain size, mm	1-5	1-5	1-5	2-10	3-10	3-10
True density, kg/m ³	2200	2200	2600	3000	2000	2200
Apparent density, kg/m ³	1100	1100	1100-1500	1200	800	600-700
Packing density, kg/m ³	700-800	400-800	600-900	700-850	400-500	300-500
Micropore volume, cm ³ /g	0.35-0.45	0.30-0.45	0.25-0.30	0.40	0.25-0.40	0.20-0.30
Macropore volume, cm ³ /g	<0.10	0.25-0.10	0.30-0.40	0.10	0.20-0.40	0.30-0.50
Specific surface, m ² /g	600-850	250-350	500-1000	100-400	1000-1800	1000-1500
Specific heat capacity, J kg ⁻¹ K ⁻¹	0.92	0.92	0.92	0.88	0.76-0.84	0.76-0.84
Thermal conductivity, W m ⁻¹ K ⁻¹	0.20	0.20	0.13	0.12	0.1	0.1



Distribution of pore radii in oxidic adsorbents



Distributions of pore radii in adsorbents containing carbon

I materiali adsorbenti (SiO₂, Al₂O₃, zeoliti, carboni attivi) sono caratterizzati da elevatissime aree superficiali, che ne determinano la capacità adsorbente, ottenute grazie alla presenza di elevati volumi di pori piccolissimi. La selettività è controllata dalle proprietà chimiche della superficie (es. idrofobicità dei carbochi attivi) o da effetti sterici legati alle dimensioni dei pori (zeoliti=setacci molecolari). Un ruolo importante è svolto dalla capacità termica che influenza i tempi caratteristici dei processi caratterizzati da ampie variazioni di temperatura (es. purificazione dell'aria, TSA)

Ci si occupa ora di trattare i materiali utilizzati per l'adsorbimento. Possiamo notare un'analogia con la catalisi: abbiamo un solido sistemato all'interno di un letto. E' presente un'analogia anche a livello microscopico, infatti, così come in un catalizzatore, si devono fornire centri attivi, sulla superficie del solido, per creare interazioni con i contaminanti che sono presenti nella corrente gassosa che lambisce la superficie. Quindi, dal punto di vista chimico, si hanno meno complessità poiché non si devono formare dei composti attivi, mentre dal punto di vista fisico il processo è piuttosto simile. Per questo i materiali utilizzati come supporti per i catalizzatori, in genere vanno bene anche per i letti di adsorbimento. Tali materiali sono caratterizzati da una porosità molto elevata, con pori molto piccoli (micro pori). La superficie che questo materiale riesce a generare è nell'ordine di qualche centinaio di metri quadri per grammo di materiale. Ad esempio sono materiali adsorbenti le zeoliti, dove le dimensioni dei pori sono nell'ordine dei nanometri. Nonostante i pori siano nell'ordine dei nanometri o dei micrometri, le particelle sono dell'ordine dei mm, sempre per ragioni legate alle perdite di carico, che devono essere accettabili (influenzate dalla dimensione delle particelle).

Inoltre abbiamo tre diversi dati di densità: quella vera, quella apparente e quella d'impaccamento. Abbiamo questa distinzione poiché abbiamo la densità vera e propria del solido che, tuttavia, è pieno di buchi, e quindi la densità apparente diminuisce; inoltre le particelle sono impaccate su un letto fatto di pieni e di vuoti che determinano un'ulteriore diminuzione della densità. Le densità possono quindi variare di un fattore due o tre.

Vi sono inoltre un paio di proprietà che non sono state citate per i catalizzatori. Esse sono la conducibilità e la capacità termica. Queste proprietà sono rilevanti quando la rigenerazione è fatta tramite il procedimento TSA.

Le curve rappresentate (sopra) sono quelle di distribuzione volumetrica, in cui sull'asse delle ordinate abbiamo la derivata del volume, mentre sull'asse delle ascisse è presente il raggio delle particelle riportato in scala logaritmica. Il picco rappresenta la moda (valore più frequente) dei raggi delle particelle.



POLITECNICO DI MILANO

Sintesi di Metanolo

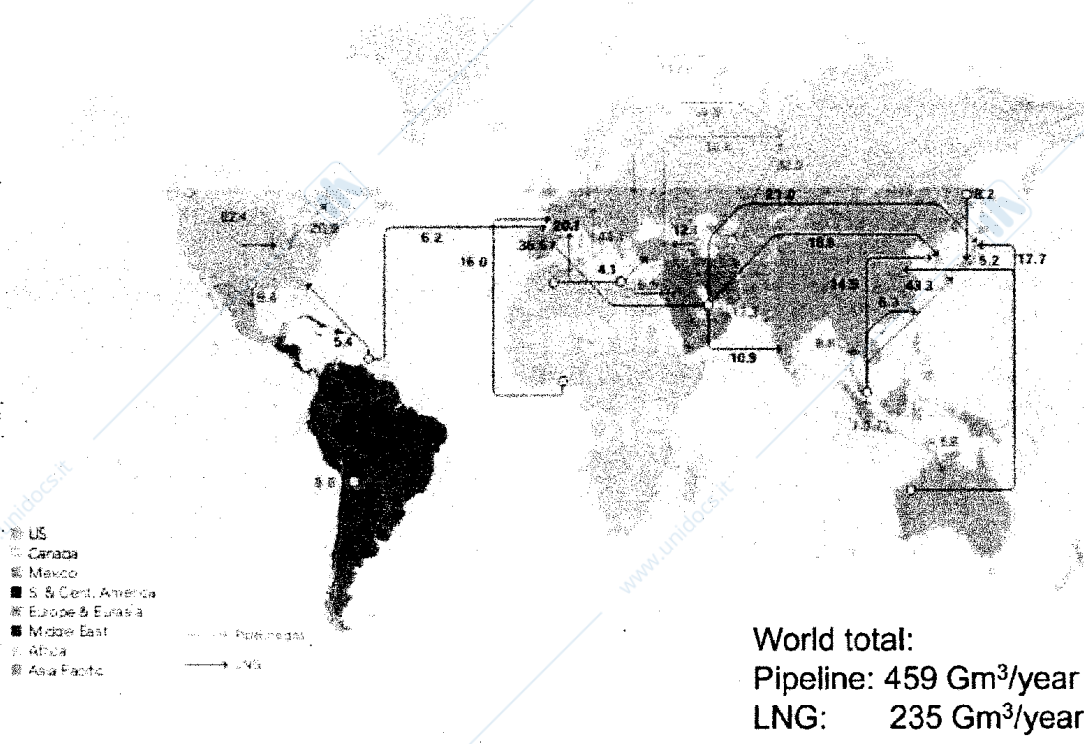
S'illustra l'importanza del gas di sintesi o syngas. Questo può essere considerato il mattone di costruzione (building block) di prodotti di uso energetico, anche se in realtà è un elemento intermedio: infatti è prodotto a partire da fonti energetici fossili, come il carbone (vedi gassificazione), biomasse o i rifiuti solidi urbani.

Per l'analisi razionale di un processo chimico bisogna considerare le seguenti fasi:

- Analisi della materia prima necessaria;
- Analisi della termodinamica;
- Analisi della cinetica;
- Scelta di un eventuale catalizzatore, in accordo con la termodinamica e la cinetica;
- Definizioni delle condizioni operative più opportune alla luce dell'analisi svolta;
- Definizione del tipo di reattore/impianto.

Major trade movements

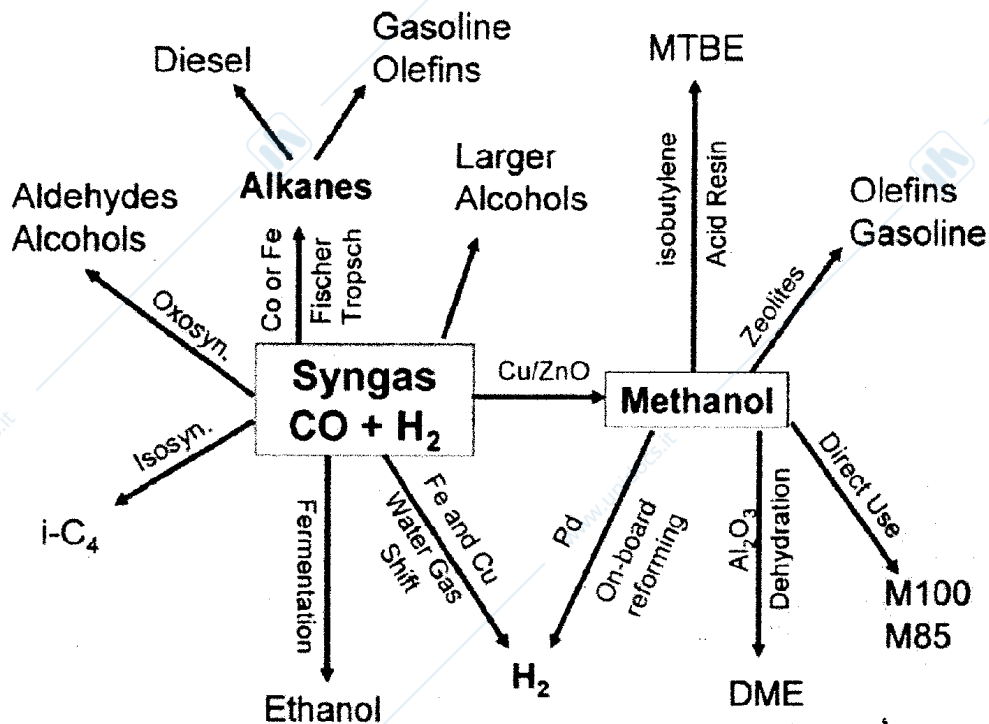
Source: Energy Information Administration



In cosa può essere trasformato il syngas? Per capirlo consideriamo la figura soprastante in cui sono riportati i flussi mondiali del gas naturale (GN). In basso a destra, sempre nella figura, è riportato il dato importante che riguarda il GN trasportato attraverso pipeline e tramite le navi metaniere sottoforma di gas naturale liquefatto (GNL): circa un terzo del gas naturale viene trasportato previa condensazione. Il motivo di questa scelta è legato alle economie dei due processi in funzione della distanza: il costo del gas è funzione lineare della distanza tra il giacimento e il luogo di utilizzo. Se la lunghezza è eccessiva, i costi del GN diventano superiore a quelli del GNL. Quest'ultimo ha, infatti, un'economia diversa: i costi d'investimento e di esercizio dipendono in misura minore dalla distanza, ma sono fortemente influenzati dalla trasformazione che il GN subisce per essere trasformato in GNL, poiché l'operazione di liquefazione richiede temperature di -160°C (e quindi un processo molto energivoro). Il processo va in crisi quando si ha a che fare con sorgenti remote, poiché i costi per la messa in opera di un gasdotto sarebbero eccessivi, e di dimensioni relativamente piccole, quindi l'operazione di liquefazione, che gode di economie di scala, risulterebbe svantaggiosa. Infatti, quando si ha un processo di bassa temperatura (cicli frigoriferi), il processo è tanto più oneroso quanto sono più piccoli i volumi trattati. In Qatar ci sono grandissimi impianti di condensazione del gas naturale.

Inoltre tutti i giacimenti di HC sono associati, quindi una quota di olio è liquida mentre l'altra è gassosa. Il rapporto tra il gas e l'olio può variare molto e, ad oggi, nei giacimenti a prevalenza liquida, le quantità di gas estratto non sono sufficienti per alimentare un gasdotto o per giustificare la costruzione di un impianto di liquefazione. Per gestire il gas di questi giacimenti si esegue l'operazione di flaring (in passato si praticava molto di più), ovvero si brucia il gas estratto perché la sua commercializzazione non è economicamente sostenibile. Tuttavia l'impatto ambientale è notevole e, ad oggi, alcune nazioni, hanno vietato tale operazione, oppure hanno imposto dei dazi che incoraggiano soluzioni alternative. Quali sono queste soluzioni? Ne esistono molte, e sono più o meno complicate, ma passano tutte per la produzione di Syngas!

Syngas to fuels



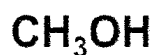
Il gas di sintesi non copre solo il problema dello sfruttamento del gas naturale, soggetto a operazione di flaring, ma serve anche per avere una sorgente differente di combustibili liquidi, ad esempio liquefazione del carbone (che va bene per la produzione di energia elettrica, ma non va bene per sistemi di conversione dell'energia più delicati, come i motori delle automobili), oppure per le biomasse (gassificazione della legna, produzione di gas di sintesi e quindi di combustibile liquido).

Quando si parla di trasformazione di gas, o altre fonti di energia, in combustibili liquidi, ci si riferisce principalmente a due operazioni: sintesi di Fischer-Tropsch, che trasforma il gas di sintesi in miscele di alcani con caratteristiche simili ai combustibili diesel, e sintesi del metanolo. (La prima metodologia è stata sviluppata in Germania negli anni 20'-30', ed è stata ampiamente usata negli anni successivi, quando lo sviluppo della macchina bellica nazista richiedeva la sintesi di combustibili liquidi, di cui la nazione era povera. Tuttavia la nazione era, ed è tuttora, molto ricca di carbone, soprattutto nelle regioni della Slesia e del Ruhr. Tali combustibili, infatti, non potevano essere importati e nemmeno prodotti nelle colonie, le quali erano state sottratte con le condizioni imposte dalla pace di Versailles). Anche in Sud Africa era molto usata la sintesi di F-T per via dell'embargo imposto durante il regime di segregazione razziale, Apartheid (dagli anni 50 agli anni 70 del XX secolo).

Il gas di sintesi, anziché trasformarlo in miscele d'idrocarburi paraffinici, si può trasformare in miscele di alcoli, che hanno possibili applicazioni in ambito motoristico, oppure in etanolo.

Infine si è detto che si può convertire il syngas in metanolo che è un prodotto piuttosto interessante, soprattutto per impieghi di tipo energetico. Inoltre, il metanolo, è trasformabile in miscele d'idrocarburi con proprietà simili alle benzine oppure usare direttamente come carburante.

Metanolo: proprietà, produzione e impieghi



Teb = 64.6 °C, Tfus = -98°C

Densità=792 kg/m³

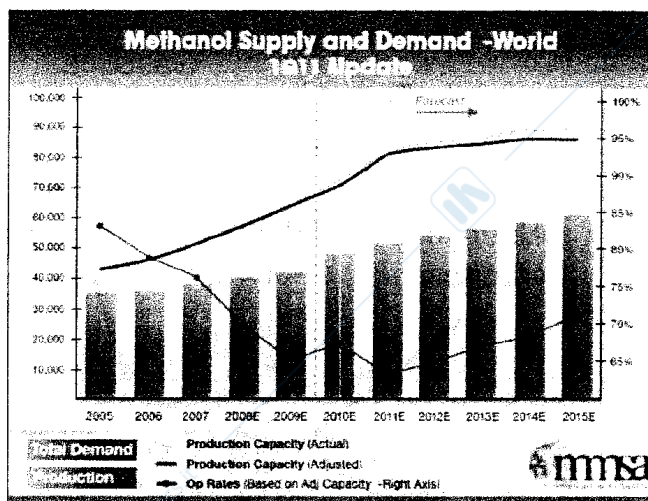
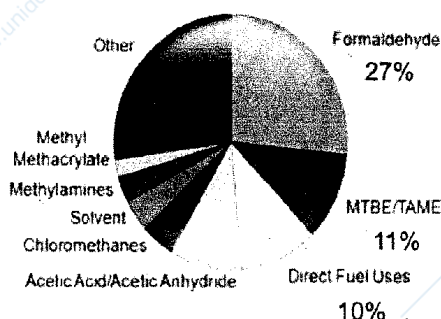
Potere calorifico= 21.1 MJ/kg

Limiti di esplosività in aria: 6.7 - 36.5 % v/v

Polare. Solubile in H₂O, alcoli, esteri

Tossico

World Consumption of Methanol - 2010



Si producono circa 40 Mton/anno con un tasso di crescita annuale pari al 4%

L'impiego principale è nella produzione di formaldeide (un'intermedio per la produzione di materie plastiche). Circa 1/5 viene già oggi utilizzato per applicazioni energetiche

Il metanolo è fondamentalmente una molecola di metano in cui un gruppo ossidrilico è sostituito ad un atomo di idrogeno. In questo modo la molecola passa dall'essere la più semplice molecola tra gli alcani, all'essere la più semplice molecola tra gli alcoli. Tutti ciò comporta una grossa differenza: innanzitutto il metanolo è un liquido; presenta un'elevata densità, che si pone tra quella delle benzine e quella dell'acqua. Dal punto di vista energetico la densità energetica (prodotto della densità per il potere calorifico), l'atomo di ossigeno, aggiunto alla molecola, sottrae energia, e quindi il suo potere calorifico risulta più che dimezzato rispetto al metano. Essendo un combustibile, ha bisogno di precauzioni al fine di evitare esplosioni indesiderate (limiti di esplosività). Inoltre è leggermente tossico e, se ingerito in quantità significative, causa problemi all'apparato nervoso, soprattutto al senso della vista.

Dal diagramma a torta vediamo che circa il 10% è usato come combustibile, non di più perché ha un limitato PCI ed è tossico. Inoltre ha il problema della solubilità in acqua, e quindi può smiscelare se quest'ultima è presente anche in piccole quantità (il metanolo rimane solubile negli idrocarburi solo se non è presente l'acqua). Un pregio del metanolo è che può essere trasformato in additivo antidetonante delle benzine: MTBE (metil-terz-butil etere), e questo processo copre un altro 10% del suo uso. Il restante 80% serve, principalmente, a fare materie plastiche.

Ad oggi se ne producono 40 milioni di ton/yr e il tasso di crescita della sua produzione è del circa 4% annuo.

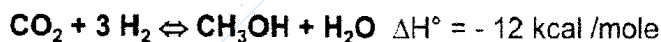
Metanolo: reazioni di sintesi ed aspetti termodinamici



Richiede un catalizzatore; e' accompagnata da shift inversa:



Sommando le due reazioni si ottiene:



Aspetti termodinamici

Effetto T: Reazioni esotermiche favorite a bassa temperatura.

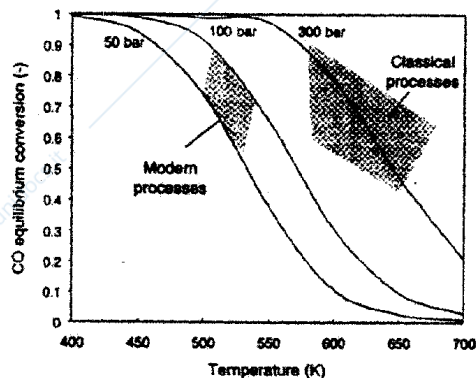
T, °C	Keq
260	1.5×10^{-3}
300	3.1×10^{-4}
340	8.7×10^{-5}
380	2.7×10^{-5}

Effetto P: Reazione con diminuzione del numero di moli favorita alle alte pressioni.

a 300 °C, per miscela stechiometrica ($\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$):

P = 250 bar \Rightarrow resa equil. = 60% ca.

P = 10 bar \Rightarrow resa equil. = 2% ca.



Correggo l'effetto della temperatura aumentando P.

La reazione di sintesi del metanolo è la prima scritta sopra: parte dal gas di sintesi caratterizzato da un rapporto tra idrogeno e anidride carbonica pari a 2. La reazione è mediamente esotermica e il ΔG° si annulla a 135°C.

La reazione di produzione del metanolo si trova spesso accoppiata alla reazione di shift, che in questo caso non procede verso i prodotti, ma va al contrario, quindi è debolmente endotermica.

Tuttavia il processo è globalmente esotermico ed è favorito alle basse temperature.

Andando ad alte temperature, la k_{eq} assume un valore che decrescono molto velocemente. Bisogna però operare a temperature elevate per motivi cinetici, altrimenti non sarebbe possibile la sua produzione a livello industriale.

Quindi bisogna lavorare sull'effetto della pressione. Dalla reazione si nota subito che essa avviene con diminuzione del numero delle moli, in particolare, per ogni tre moli che reagiscono, si forma una sola mole nei prodotti (si sta considerando solo la prima reazione riportata nella figura soprastante).

Scriviamo ora l'equazione che regola la costante di equilibrio:

$$k_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{1}{p^2} \frac{y_{\text{metanolo}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}$$

Se aumentiamo la pressione, portandola ad esempio a 100 [bar], al denominatore compare un'esponente di 10^4 . La pressione indicata ha delle difficoltà tecniche per essere raggiunta ma non si discosta molto dalla pressione reale dei processi di produzione. In ogni caso, l'esponente ricavato ci permette di correggere, riportandolo nell'ordine di grandezza dell'unità, la costante di equilibrio, resa molto piccola alle alte temperature.

Metanolo: catalizzatori e condizioni di processo

Storicamente, la produzione di CH_3OH è stata inizialmente basata sull'uso di catalizzatori a base di $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Zn/Cr} = 70/30$): **processo BASF (1923)**.

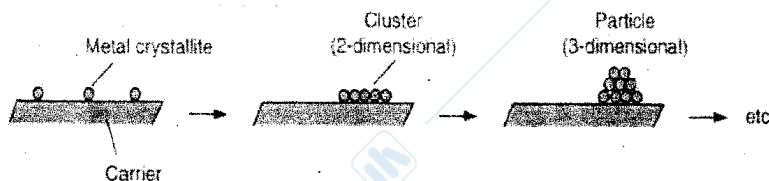
Problemi:

- contaminati da Fe, Ni, S
- attivi ad alta T** ($\approx 400\text{ }^\circ\text{C}$, $K_{eq} \approx 10^{-5}$): si opera ad **alta P** (300 – 400 atm)
- reazione parassita: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -50\text{ kcal/mole}$

Più recentemente: **catalizzatori a base di Cu/ZnO/Al₂O₃** oppure **Cu/ZnO/Cr₂O₃** **attivi a bassa T** (200 – 250 °C): si può operare a **bassa P** (50 – 100 atm): **processo ICI (1966-1972)**

Problemi:

- gas esenti da S e Cl
- sinterizzazione dei cluster di Cu



La temperatura di sintesi del metanolo non è un grado di libertà del progettista ma è imposta dall'uso di un determinato catalizzatore. Per la termodinamica della reazione vorremmo catalizzatori capaci di attivare la reazione a temperature più basse possibili.

Così come nella reazione di WGS, anche per la produzione di metanolo, esistono catalizzatori di alta e di bassa temperatura. I primi a essere sviluppati, sempre a opera dei tedeschi (BASF, negli anni 20'), sono stati quelli di alta temperatura. Per ragioni termodinamiche questi catalizzatori lavoravano a 400°C , con delle K_{eq} pari a 10^{-5} , costringendo il processo ad operare 300-400 [bar]. Questi catalizzatori sono simili a quelli usati nei processi di conversione di CO e sono a base di Zinco-Cromo.

In seguito, circa cinquant'anni dopo, gli inglesi hanno sviluppato dei catalizzatori che operano a bassa temperatura, attivi a 200°C . Questi ultimi sono a base di Rame-Zinco e sono anch'essi simili a quelli per la conversione di CO. Grazie al raggiungimento di temperature minori è stato possibile abbassare la pressione in un intervallo compreso tra le 50 e 100 [atm]. (vedi grafico precedente per dati quantitativi).

Tipicamente si opera a 70 [bar].

HT catal.

LT catal.

Metanolo: reazioni parassite

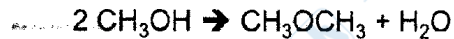
Metanazione:



$$\Delta H^\circ = - 50 \text{ kcal/mole}$$

} *Bloccata dal catalizzatore!*

Disidratazione:

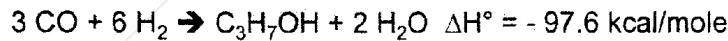


$$\Delta H^\circ = - 5.6 \text{ kcal/mole}$$

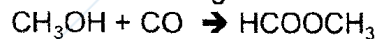
Formazione di alcoli superiori (HA):



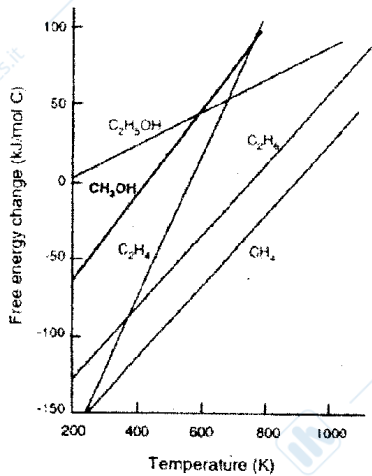
$$\Delta H^\circ = - 61.1 \text{ kcal/mole}$$



Formazione di altri ossigenati:



$$\Delta H^\circ = - 9.2 \text{ kcal/mole}$$



La formazione dei sottoprodotti deve essere evitata per diversi motivi: i) diminuisce la resa del processo; ii) rende più complessa ed onerosa la purificazione del metanolo anche perché associata alla produzione di acqua; iii) l'elevata esotermicità della formazione di CH_4 ed alcoli superiori rende difficile il controllo termico del processo.

Molti sottoprodotti sono favoriti termodinamicamente, la loro formazione deve essere quindi inibita cineticamente tramite opportuni catalizzatori (selettività >99%)

Un catalizzatore serve a fare due cose: la prima, e principale, è quella di attivare la reazione desiderata; la seconda è di aumentare la selettività.

Nel caso della sintesi del metanolo, bisogna tenere presente che si può formare metano, che è un prodotto indesiderato (infatti è la materia prima per la formazione del syngas e quindi, riottenere metano a partire da quest'ultimo sarebbe contro produttivo). Alle temperature e pressioni operative, la reazione di metanazione è favorita. Chi ne impedisce lo svolgimento, bloccando la cinetica del processo, è il catalizzatore.

Le altre reazioni parassite possibili, sono sopra elencate e non si fornirà una spiegazione come quella fornita per il metano.

Metanolo: cinetica e reattoristica-1

L'andamento della velocità di reazione di sintesi del metanolo in funzione della temperatura è caratterizzato dalla compresenza di fattori cinetici e termodinamici. In aggiunta al normale incremento della velocità con la temperatura occorre considerare che, fissata la composizione, vi sarà una temperatura, decrescente al crescere della conversione o della concentrazione di metanolo, che corrisponde all'equilibrio termodinamico alla quale la velocità di reazione si annulla. Ciò risulta in un andamento a massimo delle curve di velocità iso-conversione.

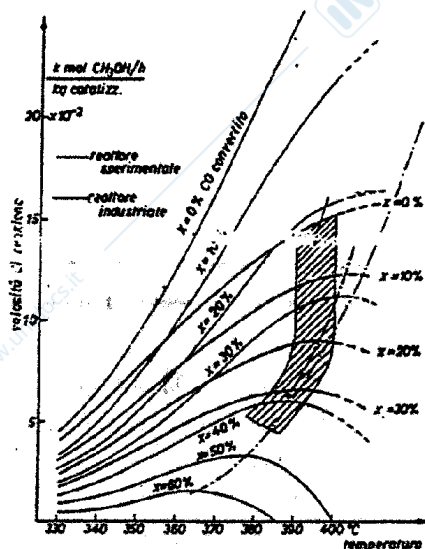


Fig. 5 - Diagramma velocità-temperatura della reazione di sintesi del metanolo da CO e H₂, per diverse conversioni.

P = 220 atm; composizione del gas di alimentazione: 12% CO; 60% H₂, 8% inerti.

L'involuppo dei massimi costituisce una curva ottimale nel piano temperatura-conversione (o concentrazione di metanolo), seguendo la quale si minimizza il volume del reattore.

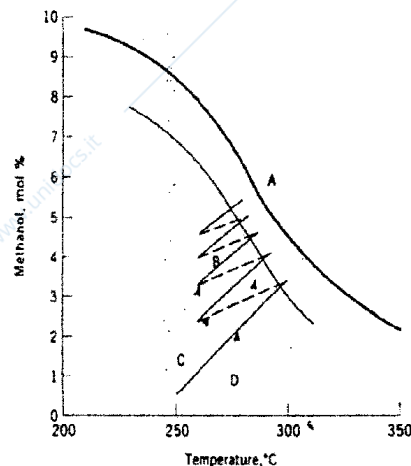


Fig. 8. Quench converter temperature profile. A, equilibrium line; B, maximum rate line; C, quench line; and D, intra-bed line.

Ci occupiamo ora di descrivere come sono fatti i reattori necessari alla sintesi del metanolo. Essi devono resistere ad elevate pressioni e quindi dovranno essere costruiti a regola d'arte dal punto di vista meccanico.

In ogni caso, ciò che più importa, è definire le condizioni operative ottimali all'interno del reattore. L'ottimo di funzionamento è determinato dalla cinetica: devo massimizzare la velocità della reazione di conversione in modo che sia più piccolo il volume, sia del catalizzatore che del reattore stesso, necessario allo svolgimento della reazione.

La velocità di reazione varia secondo la nota legge di Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{E_{attivazione}}{R \cdot T}\right)}$$

Quindi la velocità di reazione aumenta molto all'aumentare della temperatura. Nella specifica reazione di sintesi del metanolo, è necessario tenere conto anche dell'aspetto termodinamico. Supponiamo di non essere proprio all'ingresso del reattore, ma di trovarci in un punto dove si è già convertita una discreta quantità di syngas. Quindi la K_{eq} assume un certo valore, a cui corrisponde una determinata temperatura.

A questa temperatura la velocità di reazione è nulla poiché si è all'equilibrio.

Ciò determina la presenza di due zeri nella funzione che voglio massimizzare. Quindi, secondo il teorema di Rolle, la funzione deve presentare un punto di massimo. Per determinare il punto di massimo è necessaria una legge cinetica che ci permette di costruire dei diagrammi come quelli riportati nella figura (sopra), dove le curve rappresentano l'andamento della velocità di reazione a conversione fissata. Su queste curve individuo i massimi, che si spostano a temperature più basse aumentando la conversione. L'involuppo di tali punti determina la modalità di funzionamento ottimale del reattore.

Riportiamo ora i punti di massimo, prima individuati nel diagramma di sinistra, nel diagramma di destra, che ha sull'asse delle ordinate la frazione di metanolo convertita nei prodotti. In particolare troviamo una prima curva, caratterizzata dai punti di equilibrio in cui la velocità di reazione si annulla, e una seconda curva, a temperature un po' più basse, che determina la massima velocità di reazione.

La domanda che ci poniamo ora è: si può realizzare un processo reale che segue l'andamento della seconda curva?

No, ma si può ragionevolmente approssimare la curva ottimale.

(Tralasciamo la cinetica di reazione)

Metanolo: cinetica

Cinetica della sintesi

- Per catalizzatori di **alta P** (processo BASF):

$$r_M = \frac{f_{CO}(p_{CO})_s f_{H_2}^2(p_{H_2})_s - f_M \left(\frac{p_M}{K_1}\right)_s}{A^3 [1 + B f_{CO}(p_{CO})_s + C f_{H_2}(p_{H_2})_s + D f_M(p_M)_s + E f_{CO_2}(p_{CO_2})_s]^3} \quad \left[\frac{\text{kmol methanol}}{\text{kgcat hr}} \right]$$

dove:

$$A = 2.78 \cdot 10^5 \exp(-8280 / RT)$$

$$B = 1.33 \cdot 10^{-10} \exp(-23850 / RT)$$

$$C = 4.72 \cdot 10^{-14} \exp(-30500 / RT)$$

$$D = 5.05 \cdot 10^{-12} \exp(-31250 / RT)$$

$$E = 3.33 \cdot 10^{-10} \exp(-23850 / RT)$$

- Cinetica tipo Hougen-Watson, stadio cineticamente controllante = reazione superficiale tra CO e 2 H₂ adsorbiti.
- Tiene conto del *vincolo di equilibrio* e del comportamento *non ideale* dei gas.
- In realtà, H₂ è adsorbito in forma dissociata su ZnO-Cr₂O₃.

Metanolo: cinetica e reattoristica-2

Reattori:

- a strati adiabatici con raffreddamenti intermedi (ICI)
- a fascio tubiero (Lurgi/Topsoe)

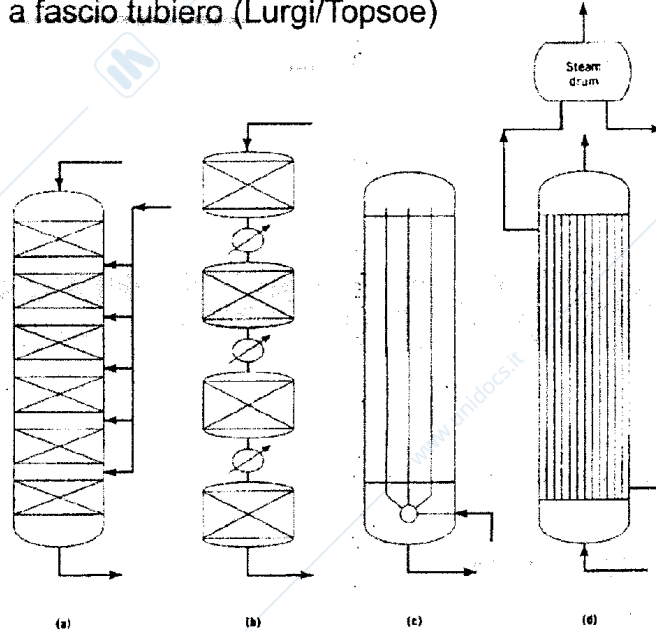
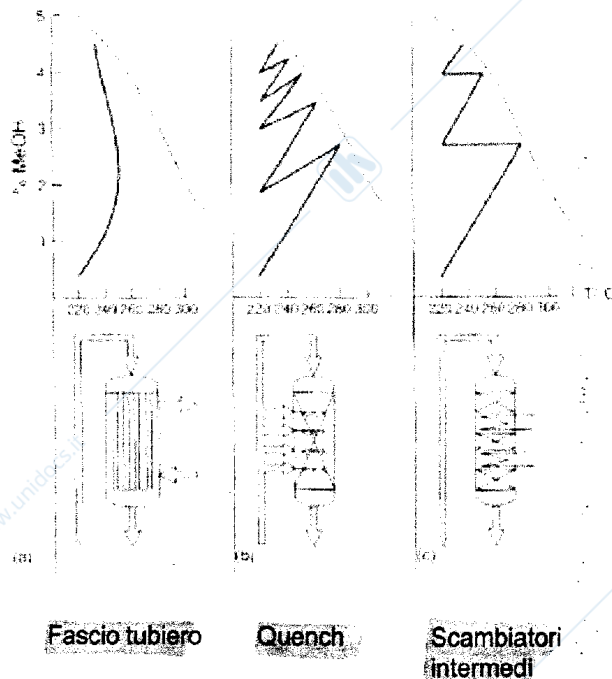


Fig. 7. Methanol converter types: (a) quench, (b) multiple adiabatic, (c) tube-cooled, and (d) steam-raising.

I tubi sono ricoperti di Cu per prevenire la formazione di carbonili: $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Non esiste un reagente privilegiato, l'obiettivo è quello di massimizzare la resa del prodotto. Si è obbligati ad operare in condizioni prossime al vincolo stechiometrico, come per il processo claus. La modalità più costosa ed efficiente è quella dello scambiatore a fascio tubiero, con tubi pieni di catalizzatore. Si è provato anche a mettere il catalizzatore lato mantello, con scarsi risultati.

Metanolo: cinetica e reattoristica-3



Nei reattori a fascio tubiero il calore viene sottratto con continuità per mezzo di acqua evaporante. Occorre realizzare un'ampia superficie di scambio usando tubi di piccolo diametro ($d_i=4-5$ cm). Si tratta della soluzione che meglio approssima il profilo di temperatura ottimale

Nei reattori raffreddati con "quench" di reagenti freschi lo scostamento dall'equilibrio avviene sia per raffreddamento sia per diminuzione della concentrazione del prodotto. Una delle maggiori difficoltà risiede nella necessità di realizzare una buona miscelazione dei reagenti in diverse zone del reattore.

Nel reattore con scambiatori intermedi non vi è il problema delle zone multiple di miscelazione, ma la realizzazione di più scambiatori comporta maggiori oneri costruttivi.

Nella parte bassa della figura sono riportate tre tipologie di reattore, mentre nella parte alta sono riportati i diagrammi, simili a quello visto in precedenza, che approssimano l'andamento della trasformazione fisica del processo di produzione del metanolo (nei diagrammi manca la curva dell'ottimo cinetico).

Analizzando le figura da destra verso sinistra troviamo:

- Il reattore con scambiatori intermedi. E' costituito da strati adiabatici in mezzo ai quali si ha il raffreddamento della corrente gassosa. L'effetto che si ottiene è una trasformazione zig-zagata intorno alla curva dell'ottimo di velocità. Tale reattore è di difficile realizzazione meccanica poiché opera a pressioni elevatissime.
- Il quench intermedio è caratterizzato dall'alimentazione, tra uno strato e l'altro, di una corrente di reagenti freddi. Nel diagramma, i tratti adiabatici sono uguali a quelli del reattore precedente, mentre i tratti intermedi si allontanano dalla curva di equilibrio termodinamico sia per la diminuzione di temperatura, sia per la miscelazione, che diminuisce la concentrazione di metanolo.
- L'ultima tipologia è la più sofisticata e efficiente. Parliamo del classico reattore a fascio tubiero. I tubi lavorano a circa 70 [bar]. Nel lato mantello si usa vapore surriscaldato ad alta pressione che asporta il calore. All'interno dei tubi si ha la reazione che evolve. Il riscaldamento per effetto della reazione avviene in parallelo all'effetto della sottrazione di calore dall'esterno e quindi la curva del diagramma non risulta spezzata, ma è continua. Si genera quindi una situazione complessa caratterizzata, tipicamente, dal cosiddetto 'punto caldo' a una certa distanza dall'ingresso del reattore, che approssima l'andamento degli ottimi.

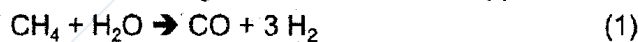
Metanolo: produzione syngas

Materie prime

- Gas naturale = 75% ca. della produzione mondiale di CH_3OH
- Tagli pesanti di distillazione del petrolio (15%), nafta (5%), carbone.

Produzione di syngas da gas naturale:

- Desolforazione (<0.25 ppm H_2S)
- Miscelazione con vapore
- Preriscaldamento a 425 + 550 °C
- Steam reforming su catalizzatore Ni supportato su ceramico:

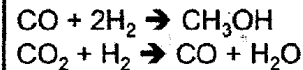


Composizione d'uscita: equilibrio di (1) + (2) a condizioni tipiche di:

$$T = 840 - 880 \text{ °C}, \quad P = 10 - 20 \text{ atm}$$

Si ottiene un eccesso di H_2 rispetto alla stechiometria:

$$M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) \approx 3 \text{ vs. } 2 = \text{stechiometrico}$$



La materia prima per la produzione del metanolo è il gas naturale, passando per il prodotto intermedio denominato, appunto, syngas. Il 75% della produzione odierna di metanolo è ottenuta con il ~~gas naturale~~ *gas naturale (syngas)*.

Quest'ultimo si produce secondo due/tre varianti:

- Reazione di steam reforming: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, con rapporto $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = 3$;
- Reazioni di autothermal reforming, sintetizzate nella reazione: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, ovvero l'ossidazione parziale del metano.
- Per completare le possibilità, si richiama una terza reazione: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Questa reazione, così com'è, è molto difficile da fare avvenire, ma sarebbe virtuosa e interessante perché permetterebbe di eliminare la CO_2 , gas con effetto serra.

Parlando di sintesi del metanolo, abbiamo ancora due reazioni che si possono sfruttare:

- Reazione di formazione del metanolo: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ $\Delta H_r = -22 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$
- Reazione di water gas shift inversa: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Questa reazione dev'essere accoppiata con la prima in modo da ottenere una terza reazione complessiva, già descritta, che è: $\Delta H_r = 10 \frac{\text{Kcal}}{\text{mole}}$



Ed è la reazione con cui si produce effettivamente il metanolo.

Se si vuole massimizzare la resa del prodotto metanolo, bisogna cercare di avere un rapporto $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = 2$ (in accordo con la prima reazione di sintesi del metanolo). Guardando il processo da una prospettiva d'insieme, noto che se riesco a far avvenire in modo efficace anche la seconda reazione, il mio vero rapporto stechiometrico è: $\frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$. Questo rapporto determina il numero cardine che si usa per valutare i processi di preparazione del syngas, necessari per produrre metanolo. Nella reazione di steam reforming, il rapporto $\frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ non è pari a 2, quindi bisognerebbe coalimentare CO_2 . In generale, il problema, è che c'è troppo carbonio, che porterebbe alla generazione della sua forma atomica. Il nemico principale del 'Dry reforming', ovvero il processo che stiamo analizzando, è quindi la formazione del nero fumo, che avvelena l'eventuale catalizzatore.

Vediamo quali sono gli schemi d'impianto per la produzione di metanolo.

Metanolo: processo

Produzione di metanolo da gas naturale

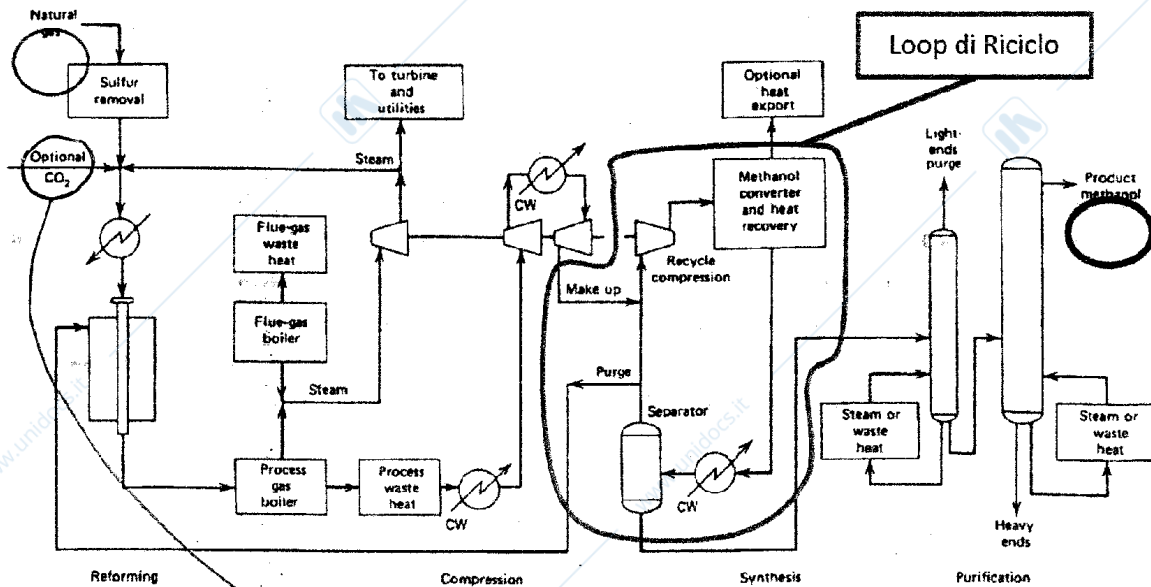


Figure 1. Methanol from natural gas. CW = cooling water.

Processo con riciclo: la combinazione dei vincoli termodinamici e cinetici impedisce di raggiungere conversione completa dei reagenti all'uscita del reattore. Il costo di produzione del gas di sintesi impone di riciclare i reagenti al reattore, previa separazione (per condensazione) del CH_3OH prodotto. Il riciclo deve prevedere una corrente di spurgo per evitare che si accumulino le sostanze inerti.

Un primo schema è quello riportato in figura. Su usa uno **steam reformer** (a sinistra), a valle del quale vi è un **recupero termico**. In seguito troviamo un'unità di **compressione** che ne influenza notevolmente l'economia, aumentando i costi iniziali dell'impianto. La differenza è che abbiamo un'alimentazione possibile di CO_2 , con lo scopo di abbassare il rapporto $\frac{\text{H}_2}{\text{CO}}$ in ingresso al loop di riciclo.

Analizziamo il **'Loop di Riciclo'**. Esso è una zona di processo che si può ricavare tagliando lo schema con una linea (verde) in corrispondenza del 'make up' (gas alimentato) e della purge; inoltre s'inclde nel processo il separatore, il compressore di riciclo, il prodotto (che va alla zona di separazione); infine si chiude inserendo il methanol converter (componente più importante, cioè il reattore di conversione che può essere di uno dei tre tipi precedentemente visti). Tutto quello che c'è a sinistra del loop di riciclo, serve a fare i gas di sintesi, mentre tutto quello che si trova a destra serve a fare metanolo puro a specifica. Questa complessità d'impianto è legata all'impossibilità/non convenienza, nel rispetto dei vincoli di temperatura imposti dal catalizzatore, e nel rispetto dei vincoli di pressione imposti dalla meccanica, di spingersi oltre livelli di conversione del 60%. Dato il costo della produzione di gas di sintesi, anche in termini di impianto, è impensabile fare un processo che ne sfrutti solo il 60%! Quindi si attua un riciclo, rimettendolo all'inizio del reattore. Tuttavia devono essere rispettate un paio di condizioni:

- La corrente uscente è all'equilibrio, e rimandandola nel reattore, essa non reagirà. Quindi devo prevedere qualcosa che modifica la condizione rispetto all'equilibrio. Pertanto inserisco un condensatore (CW=cooling water), che condensa il metanolo presente e lo separa (H_2 e CO non condensano a temperatura ambiente). Al limite si ha anche la condensazione di eventuale acqua proveniente dalla reazione inversa di WGS.
- Avendo tolto il metanolo si è svolto il grosso del lavoro, poiché ora la reazione torna a procedere nel senso dei prodotti (metanolo).

$$k_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = \frac{1}{p^2} \frac{y_{met}}{y_{co} y_{H_2}^2}$$

Infatti, si riduce il numeratore e la reazione può procedere. Il riciclo è alimentato insieme alla corrente fresca (make up). La corrente di purga, che è una specie di corrente parassita, contiene anche il syngas non reagito, quindi si usa per coalimentare i bruciatori di steam reformer.

NB: La corrente di purga sarebbe preferibile convertirla in metanolo, ma non si fa perché in tutti processi chimici esiste un vincolo: termodinamica e cinetica non consentono di convertire tutto; quindi mi conviene effettuare un riciclo, fattibile solo se si possono separare il prodotto dai reagenti; inoltre bisogna preoccuparsi della corrente in ingresso nel volume di controllo, che può essere accompagnata da un'inerte (metano); L'inerte non condensa e, a mano a mano che il ricircolo procede, si accula in quantità sempre maggiori. La corrente di purga serve quindi ad espellere gli inerti. In via alternativa di dovrebbe aspettare che la loro concentrazione aumenti così tanto che, in accordo con la legge di Henry, essi inizino a solubilizzarsi e ad essere asportati dalla corrente di prodotto. Tuttavia, se occorresse quest'ultima condizione, il riciclo perderebbe gran parte della sua efficacia poiché sarebbe intasato d'inerti.

Metanolo: processo con reforming a due stadi

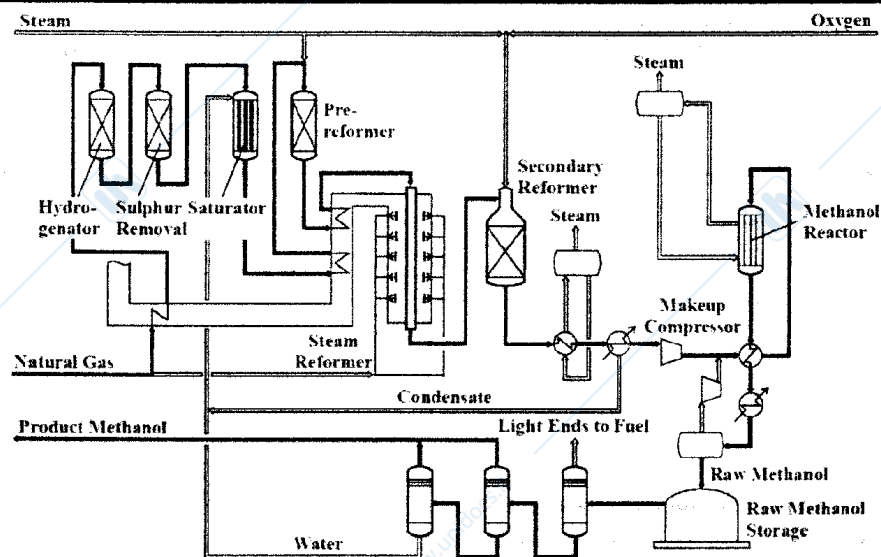


Figure 1: Methanol production by two-step reforming. Simplified process flow diagram

- Reforming: 40% Steam reforming; 60% secondary reforming
- Separazioni: H_2O (10 ÷ 15% w/w); Organici: etere dimetilico, $HCOOCH_3$, alcoli superiori, aldeidi, acidi
- Conversioni oltre 90% (carbonio), > 80% (idrogeno), selettività >99%
- capacità di un moderno impianto: fino a 10^4 Ton/giorno

L'altro schema d'impianto, più frequente della precedente, è quello in cui le unità di preparazione del syngas sono due: la prima è lo steam reformer, che lavora per circa il 40%, ed è preceduto dai soliti elementi d'impianto (desolforatore, prereformer per eliminare gli idrocarburi che formano specie carboniose); la seconda unità è un reformer (autotermico) secondario alimentato con ossigeno che produce il 60% dell' H_2 presente. Esso serve a modulare il rapporto $\frac{H_2}{CO}$ intorno ad un valore pari a quello richiesto dal loop di riciclo.

Anche in questo caso bisogna prestare attenzione ad alimentare una miscela stechiometrica, poiché nessuno dei due reagenti è sacrificale.

Si esegue ancora il loop di riciclo. In questo caso la compressione del make up e del riciclo avviene separatamente, prima di entrare nel reattore. All'uscita del reattore è presente uno scambiatore che preriscalda l'ingresso. È presente ancora il condensatore e separatore. Nel grafico manca la purga, freccia blu, che rientra nei bruciatori del reformer.

Il metanolo a specifica, è ottenuto in tre unità di separazione (nella figura, in basso). Separazione a tre stadi perché: il primo separa i gas più leggeri dal resto, il secondo e il terzo lavorano in combinazione e mandano in uscita di testa l'etanolo e in uscita di coda l'acqua; Quest'ultima contiene un certo quantitativo di contaminanti, ma si può comunque riutilizzare al saturatore di alimentazione dello steam reformer.

Metanolo

Sottoprodotti nella sintesi del metanolo

Composto	Formula	Teb [°C]	Note	
Metano	CH ₄	-161	Negli off-gas	Prodotti tipo Fisher Tropsch da catalisi metallica (Fe, Co o Ni come impurezze nel catalizzatore o trasportate come metallocarbonili). Si formano soprattutto ad alte T
Etano	C ₂ H ₆	-88		
Propano	C ₃ H ₈	-44		
i-butano	i-C ₄ H ₁₀	-12		
n-butano	n-C ₄ H ₁₀	-0.5		
Etere dimetilico	H ₃ COCH ₃	-25	Separati come gas nella prima colonna	Disidratazione (soprattutto su Al ₂ O ₃). Deidroesterificazione
Metilformiato	HCOOCH ₃	31		
Metanolo	CH₃OH	64.6		
Etanolo	C ₂ H ₅ OH	78	Separati come liquidi nella seconda colonna	Sintesi alcoli superiori. Favorita da droganti basici
1-propanolo	1-C ₃ H ₇ OH	98		
2-propanolo	2-C ₃ H ₇ OH	82		
Butanoli	C ₄ H ₉ OH	82 - 118		
Acqua	H ₂ O	100		Da Fisher Tropsch e disidratata

Nella tabella sopra riportata vediamo come il metanolo divide le specie più volatili da quelle meno volatili. Le specie più volatili sono divise tra incondensabili e condensabili, quindi vanno separate.

Metanolo

Specifiche commerciali

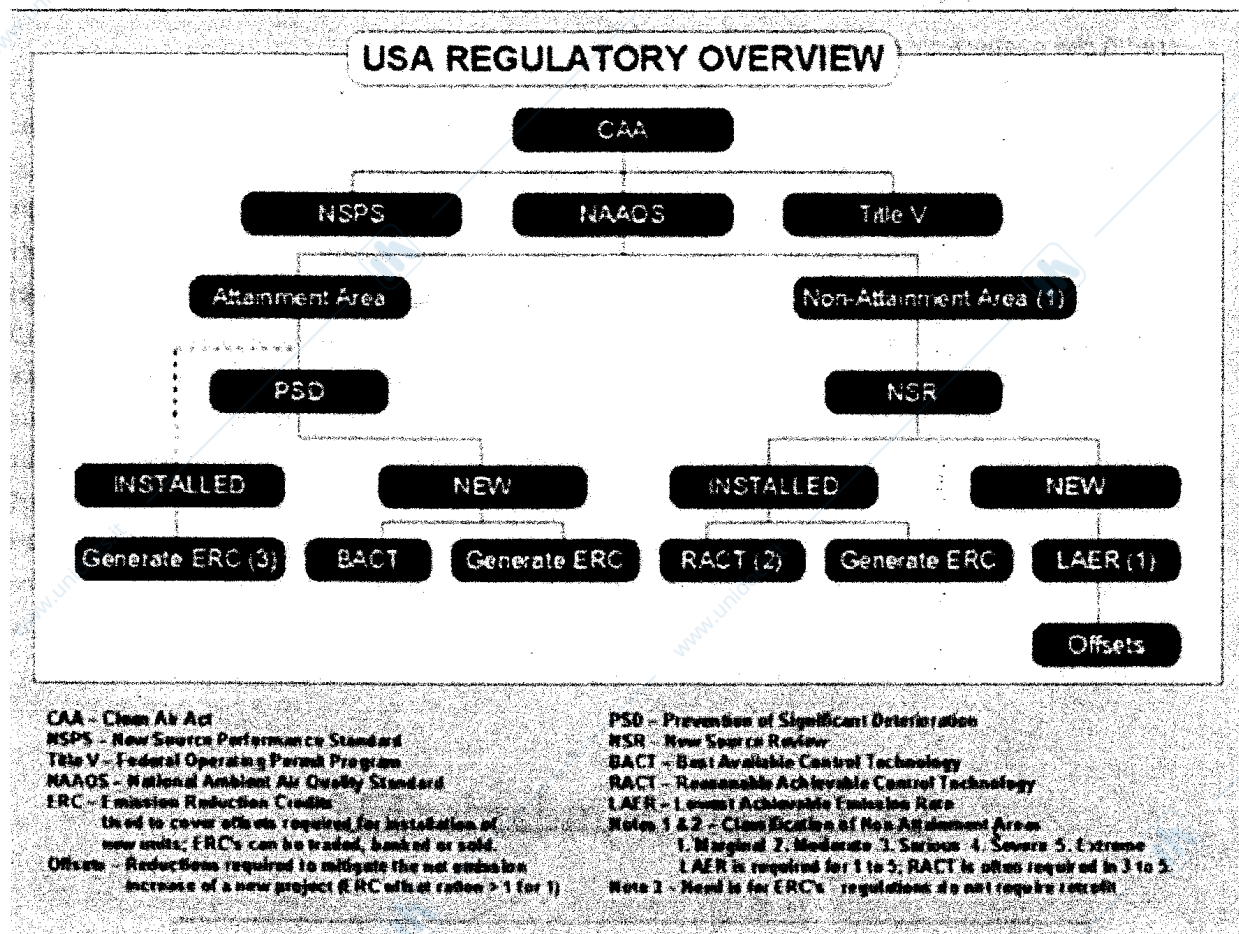
- Grade A: uso come solvente
- Grade AA: uso per produzione di CO e/o H₂
- ASTM D1152: specifica alternativa

Table 3. Methanol Specifications

Parameter	Grade A	Grade AA	ASTM D1152
purity, wt %	99.85	99.85	99.85
specific gravity ^a	0.7928	0.7928	0.7920–0.7930 0.7883–0.7893 ^b
distillation range, °C	1.0 (incl. 64.6 ± 0.1)	1.0 (incl. 64.6 ± 0.1)	1.0 (incl. 64.6 ± 0.1)
color (Pt–Co, max)	5	5	5
odor	characteristic, nonresidual	characteristic, nonresidual	characteristic, nonresidual
carbonizable impurities (color, Pt–Co, max)	30	30	50
appearance	clear, no sediment	clear, no sediment	
nonvolatile content, mg/100 mL, max	1	1	5
permanganate time, min	30	30	50
acetone + aldehydes, wt %, max	0.003	0.003	
acetone, wt %, max		0.002	0.003
ethanol, wt %, max		0.001	
acidity, wt %, max	0.003	0.003	0.003
water, wt %, max	0.15	0.10	0.10
water miscibility	no turbidity	no turbidity	no turbidity

^aAt 20°C, unless otherwise indicated.

^bAt 25°C.



Dopo la trasformazione delle materie prime e la produzione del gas di sintesi, a valle di un processo di conversione dell'energia ci sono sostanze che non possono essere emesse così come sono in ambiente, per le normative presenti. Bisogna pertanto prevedere un trattamento di queste emissioni, in particolare di gas provenienti da un processo di combustione. Parleremo solo di emissioni gassose (discorsi analoghi per reflui liquidi). La tabella si riferisce alla normativa americana ed illustra il concetto di applicazione della legge per fare rispettare, a chi gestisce gli impianti, le normative. L'albero legislativo presenta una legge in testa CAA (Clean Air Act), la cui prima versione risale agli anni '70 negli USA. Questa legge stabilisce 3 cose, una delle quali è una definizione dei requisiti che l'aria deve avere (stiamo parlando di emissioni gassose, ma analogamente succede per i reflui liquidi). La NAAQS (*National Ambient Air Quality Standard*), definisce infatti la concentrazione massima dei vari tipi di inquinanti nell'aria (particolato, NOx, benzene...). Essi derivano da studi di carattere medico, che vengono rinnovati ogni qualche decina di anni. Questa legge definisce anche gli strumenti con la quale la legge stessa viene applicata (chi sono le autorità che rilasciano autorizzazioni, ecc..). C'è anche una parte tecnica della legge: NSPS (*New Source Performance Standard*) che monitora i livelli prestazionali delle tecnologie esistenti, in accordo con gli sviluppatori delle varie tecnologie. Cosa succede però a livello locale in termini geografici? A ciò rispondono le *Attainment Area*: aree geografiche che rispettano la qualità dell'aria, *Non Attainment Area* sono quelle che non la rispettano. Le 2 aree presentano una normativa differente. La CO2 non rientra in questo schema, perché ha un effetto globale e non ha senso normarla localmente (stiamo infatti parlando sostanze nocive per la salute se inalate al di sopra di una certa concentrazione). La strategia applicata per l'aria pulita è la PSD (*Prevention of Significant Deterioration*) che si traduce in 2 tipi di provvedimenti:

1. **centrali già installate:** devono ridurre le emissioni che già stanno emettendo, così da guadagnare crediti che pagherà chi deve installare nuovi impianti;
2. **nuovi impianti:** devono pagare un prezzo per le emissioni generate. Gli impianti nuovi per le *Attainment Area* devono essere BACT (*Best Available Control Technology*), certificati da un'autorità preposta dalla legge centrale oppure devono pagare anch'essi per le emissioni, come fanno le centrali già installate. Dall'altra parte ci sono le aree che non rispettano gli standard di qualità dell'aria (*Non Attainment Area*) previsti dal Ministero della salute. In questo caso bisogna intervenire, oltre che entrando nel sistema di crediti e debiti, adottando anche una nuova tecnologia, che non sarà la migliore, ma che sarà comunque ragionevole, ovvero RACT (*Reasonable Available Control Technology*). Se uno vuole installare qualcosa di nuovo, dovrà pagare e sarà obbligato ad adottare una tecnologia non BACT, ma LAER (*Lowest Achievable Emission Rate*), ovvero una tecnologia che si disinteressa delle economie, non è necessario che produca energia a prezzi competitivi (come invece può avvenire nel caso di BACT). Questo perché il mercato in tal caso ha richiesta di energia molto elevata, pertanto si dovrebbe comunque garantire un certo margine anche utilizzando una tecnologia molto costosa e performante in termini di emissioni. Tutta questa foresta di acronimi si traduce nel fatto che esiste uno spazio di tecnologie con normative che impongono agli sviluppatori di acquisire quelle determinate tecnologie.

Air Quality Standards (EU)

year	CO (mg/Nm ³)	SO ₂ (μg/Nm ³)	NO ₂ (μg/Nm ³)	PM ₁₀ (μg/Nm ³)
1983/88	(40)	80	200	150
1999/ 2002	(10)	20 (350) [200]	40 (200)	40 (50) 20*

PM10: total amount of particles with diameter < 10 μm

Yearly average values

() Hourly average values

[] Daily average values (8 hours)

* From 2010

Standard di qualità dell'aria per la normativa europea per i principali inquinanti. Nel corso degli anni, i livelli consentiti sono scesi significativamente. Questi non sono livelli di emissioni, ma concentrazioni ammissibili di inquinanti in atmosfera.

Representative NO_x limits for boilers

EU

Gas-Fired Power Stations	50 ppm
Oil-Fired Power Stations	75 ppm
Coal-Fired Power Stations	100 ppm

JAPAN

Gas-Fired Power Stations	15 ppm
Oil-Fired Power Stations	30 ppm
Coal-Fired Power Stations	60 ppm

US

NO_x emission budgets set by EPA require that Coal-Fired Power Stations must achieve in 22 States 100 ppm by 2003 in the Ozone seasons (May-September)

Questi sono invece limiti di emissioni al camino (non molto aggiornati) per Giappone, Europa e USA.

Emission Abatement: secondary methods (post-combustion)

- Stationary sources (Power plants, industrial combustion plants)
 - De-NO_x SCR process
 - SCONO_x process
 - Oxidation of CO and UHC from gas turbines
 - FGD (SO_x)
- Mobile sources (gasoline and diesel vehicles)
 - Catalytic mufflers (3-way catalyst)
 - lean De-NO_x traps
 - Diesel Oxidation Catalyst
 - Diesel Particulate Filters

Negli ultimi 40 anni, si è registrata una significativa riduzione delle emissioni, sia nel campo di applicazioni stazionarie che in quelle mobili. Nelle risorse mobili, il concetto di normativa si incarna negli euro 3/4/5 e 6 (di prossima uscita). Noi ci occuperemo di applicazioni stazionarie, in particolare dei soli metodi secondari di post-combustione. Altrettanto lavoro, in termini di interventi, è stato fatto sui processi di combustione

stessa, che sono anch'essi stati migliorati (esempio: combustione nelle turbine a gas). Non c'è tuttavia tempo per trattare di tali processi. Ci occuperemo piuttosto di 2 **interventi in post-combustione**:

- **SCR (Selective Catalytic Reduction)** per l'abbattimento degli NOx. L'efficienza è **80/85%**
- **FGD (Flue Gas Desulfurization)** per gli SOx, con efficienze di abbattimento del **90/95%**

Application of SCR technology

Common applications:

- Gas-fired power plants
- Oil-fired power plants
- Coal fired power plants
- Industrial boilers
- Gas turbines
- Cogeneration units

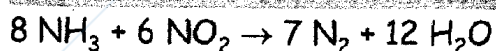
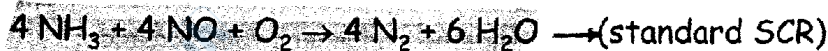
Other applications (10%)

- Waste incinerators
- Glass industries
- Iron industries
- Cement industries
- Combined NOx-dioxin abatement

L'**SCR** è la tecnologia più diffusa per l'abbattimento degli **NOx**, si usa in tutte le centrali per la produzione di energia elettrica, non è però obbligatorio negli impianti a ciclo combinato. In aree più sottotensione (Giappone, California) anche questi impianti presentano SCR, che portano da 25ppm a 9ppm la concentrazione degli NOx al camino. Altri impianti che necessitano di SCR sono gli **inceneritori di rifiuti**, l'**industria del vetro** (che lavora fondendo silice con forni di alta temperatura che producono ossidi di azoto), le **acciaierie per la raffinazione dei metalli** (operano ad altissime temperature), i **cementifici** (in particolare nei forni di calcinazione) e in particolare in tutti gli impianti che operano con una combustione ad una temperatura molto elevata.

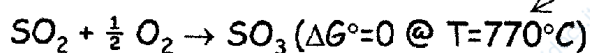
Chemistry of the SCR process

Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃



Generalmente a questa temperatura si ha una ripartizione abbastanza 50% e 50% tra reagenti e prodotti, a meno di effetti di pressione, di reagenti in eccesso ecc...

Undesired SO₂ oxidation to SO₃



SO₃, NH₃ and H₂O can react to form ammonium sulphates, which may deposit onto the catalyst and on the Air Pre Heater downstream of the SCR reactor



Classiche reazioni caratterizzanti il processo.

La prima è la più importante (**standard SCR**). L'ammoniaca viene fatta reagire per ottenere azoto e acqua. Il prodotto termodinamicamente più stabile per l'abbattimento degli NO_x è l'azoto molecolare, che permette la messa in pratica di tale tecnologia (viceversa riusciremmo a respirare ossidi di azoto). Questo è il presupposto termodinamico dell'SCR. Poniamoci qualche domanda:

1) Perché la prima reazione è quella più importante?

Il motivo è termodinamico, poiché ad alta T l'equilibrio tra i 2 possibili ossidi di azoto ($\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2$) è spostato decisamente a favore dell'NO, che costituisce il 95% degli ossidi di azoto contenuti nei fumi. L'ammoniaca va inserita nei fumi, mentre l'ossigeno è già presente nei fumi della combustione.

L'NH₃ da un punto di vista chimico serve perché è un agente riducente. Da un punto di vista termodinamico $2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ si potrebbe utilizzare tale reazione, ma questa avviene termodinamicamente solo a bassa temperatura, dove non è possibile per motivi cinetici. L'NH₃ forza la decomposizione degli ossidi di azoto, che altrimenti non sarebbe possibile. L'azoto si trova in forma ossidata nell'NO: il suo stato di ossidazione è positivo (mentre l'N₂ è neutro). Un atomo ha stato di ossidazione neutro, ma quando si lega con un altro atomo può condividere gli elettroni in maniera neutra oppure caricandosi parzialmente di una carica positiva o negativa. In particolare la carica negativa si concentra sull'ossigeno, che ha stato di ossidazione -2 mentre l'azoto ha +2. L'NH₃ (riducente) serve a fare passare N da +2 a 0 come stato di ossidazione. Infatti l'NH₃ funziona perché è una molecola in cui lo stesso azoto legandosi con un atomo meno elettronegativo dell'azoto stesso, che è l'idrogeno, si carica negativamente. La reazione è quindi un'ossidoriduzione. L'azoto ammoniacale (che si trova in forma ridotta) si ossida ad azoto molecolare (in forma neutra). L'azoto dell'NO (che si trova in forma ossidata) si riduce nella forma neutra della molecola di azoto. La prima reazione conserva oltre agli atomi, la variazione dello stato di

ossidazione degli elementi (che spiega la presenza dell'ossigeno). Infatti, i salti di ossidazione sono da -3 a 0 per NH₃ e da +2 a 0 per NO. Poichè c'è un rapporto equimolare tra i 2 reagenti, il salto di ossidazione complessivo di azoto ammoniacale è 12, e quello di NO vale 8 (4*2). I 4 mancanti che devono chiudersi (regola per le reazioni redox) sono quelli di ossigeno, che nella molecola valgono 0 come stato di ossidazione e nell'acqua, legandosi con l'idrogeno (che perde un elettrone), si caricano a -2. Con un salto complessivo di 4, è compensato il deficit. Questo concetto si manifesta in modo forse più chiaro nella seconda reazione, rispondendo alla domanda:

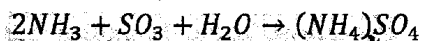
2) *Perché nella seconda reazione non c'è ossigeno?*

Nella **fast SCR**, c'è un rapporto di reazione 1:1 tra NO e NO₂. Qui non interviene l'ossigeno perchè valutando gli stati di ossidazione, nell'NO₂, lo stato di ossidazione dell' N è +4 (non +2) e salta a 0, nell'NO da +2 a 0 (la somma dà 6), equivalente al salto fatto dai due N nell'NH₃ (2*3=6). Quindi il redox è bilanciato, e anche la stechiometria (4 atomi di azoto, 6 di idrogeno e 3 di ossigeno). Questo è un "trucco": quando si bilanciano le reazioni della SCR, si guardano le variazioni dello stato di ossidazione. Nell'ultima reazione, il rapporto è sbilanciato a favore di NH₃ (NO₂ salta di 4, quindi 6*4=24, l'NH₃ salta di 3, quindi 3*8=24 ovvero è chiusa. Lo stesso risultato si aveva facendo reagire 4NH₃ e 3NO, che però è estremamente lenta).

3) *Perché si usa l'ammoniaca NH₃?*

L'NH₃ è un composto economico, però dal punto di vista tecnico non è il massimo perché basilico, corrosivo e tossico. Altri riducenti (sostanze che si ossidano) che si potrebbero utilizzare potrebbero essere: idrogeno, metano, CO (meno costosi e tossici dell'ammoniaca). Tuttavia non si usano perché nei fumi si hanno 300-600 ppm di NO, mentre, a seconda dei combustibili da cui si parte, si hanno 3/6% di ossigeno (30k-60k ppm), cioè circa due ordini di grandezza di concentrazione di O₂ rispetto agli NO. Quindi questi composti ~~brucerebbero senza svolgere la propria funzione (1)~~. I riducenti, infatti, trovano prima come ossidanti l'ossigeno. ~~Il processo SCR si chiama selective non tanto per la riduzione degli NO_x, ma per il destino dell'altro reagente: ovvero l'NH₃, anziché reagire con l'ossigeno, reagisce con l'NO. Perché se reagisse con l'O₂ come fanno H₂ e CH₄ (la cui penalità sarebbe, per mandar via gli NO_x, avere qualche punto percentuale di H₂ e CH₄ per eliminare l'ossigeno) formerebbe NO(2) e questo è un problema peggiore. Ecco perché non si usa NH₃ abbinato né ad altri combustibili, né solo questi ultimi.~~

Vi sono anche reazioni secondarie indesiderate, come quella di ~~ossidazione dell'SO₂ (anidride solforosa)~~. Ad alta T il prodotto favorito è l'anidride solforosa, poiché SO₂ → SO₃ è una reazione esotermica e ha un ΔG° che si annulla a 770°C (quindi nei fumi è nettamente favorito l'SO₂¹. Ciò è un bene perché l'SO₃ ha una serie di impatti negativi). Il problema è che nella strada per arrivare al camino la temperatura scende per n motivi, tra cui quello più importante dal punto di vista energetico è che se mantenessimo una temperatura elevata, sprecheremmo un'ingente quota di entalpia, abbattendo i rendimenti della trasformazione. Durante questa discesa ~~la termodinamica cambia faccia~~, in quanto superando, in discesa, il limite termodinamico di 770°C (zona di discriminazione tra il passaggio da SO₃-favorito a SO₂-favorito), si ha la formazione di SO₃, senza provvedimenti di tipo cinetico. Il problema è che l'SO₃ ha una grande affinità con l'H₂O e forma l'acido solforico, fortemente corrosivo che può portare a condense acide che danneggerebbero le apparecchiature. Se il processo è però dotato di un SCR, le cose si complicano per la presenza dell'NH₃.



Il sale formato a partire da ammoniaca e SO₃ (**solfo di ammonio**) ha la brutta caratteristica di precipitare facilmente come solido (desublima). Il problema è che, diversamente dal liquido (acido solforico liquido

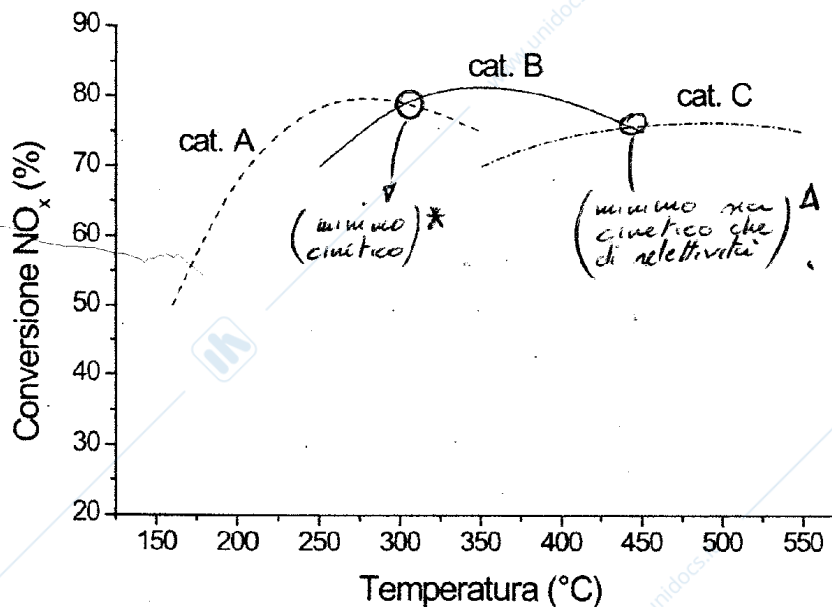
¹ La reazione di ossidazione a SO₃ essendo esotermica, infatti, sarebbe favorita a basse temperature.

aggressivo che può però essere trasportato attraverso i condotti), non viene trasportato e se precipita nei catalizzatori lo **avvelena**, mentre se precipita a valle dell'impianto (parti fredde) si accumula ed è un evento sempre sconsigliabile. Allora la reazione deve essere limitata cinematicamente: *il catalizzatore deve attivare la standard SCR ma bloccare la formazione di SO₃*.

La FAST SCR è cinematicamente molto più rapida della prima. Questo ha l'utilità di richiedere reattori più piccoli per convertire tutti gli ossidi di azoto. Sarebbe quindi adatta ai veicoli più che alle centrali. Però questa stechiometria ha il vincolo di presentare una concentrazione di NO e NO₂ equimolare (che non ho nei fumi), e quindi vanno effettuati gli opportuni accorgimenti per l'ossidazione di NO a NO₂.

DeNO_x SCR commercial catalysts -1

Efficiency for NO_x removal versus temperature



Prestazioni, in termini di conversione, di un catalizzatore per SCR al variare della T.

Normalmente troviamo un massimo delle prestazioni e tale punto dipenderà dal catalizzatore (che può essere bi bassa, media o alta T). Ma qual è la genesi di questo massimo? Qui la termodinamica della reazione SCR è favorita sia ad alta che bassa T (grazie ai tre tipi di catalizzatori), quindi il minimo di bassa temperatura è ancora un minimo cinetico, mentre il minimo di alta temperatura dopo il massimo è un fatto cinetico di **selettività**: ad alta T il catalizzatore non riesce più a controllare la reazione tra NH₃ e O₂, quindi avviene la reazione tra NH₃ e ossigeno a dare NO con diminuzione della conversione di NO, che se si continua diventa negativa perché si esce con più NO di quanto non se ne avesse all'inizio.

DeNOx SCR commercial catalysts -2

Conventional systems (300-400°C) are metal based catalysts consisting of

TiO_2 ($\approx 80\%$ w/w)

V_2O_5 ($< 1-2\%$ w/w)

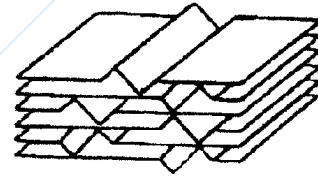
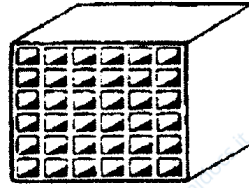
WO_3 ($\approx 10\%$ w/w) or MoO_3 ($\approx 6\%$ w/w)

support

active phase

*thermal stability
and chemical promoter*

Catalyst are used in monolith form. Silico aluminates and glass fibers are added to increase mechanical resistance



DeNOx SCR non-conventional commercial catalysts

Monolith matrix made of cordierite or thin metal foils coated with SCR materials

High T catalysts (up to 600°C): zeolite-typ (high Si/Al ratio)

Low T catalysts (down to 200°C): noble metal-based high vanadium-content

Aspetto chimico

Serve un catalizzatore, che ha la funzione di:

1. catalizzare la reazione standard SCR ad una temperatura più bassa possibile. In questo caso si deve però considerare anche il ciclo entalpico dei fumi. Bisogna scegliere una temperatura ragionevole tra la temperatura di uscita dei fumi da uno dei diversi serpentine dove viene prodotto vapore a diversi livelli di pressione e la temperatura al camino. Esistono quindi 3 tipi di catalizzatore (alta, media e bassa temperatura).
2. essere selettivo, in particolare per non fare avvenire la reazione di ossidazione dell' NH_3 . L' NH_3 deve infatti reagire con gli NO_x , non con l'ossigeno (che provocherebbe una formazione di NO).
3. impedire che l' SO_2 si converta ad SO_3 . Il vanadio infatti sarebbe in grado di attivare questa trasformazione, bisogna quindi utilizzare un vanadio modificato.

Aspetto ingegneristico

La forma del catalizzatore può essere diversa, influenzando in modo diverso l'impatto di reazione con la corrente.

Catalizzatori di media T a base di ossidi di Ti + fase attiva con ossidi di W, Mo, Va.

Il catalizzatore è allo stato solido, con forma monolita a nido d'ape (a *mattone estruso*) con celle non quadrate ma esagonali, oppure sovrapponendo tra loro laminati in modo da non schiacciarsi l'uno sull'altro (*catalizzatore a piastre*). La situazione che realizzano non è quella di un letto impaccato di particelle. In genere si usano reattori a geometria quadrata con lato di una decina di metri. In altri casi (non SCR) i reattori vengono riempiti di una miriade di particelle, impaccate in modo casuale (*Random Packed Bed*) in un recipiente dell'ordine dei metri. Il flusso in questi reattori ha un cammino tortuoso e presenta una continua accelerazione e decelerazione a causa della variazione della sezione di passaggio: sono fenomeni

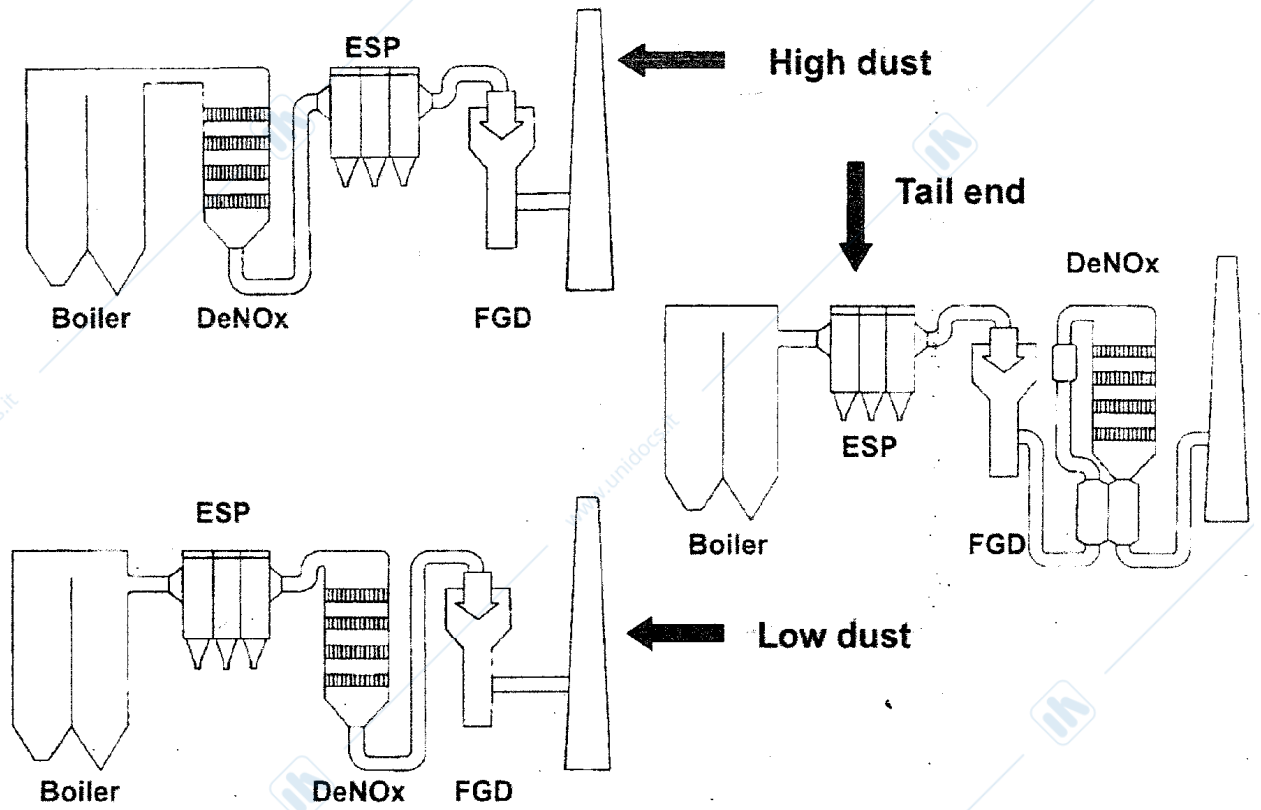
fortemente dissipativi. Il processo SCR invece non può subire una perdita di carico troppo elevata, in quanto pregiudicherebbe le prestazioni dell'intera centrale. Inoltre, la portata di corrente gassosa elevata, comporta rilevanti consumi energetici. Più le particelle sono grandi, minori sono le perdite di carico. Bisogna anche preoccuparsi dei fenomeni di scambio di materia. In un reattore catalitico, dove i reagenti arrivano in fase gas, bisogna preoccuparsi dei fenomeni di scambio di materia sia internamente alla massa porosa (problema 1), sia esternamente dovuti al passaggio dei reagenti dalla fase gas alla superficie interna del catalizzatore (problema 2). Per gestire i tempi di diffusione, si usano grandi particelle ma in cui solo una corona esterna è attiva cataliticamente. Così si rispetta la condizione sia di piccole perdite di carico, sia di cammini diffusivi ridotti (soluzione 1). Però non si riesce a risolvere il problema della superficie esterna: la superficie esterna per unità di volume è pari a $S/V = 6/D_p$ ⁽²⁾, e poiché ho bisogno di avere scambio di materia sulla superficie esterna della particella, avere un D_p alto è penalizzante. Una geometria come quella realizzata (a nido d'ape) è un buon compromesso (soluzione 1-2), perché il moto che si realizza all'interno è come quello nei tubi: moto continuo con sezione costante e poche perdite di carico (flusso laminare) poiché non si hanno continue accelerazioni/decelerazioni. Passando da una geometria convessa a una concava (caratteristiche delle pareti del canale), quello che conta è il diametro del canale, che va dimensionato come le dimensioni delle particelle, ovvero pochi mm. Qui questi pochi mm non sono troppo piccoli rispetto al problema delle perdite di carico. Altri parametri importanti sono: 1) superficie per unità di volume, quindi diametro delle particelle o dei canali (ovvero lunghezza caratteristica trasversale), 2) lunghezza di passaggio e 3) velocità. Bisogna fare un letto corto con basse velocità. Si considera quindi una geometria "orizzontale": flusso dall'alto con sezione rettangolare con lato maggiore orizzontale, così da avere lo stesso tempo di residenza ma un cammino più corto e una sezione di passaggio più ampia; in pratica meglio un disco che un tubo. Un'altra soluzione (dato che è difficile la costruzione di un reattore discoidale) può essere quella di avere una geometria tubolare con fondo chiuso e flusso che defluisce dall'interno verso l'esterno. Tuttavia questa soluzione non è stato possibile attuarla per i seguenti motivi:

- Estrudere, con forme che non siano particelle, ossido di vanadio, tungsteno e titanio è molto arduo e costoso.
- Vi è la presenza di polveri all'interno della centrale. Infatti a secondo di dove è posizionato l'SCR i processi si chiamano High dust, Low Dust, Tail end. High Dust prima dell'unità di trattamento polveri, Low Dust e Tail End dopo il desolfatore. Il moto tortuoso delle particelle è anche un filtro, con conseguente ostruzione dei pori. La presenza delle polveri tende ad abradere le pareti, a scapito della durata del catalizzatore.

² Si considera una geometria sferica delle particelle, quindi:

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi \cdot r^2}{\frac{4}{3}\pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{D}$$

SCR configurations for boiler applications



Main advantages of honeycomb monoliths

- ❖ Lower pressure drop due to large open frontal area with parallel channels;
- ❖ Superior attrition resistance and lower tendency to fly ash plugging;
- ❖ High external surface area per unit volume of catalytic reactor.

Vantaggi di un catalizzatore a nido d'ape:

- 1) perdite di carico basse,
- 2) trasferimento di materia elevata
- 3) resistenza a contaminanti (ceneri, particolato), presenti all'interno della corrente gassosa da trattare.

L'altra situazione in cui si usa la **geometria a nido d'ape** è quella usata nelle **marmitte catalitiche**, anche in questo caso si lavora sull'espulsione dei gas. Il rapporto di compressione, a cui è legato il denominatore, è maggiormente influenzato dalla perdita di carico allo scarico (% su volume piccolo). Inoltre, nella marmitta catalitica si hanno a disposizione **bassi tempi di residenza**, perchè il volume è fissato: è molto importante il trasferimento di materia. I canali in tal caso hanno una dimensione di al massimo 1 mm (non di qualche mm come per gli SCR) e la ricerca sta puntando a canali ancora più piccoli. Il particolato prodotto (molto inferiore di quello che arriva da una centrale) da una marmitta catalitica è collegato al problema delle vibrazioni: le particelle eventuali che si avrebbero in un catalizzatore a letto impaccato continuando a picchiarsi tra di loro, si intaserebbero a causa delle eventuali polveri presenti.

Modelling of the SCR reactor

1-D heterogeneous model of the monolith SCR reactor

- gas-solid diffusion
- intraporous diffusion
- chemical reactions
($\text{DeNO}_x + \text{SO}_2 - \text{SO}_3$)

External field (intrachannel):

$$\frac{dC_{\text{NO},b}^*}{dz^*} = -4 \text{Sh}_{\text{NO}} (C_{\text{NO},b}^* - C_{\text{NO}}^*); \text{ at } z^*=0 : C_{\text{NO},b}^* = 1 \quad (2)$$

$$1 - C_{\text{NH}_3,b}^* = 1 - C_{\text{NO},b}^* \quad (3)$$

Gas-solid mass transfer coefficient:

$$\text{Sh}_{\text{NO}} = 2.977 + 8.827 (1000 z^*)^{-0.545} \exp(-48.2 z^*) \quad (4)$$

Internal field (intraporous):

$$\text{Sh}_{\text{NO}} (C_{\text{NO},b}^* - C_{\text{NO}}^*) =$$

$$= \text{Da}_m \left[C_{\text{NO}}^{*2} - Y_0^2 + 2(S_1 - S_2)(C_{\text{NO}}^* - Y_0 - S_2 \ln \frac{C_{\text{NO}}^* + S_2}{Y_0 + S_2}) \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{with } S_1 = \frac{D_{e,\text{NH}_3}}{D_{e,\text{NO}}} C_{\text{NH}_3}^* - C_{\text{NO}}^*; \quad S_2 = S_1 - \frac{D_{e,\text{NH}_3}}{D_{e,\text{NO}}} \frac{1}{K_{\text{NH}_3}^*}$$

$$\text{and } Y_0 = 0 \quad \text{if } S_1 \geq 0; \quad Y_0 = -S_1 \quad \text{if } S_1 < 0.$$

$$\text{Da}_m = (k_c D_{e,\text{NO}})^{1/2} d/D_{\text{NO}}, \text{ modified Damkohler number}$$

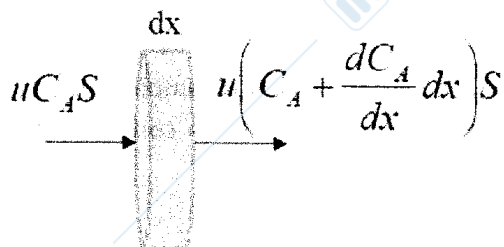
$$\text{Sh}_{\text{NO}} = k_{\text{mt},\text{NO}} d/D_{\text{NO}}, \text{ Sherwood number for NO}$$

$$z^* = z D_{\text{NO}} / (u_{\text{av}} d^2), \text{ dimensionless axial coordinate}$$

L'elemento caratterizzante il monolite è una regolarità periodica della struttura. Cioè, anche per come vengono fabbricati, tutti i canali sono uguali tra di loro geometricamente. Il processo, inoltre, spinge ad operarli tutti nel modo più simile possibile, idealmente operano tutti in condizioni identiche tra di loro (questa è in realtà un'ipotesi piuttosto critica rispetto al funzionamento di un SCR in centrale, perché c'è il grosso problema di come l'ammoniaca si distribuisca rispetto agli NOx). Le pareti dei canali sono impermeabili (ciò che entra in un canale si trasforma all'interno dello stesso). Quindi se operano tutti allo stesso modo e sono tutti geometricamente identici, possiamo trattare il singolo canale come insieme. Moltiplicando poi per il numero dei canali (con dimensioni dai 3 ai 7 mm, quindi più di un milione di canali in un SCR che rende idea della forte semplificazione fatta nel considerare stesso comportamento e stesse dimensioni), si ottiene il comportamento dell'SCR. (DISEGNO)

Il catalizzatore potrà essere spalmato solo sulla "pellicina esterna" (per SCR) oppure (come si fa per le marmitte catalitiche) tutte le pareti sono fatte della fase attiva (molto più costoso dato il contenuto di palladio, platino e rodio).

Nel corso della sua vita, il catalizzatore vedrà abradere le proprie pareti a causa delle polveri contenute nella corrente. Tuttavia se queste sono sufficientemente spesse, si assottiglieranno senza compromettere il funzionamento dell'SCR. Questo può essere approssimabile ad un PFR (Plug Flow Reactor). Scriviamo quindi un bilancio per una sezione generica interna al reattore, posizionata ad una certa coordinata assiale x e che abbia uno spessore dx . Il bilancio rispetto a questo volumetto infinitesimo deve essere scritto tenendo conto di una complicazione rispetto al caso tradizionale visto in corsi precedenti (in riferimento al reagente i -esimo):



$$0 = -u \cdot \frac{dC}{dx} dV + \nu \cdot r \cdot dV$$

Ipotizzando una cinetica del primo ordine e con coefficiente stechiometrico $\nu = -1$ (reagente NO, come riportato nelle formule della slide).

$$u \cdot \frac{dC}{dx} = -kC \quad (\text{cinetica del 1° ordine})$$

Con u =velocità di flusso [m/s], c =concentrazione, $dV = S \cdot dx$ = volume infinitesimo ed r =velocità di reazione. All'interno del volume gassoso (di cui si effettua il bilancio a seguire) la reazione non avviene, perché essa avviene solamente sulla superficie del solido di cui sono costituite le pareti. Quindi, se effettuiamo un bilancio riferito alla fase gassosa, il termine che sottrarrà del reagente (facendo sì che la derivata non sia nulla) è un termine di trasferimento di materia e non un termine di reazione, legato al fatto che si ha un coefficiente di trasferimento materiale (o coefficiente limite di scambio) (k_m) legato al numero di Sherwood (Sh) moltiplicato per una variazione di concentrazione:

$$Sh = \frac{k_m \cdot d}{D} \quad \rightarrow \quad k_m = \frac{Sh \cdot D}{d}$$

Dove D =coefficiente di diffusione molecolare, d =diametro caratteristico di passaggio.

Distinguiamo innanzitutto tra concentrazione in fase gas (C_b) e concentrazione all'interfaccia gas-parete (C_w) (distinzione necessaria ad avere un flusso di materia). Dopodiché bisogna tenere presente che il gas fluisce attraverso la sezione trasversale, mentre il flusso di materia fluisce attraverso la sezione perimetrale del canale. Quindi ci sarà di mezzo un rapporto tra perimetro e sezione, che definisce un rapporto geometrico che vale $4/d$ (rapporto caratteristico della geometria considerata).

$$u \frac{dC_b}{dx} = -\frac{4}{d} k_m \cdot (C_b - C_w) = -\frac{4 \cdot Sh \cdot D}{d^2} \cdot (C_b - C_w) \quad (*)$$

In presenza di regime laminare, si ricorda che:

$$Sh \approx 3 \quad (\text{per geometria quadrata})$$

Ciò funge da moltiplicatore del diametro caratteristico d , infatti, se il numero di Sherwood è costante, più piccolo è il diametro, più grande sarà il coefficiente limite di scambio k_m . Quindi abbiamo un effetto quadratico del diametro sul trasferimento di materia.

Il problema è che l'equazione scritta non è sufficiente, in quanto il bilancio presenta due incognite: C_b e C_w . Il problema non è chiuso ed è necessaria allora un'ulteriore equazione. Oltretutto non è presente nemmeno la velocità di reazione. Allora si scrive l'equazione di continuità, supponendo sempre una cinetica del primo ordine:

$$k_m \cdot (C_b - C_w) = k_c \cdot C_w \cdot \delta_w \cdot \eta \quad (**)$$

Dove k_c =coefficiente cinetico (di Arrhenius), δ_w =spessore della parete, η =fattore di efficienza.

Poiché il catalizzatore lavora con effetto volumetrico, se la parete è sottile, il rapporto volume/superficie è approssimabile allo spessore della parete δ_w . Inoltre, sofisticando ulteriormente la formula, si considera il fattore di efficienza η rappresentante la frazione dello spessore δ_w effettivamente utilizzato, perché può esserci un problema di penetrazione dei reagenti all'interno dello spessore della parete (tale valore può anche essere piccolo per un SCR). Poiché quindi si ha un'equazione differenziale, è necessaria una condizione al contorno:

$$C_b = C_0 \quad \text{per } x = 0$$

Proviamo a scrivere il problema in una formulazione simile a quella vista per il caso semplificato del PFR, ovvero con un'unica equazione in cui compare un'unica concentrazione, calcolando la concentrazione di parete C_w in funzione di C_b da (***) e sostituirli in (*). Quindi, dalla (***) si ottiene:

$$C_w = \frac{C_b \cdot k_m}{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c} \quad (***)$$

Sostituendo in (*):

$$u \cdot \frac{dC_b}{dx} = -\frac{4}{d} k_m \cdot C_b \left(1 - \frac{k_m}{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c} \right)$$

Dove:

$$\left(1 - \frac{k_m}{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c} \right) = \text{costante} = K_{ov}$$

È possibile definire questa costante poiché non compare la variabile C_b , ovvero questo gruppo non dipende dalla coordinata x . Può quindi essere indicato con K_{ov} (K overall).

Riscrivendo la definizione riportata si ottiene:

$$K_{ov} = k_m \cdot \left(\frac{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c - k_m}{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c} \right) = \frac{k_m \cdot \eta \cdot \delta_w \cdot k_c}{k_m + \eta \cdot \delta_w \cdot k_c}$$

Il cui reciproco sarà:

$$\frac{1}{K_{ov}} = \frac{1}{k_m} + \frac{1}{\eta \cdot \delta_w \cdot k_c}$$

Ovvero pari alla somma dei reciproci dei due fenomeni controllanti, cioè lo scambio di materia e l'avanzamento chimico-cinetico. Questo discorso può essere compreso anche sulla base di un'analogia elettrica, in cui si hanno due resistenze in serie (avendo considerato le k come delle conduttanze).

Si ottiene così esattamente un'equazione di tipo plug-flow (PFR) come quella di partenza, in cui la costante K_{ov} è una combinazione del fenomeno fisico e di quello chimico:

$$u \cdot \frac{dC_b}{dx} = -\frac{4}{d} \cdot C_b \cdot K_{ov} \quad (\#)$$

Si possono fare considerazioni nel caso in cui una delle due resistenze sia dominante rispetto all'altra.

CASO $k_m \gg \eta \cdot \delta_w \cdot k_c$

In questo caso si avrà che:

$$K_{ov} = \eta \cdot \delta_w \cdot k_c$$

Questa condizione viene detta **regime chimico**, dato che la resistenza chimica è quella controllante.

CASO $k_m \ll \eta \cdot \delta_w \cdot k_c$

In questo caso:

$$K_{ov} = k_m$$

Questo viene detto **regime diffusivo**. Chi discrimina l'insorgere di un regime piuttosto che un altro è in una certa misura il *diametro* d , da cui dipende k_m (da Sherwood), ma più ancora la *temperatura*. Consideriamo quindi un diagramma $\ln(k)$ in funzione di $1/T$, ricordando che:

$$k_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right)$$

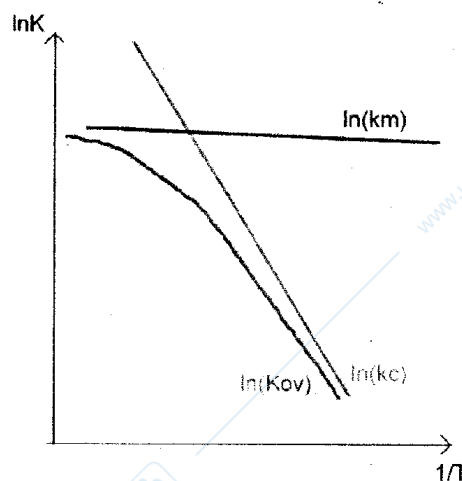
Tale formulazione è indice del fatto che l'andamento sarà fortemente pendente, con un coefficiente angolare elevato che vale $-E_{att}/R$, ove $E_{att} \approx 10$ kcal/mol, mentre $R=1,986$ cal/molK. Per quanto riguarda k_m , invece, dato che $Sh \approx 3$, si ottiene:

$$k_m \approx \frac{3D}{d}$$

Dove la dipendenza dalla temperatura discende dalla dipendenza del coefficiente di diffusione dalla temperatura:

$$D \propto T^{1.5} \div T^{1.75} \quad \text{per fase gas}$$

Quindi la pendenza di k_m sarà molto inferiore (quasi piatto) rispetto a k_c . Si avrà quindi un andamento per la K_{ov} pari a quello riportato in figura:



Quindi, a basse temperature $K_{ov} \rightarrow k_c$, mentre ad alte temperature $K_{ov} \rightarrow k_m$. Ciò ricorda lo "stadio lento catalitico" visto in Fondamenti di Processi Chimici (dove si scomponeva la reazione globale in più stadi). Tutti gli stadi avevano la stessa velocità tranne uno che era "lento". Nel caso di SCR succede più o meno la stessa cosa. Considerando i due casi limite analizzati:

CASO $k_m \gg \eta \cdot \delta_w \cdot k_c$

Dalla (***) si ottiene:

$$C_w = C_b$$

Ciò significa che la diffusione e la reazione avvengono alla stessa velocità (ciò avviene *sempre* in quanto processo in serie stazionario). Tuttavia, la diffusione sarebbe molto veloce, allora avrà bisogno di una differenza di concentrazione minima (praticamente nulla) per compensare la velocità della reazione chimica. L'elemento di regolazione è quindi la concentrazione all'interfaccia C_w . Se la diffusione fosse molto veloce rispetto alla reazione chimica, chi la rallenta è la concentrazione all'interfaccia, portandosi a valori prossimi a quella di bulk C_b .

CASO $k_m \ll \eta \cdot \delta_w \cdot k_c$

In questo caso:

$$C_w = 0$$

È la diffusione che vorrebbe essere lenta rispetto alla reazione chimica. Allora il sistema reagisce massimizzando il gradiente a disposizione della diffusione, mandando C_w a 0, rallentando il più possibile la reazione chimica.

Quindi nei due casi, i termini di reazione e di diffusione si modificano per rispettare i vincoli di uguaglianza.

Performance of the SCR catalyst

NO_x reduction

presence of both internal and external diffusion limitations

$$k_{\text{NO}_x} = -AV \ln(1 - x_{\text{NO}_x}) \quad 1/k_{\text{NO}_x} = 1/k_c + 1/k_g$$

$AV = u d/4 L$ d : channel diameter; L channel length; u : average gas velocity

$AV = N / (GSA V)$ N : total molar flow [Nm^3/h]; V volume [m^3];

GSA : geometric surface area per unit volume [m^{-1}]

$k_c = \eta k_{\text{SCR}}$ η = catalyst internal efficiency (0.1-0.2)

k_{SCR} = intrinsic kinetic constant of the reaction

k_g = inter-phase gas-solid mass transfer coefficient

Apparent activation energy: *5 kcal/mol*

Intrinsic activation energy: *20 kcal/mol*

SO₂ oxidation: Chemical regime

Intrinsic and apparent activation energy: *15 - 20 kcal/mol*

Applichiamo la trattazione vista ai processi SCR. Avevamo visto la possibilità di definire due valori di energia di attivazione. In laboratorio, ricorrendo a particelle molto più piccole e a temperature più basse, si ottiene $E_{\text{att}} \approx 20 \text{ kcal/mol}$ (*energia di attivazione intrinseca, o reale*). Si può integrare l'equazione differenziale vista in precedenza (#) tra 0 e L (lunghezza del canale):

$$\ln \frac{C_L}{C_0} = \ln(1 - \chi) = -\frac{4K_{ov}}{d \cdot u}$$

Dove χ =conversione. Misurando in laboratorio la concentrazione in uscita C_L e quindi la conversione χ , si può stimare K_{ov} essendo noti tutti gli altri termini. Diagrammandolo in funzione di $1/T$ si può così stimare graficamente l'*energia di attivazione apparente* (5 kcal/mol), che notiamo essere inferiore a quella intrinseca. Ciò indica che la K_{ov} è dominata in modo preponderante da k_m . Quindi se l'effetto della temperatura è forte ci troviamo in regime chimico, mentre se è debole in regime diffusivo.

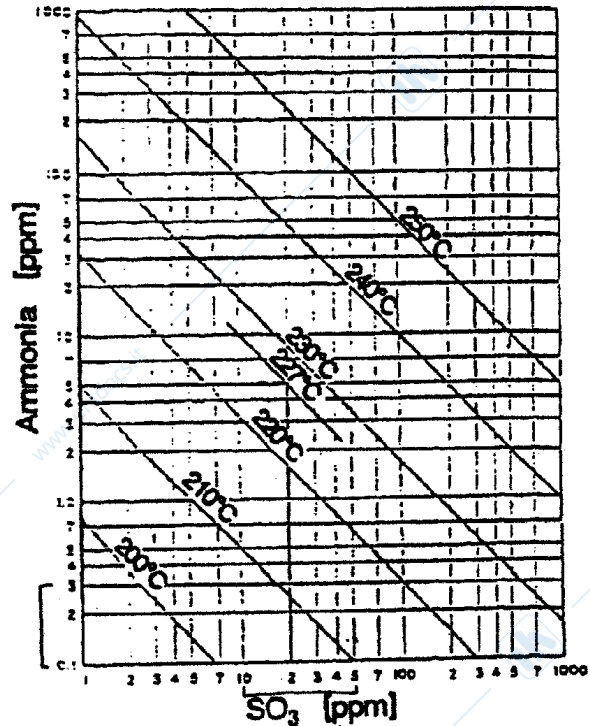
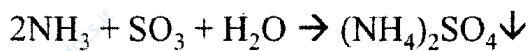
Analizzando l'ossidazione dall' SO_2 a SO_3 , si trovano valori identici (o quantomeno molto simili) delle 2 energie di attivazione. Poiché, infatti, l'obbiettivo è di avere una **reazione molto lenta** (ovvero conversioni molto basse) per passare da SO_2 a SO_3 , si devono avere valori simili poiché deve essere **$k_m \gg k_c$** . La conversione di NO deve essere viceversa molto alta. Infatti il k_m per SO_2 e NH_3 è lo stesso.

Perché si parla di coefficiente di diffusione dell' NH_3 e non dell' NO ?

Perché NH_3 è il *reagente limitante*. L' SCR ha una conversione dell'80%, limite perché si opera in difetto di NH_3 . Si alimenta in difetto (non in rapporto stechiometrico unitario), tipicamente 0.85/0.9 perché l' NH_3 è costosa ed è un inquinante nocivo (anche più nocivo dell' NO), ma soprattutto per la formazione del solfato di ammonio.

Deposition temperature of ammonium sulphate

$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ conversion and NH_3 slip are reciprocally limited since they are responsible for deposition of ammonium sulphate according to the exothermic reaction



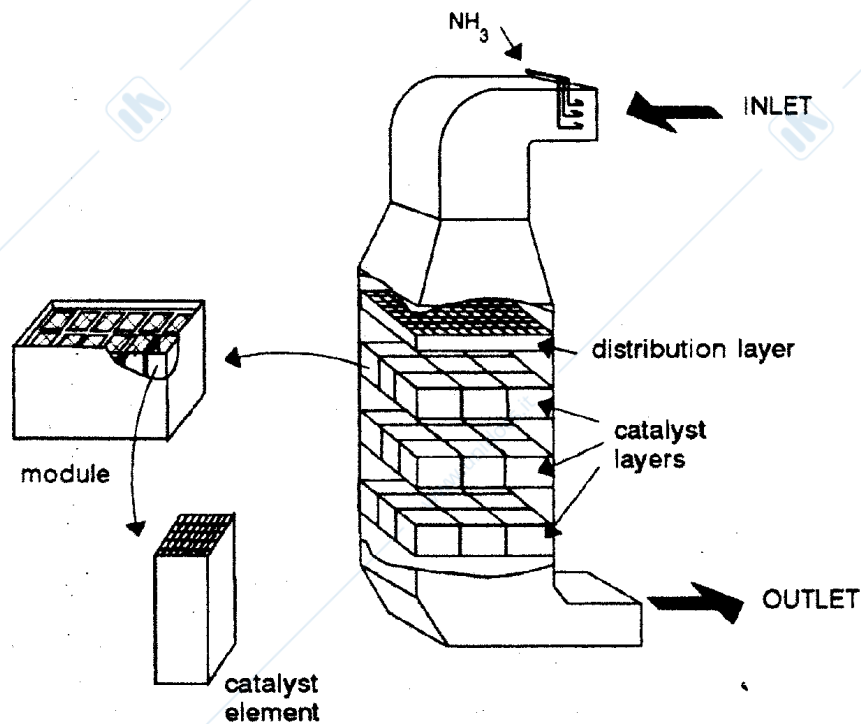
Per limitare questa reazione, indesiderata:

- 1) basse quantità di SO_3 ;
- 2) si può agire sulla temperatura, sfavorendo la precipitazione (ovvero la desublimazione) tramite un aumento di temperatura. Il problema è che le temperature sono difficilmente controllabili come unico fattore;
- 3) basse quantità di NH_3 (in difetto rispetto all' NO), soprattutto in uscita dal catalizzatore dove è aumentata la concentrazione di SO_3 .

Perché si tiene un margine ampio rispetto alla stechiometria per quanto riguarda l' NH_3 rispetto all' NO ?

La risposta è esplicitamente fisica, non chimica.

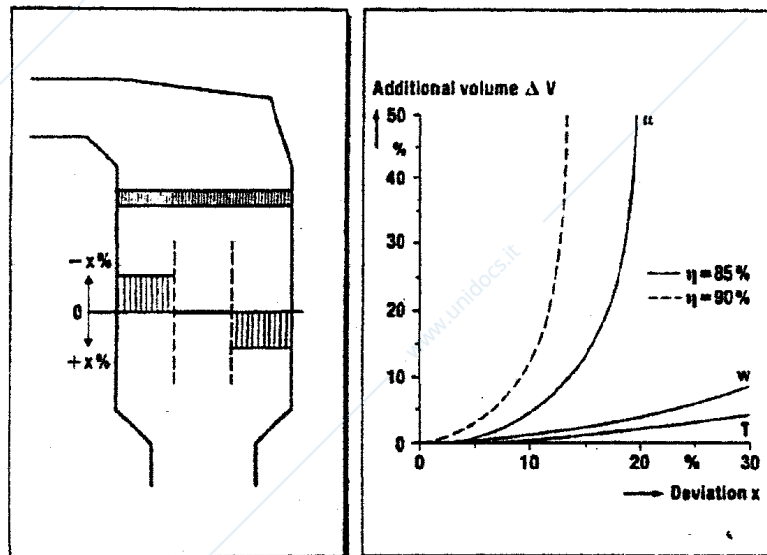
Configuration of the SCR reactor



Il reattore è fatto da una molteplicità di moduli a nido d'ape di 15cmx15cm, disposti su un fronte di 10*10*10 m (i 10 m di altezza si sviluppano perché si hanno diversi strati per completare la conversione). La sezione di ingresso (e quindi il diametro) deve essere molto grande perché si hanno elevate portate. Il problema è che ciascun canale è un'entità isolata: bisogna garantire che all'ingresso di ciascun canale il rapporto NH_3/NO sia quello previsto. Se allora decidessi di usare $\text{NH}_3/\text{NO}=0,98$, il dato di prestazione del processo SO_3 è la conversione dell' NH_3 , che deve essere circa pari al 100%. Il problema è il mescolamento dell' NH_3 (non la conversione, che è fattibile). Bisogna garantire quindi l'uniformità della distribuzione, che sarebbe fluidodinamicamente favorito da un letto impaccato. Qui la miscelazione si garantisce in minima parte grazie alle distanze infrastato. In sintesi, il rapporto stechiometrico è governato dalla qualità del sistema di premiscelazione.

Effect of non uniform NH_3 distribution

Additional catalyst volume required to compensate for non uniform distribution

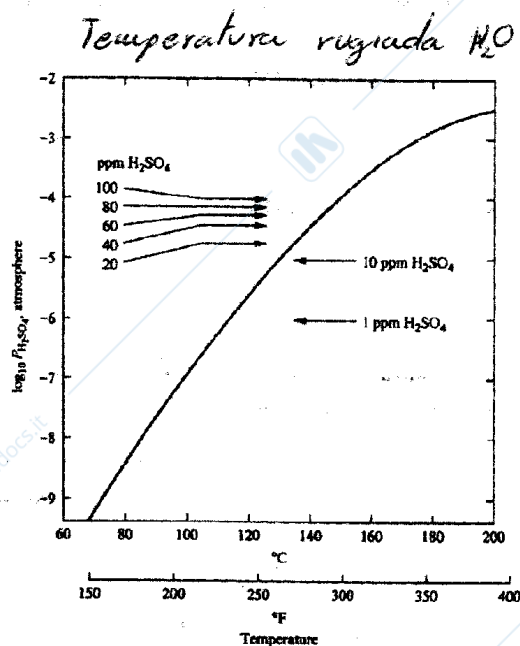


$\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}$; h : conversione NO

Since some non uniformity cannot be avoided the process must be operated with defect of NH_3 ($\alpha < 1$), accordingly NO_x conversion is limited by stoichiometry (complete NH_3 conversion)

Simulazione con un ipotesi: un terzo dei canali lavora al rapporto stechiometrico teorico, gli altri uno in eccesso e l'altro in difetto. Sul diagramma affiancato, in ordinata il volume addizionale di catalizzatore necessario per garantire una certa specifica, in funzione della deviazione percentuale della distribuzione ipotizzata. Le curve hanno un'andamento asintotico. Infatti, se il rapporto di alimentazione NH_3/NO fosse 0.9 (cioè 90% rispetto allo stechiometrico) e la deviazione è superiore al 10%, c'è un terzo dei canali che lavora con più NH_3 rispetto allo stechiometrico, indipendentemente dal volume di catalizzatore, buttando fuori quantità di ammoniaca: serve un rapporto stechiometrico abbastanza basso per cautelarsi da questo fatto. Le prestazioni di un SCR sono quindi legate ad un limite fisico che è quello di miscelare l' NH_3 con la corrente dei fumi, che impone un massimo di 0.85.

Abbattimento emissioni di SOx



Si tratta della tipologia di emissioni da più tempo controllata.

In passato il problema più critico era la formazione di condense acide corrosive. Tali condense precipitano a temperature decisamente superiori a quella di rugiada di H₂O a causa della presenza di SO₃ anche in tracce in fase gas.

L'anidride solforica costituisce tipicamente circa il 2.5-5% del contenuto totale di SOx. Tuttavia alcuni fattori (es. azione catalitica del Vanadio contenuto nelle ceneri) possono causare un significativo incremento del tenore di SO₃.

Oggi tuttavia i vincoli più severi, che riguardano gli SOx in blocco, sono di natura ambientale.

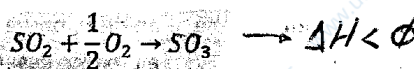
In passato una larga quota delle emissioni di SOx proveniva dai processi di raffinazione dei metalli a partire da minerali contenenti S. Oggi l'85% delle emissioni di SOx è associato ai processi di combustione.

Introduzione

Storicamente, l'anidride solforica era un prodotto indesiderato nei fumi di una centrale, ancora prima che subentrasse una maggiore sensibilità ambientale. Questo problema storico era legato al problema delle condense acide: SO₃ presenta una fortissima affinità chimica con l'acqua, con la quale forma l'acido solforico (H₂SO₄). Questo prodotto ha un'elevata punta di ebollizione, molto più alta dell'acqua. Questa proprietà ha un impatto importante sugli impianti di combustione, in particolare sulla sezione di scarico dei fumi della centrale, perché impone un limite inferiore della temperatura al camino.

Se andiamo ad effettuare un calcolo di temperatura di rugiada nei fumi, considerando la presenza di sola acqua e supponendo una concentrazione 10%, si trova che essa vale 50°C alla pressione atmosferica. In realtà la prima gocciolina di rugiada nei fumi si può formare a una temperatura decisamente più alta rispetto alla temperatura di rugiada calcolata, perché nei fumi oltre all'acqua ci sono gli ossidi di zolfo ed in particolare SO₃. Se consideriamo questi fattori si scopre che la temperatura di rugiada cresce drasticamente, si veda il grafico presente. Nel grafico la temperatura non è calcolata con la legge di Raoult ma con un'equazione termodinamica che tiene conto della non idealità della miscela liquida acqua-acido solforico: bisogna tenere conto dei coefficienti di attività per la forte interazione tra acqua ed SO₃. Basta una bassissima concentrazione di SO₃ nei fumi per abbassare di molto la temperatura di rugiada. La prima goccia che si forma di acqua contiene molto acido solforico, molto corrosivo. I prodotti di zolfo derivano dall'ossidazione dello zolfo presente nel combustibile, che se non è solido è possibile parzialmente purificare. Quando si può si cerca di minimizzare il contenuto di zolfo nel combustibile, come si fa per il gas naturale e per i vari combustibili liquidi.

Anche l'SO₂ ha un effetto sulla temperatura di condensazione nei fumi, ma molto meno importante. C'è da mantenere lo zolfo ad SO₂ ed evitare l'ossidazione ad SO₃. La reazione di trasformazione degli ossidi di zolfo è:



Reazione da evitare

Reazione fortemente esotermica, sfavorita alle alte temperature. Nei fumi alle alte temperature il composto prevalente è SO₂ rispetto all'SO₃. La prima soluzione è cercare di rimuovere l'SO₂ prima che la temperatura dei fumi scenda e consenta la formazione di SO₃. Un'altra via percorribile è tenere la temperatura dei fumi sopra un valore limite, penalizzando però in questo modo l'efficienza energetica complessiva. Un altro problema è legato al fatto che gli ossidi di zolfo immessi in atmosfera hanno un impatto ambientale molto forte. L'emissione degli Sox in atmosfera provoca la formazione di piogge acide, con conseguenze ambientali negative. Le centrali sono responsabili dell'85% degli Sox emessi in atmosfera.

FGD – Flue Gas Desulphurization

Esistono diversi metodi che si distinguono in funzione della modalità di contattamento tra i gas di combustione e la fase che assorbe gli SO_x:

Processi a umido in cui la fase assorbente è un liquido (acqua) in largo eccesso contenente in parte disciolto ed in parte in sospensione un materiale in grado di trattenere selettivamente gli SO_x;

Processi a semi-secco nei quali lo stesso materiale assorbente è sospeso in una quantità di liquido appena sufficiente a favorire un primo assorbimento di SO₂ ed evapora rapidamente in contatto con i gas di combustione. Vengono usualmente realizzati in sistemi tipo spray-dryer che garantiscono elevate efficienze ma sono di difficile controllo

Processi a secco in cui il materiale assorbente è alimentato direttamente come solido, di solito direttamente in caldaia. Non presenta grossi problemi di smaltimento del prodotto solido ma richiede grandi quantità di materiale assorbente per ottenere una buona efficienza di purificazione di SO_x

Il materiale assorbente più utilizzato è il carbonato di calcio (CaCO₃ – limestone). Si impiegano anche, soprattutto in vecchie installazioni, calce (CaO – lime) e, in misura minore, carbonato e bicarbonato di sodio (costo elevato). Sono quasi tutti carbonati e bicarbonati alcalini in grado di reagire con gli SO_x per formare solfiti e solfati liberando CO₂ (gli ossidi di zolfo sono acidi più forti dell'anidride carbonica).

La calce si ottiene per decomposizione termica del carbonato di calcio



e si usava in passato per sfruttare la maggiore reattività di CaO. Attualmente grazie all'affinamento della tecnologia si preferisce utilizzare direttamente CaCO₃ in processi ad umido.

Vi sono anche alcune installazioni che utilizzano acqua di mare sfruttandone la naturale alcalinità.

Per le sorgenti mobili (veicoli) non c'è verso di rimuovere gli Sox dopo la combustione, l'unica soluzione possibile è utilizzare combustibili liquidi trattati, rimuovendo gli ossidi di zolfo a monte della combustione. Nelle centrali che utilizzano combustibili solidi (carbone), l'opzione di pulire il combustibile non è applicabile e si devono ricercare soluzioni che consentano di rimuovere lo zolfo a posteriori della combustione. Vi sono varie soluzioni, tutte fanno parte dei processi denominati FGD (Flue Gas Desulphurization).

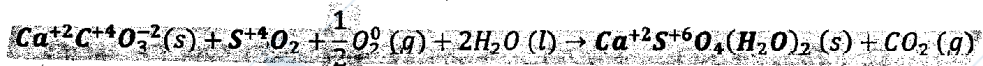
Quasi tutti i processi sviluppati si basano sull'utilizzo di sostanze che assorbono gli Sox in modo selettivo. Queste sostanze possono essere solidi, dei solidi umidificati, dei solidi disciolti in un solvente (acqua). A seconda dello stato fisico dell'adsorbente (del mezzo che assorbe), si individuano processi a secco, a semi-secco, a umido. In questo caso il solido viene sospeso in acqua, che è utilizzata come liquido assorbente. Nella maggior parte dei casi si utilizzano processi a umido. Tra questi processi noi esamineremo nel dettaglio il processo calcare-gesso ad umido.

In tutti i casi, i processi sono di tipo chimico non fisico. L'obiettivo è ottenere concentrazioni di Sox molto basse e per soddisfarlo si deve lavorare in quella regione dove sono tipicamente favoriti i processi chimici, ovvero processi che rimangono selettivi anche in presenza di bassissime pressioni parziali del contaminante che si desidera togliere dalla fase gassosa. I contaminanti sono gas acidi (perché le anidridi, provenendo dagli acidi corrispondenti per sottrazione di una molecola d'acqua, mantengono proprietà acide) e devono essere trattati con adsorbenti alcalini.

Problema: con i solfati che si formano dagli Sox non si riesce a fare la rigenerazione con ripompaggio dei fluidi. Il processo rigenerativo era scelto per un motivo strettamente economico: il refluo se non più utilizzabile fa aumentare i costi. Si può non attuare la rigenerazione se si utilizza un solvente come l'acqua che è molto economico. Deve però essere soddisfatta un'altra condizione, che riguarda la possibilità di valorizzare il prodotto. In particolare il sale che si forma, che in questo caso non si riesce a rigenerare, deve avere un valore commerciale. Si svolgono quindi due funzioni: riduzione impatto emissivo e produrre qualcosa che si può rivendere.

Soluzione nel processo calcare gesso

Il calcare o carbonato di calcio (CaCO_3) è un sale che si forma comunemente sulle tubazioni dell'acqua perché questa presenta contenuti alcalini. Inoltre il carbonato di calcio è molto abbondante in natura sotto forma di rocce calcaree, questa caratteristica fa sì che questo composto sia economico. Il carbonato di calcio è un ottimo reagente basico che può reagire con l' SO_2 in modo da sottrarlo ai fumi. Si ricorda infatti che se un sale si forma per combinazione di una base forte e di un acido debole, una volta disciolto in acqua il sale dà idrolisi di tipo alcalina: prevale la base forte e la soluzione presenta un pH basico (>7). Poiché l'idrossido di calcio Ca(OH)_2 (il cui sale è il calcare) è una base forte, e l'anidride solforosa è una base debole, pertanto l'idrolisi del sale calcare risulta basica. Questo commento viene inserito per far capire che il carbonato di calcio essendo un adsorbente alcalino (basico) può trattare i contaminati dei gas acidi soddisfacendo così la prima richiesta del problema di ridurre l'impatto emissivo dell' SO_2 . Per soddisfare la seconda richiesta, di ottenere un prodotto di valore commerciale dalla reazione, definiamo la stechiometria della reazione del carbonato di calcio con l' SO_2 introducendo un vincolo sul prodotto che vogliamo ottenere, il gesso ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$).



il
GESSO (un valore economico)

Bilancio degli stati di ossidazione: Ca +2; O -2 (a parte ossigeno molecolare che ha ossidazione nulla); C +4; lo zolfo passa da +4 a +6. Il ruolo dell'ossigeno, non è quello di chiudere il bilancio atomico, ma è quello di ossidare l' SO_2 a solfato. Processo chimico complicato: sale che dà idrolisi basica, che reagisce con un acido, in presenza di acqua, che è il mezzo in cui avviene la reazione, simultaneamente ossidandosi per dare luogo ad un sale in cui l'acido più forte ha spostato l'acido più debole (l' H_2SO_4 ha spostato H_2CO_3) e l' H_2CO_3 tende a decomporre nella sua anidride la CO_2 .

Rapporti di reazione

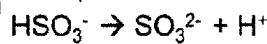
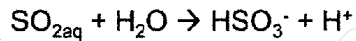
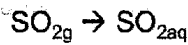
Il processo aumenta il contenuto di CO_2 nei fumi. Il punto è che essendo la concentrazione di SO_2 intorno ai 600ppm, ed essendo la concentrazione di CO_2 prima di questo processo intorno alle 100'000ppm, il contributo di CO_2 emesso è dato da $\frac{600}{100'000}$ ovvero meno dell'1 per mille. L'impatto negativo che la CO_2 svolge è del tutto influente.

Le economie si basano sull'efficienza di abbattimento, sul basso costo del solvente e sulla possibilità della vendita del gesso, che per essere venduto deve soddisfare certi criteri di purezza, non particolarmente spinti ma neanche trascurabili.

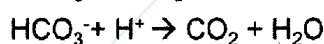
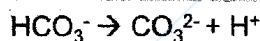
I reagenti ed i prodotti si trovano in stati fisici diversi, il che complica ulteriormente il problema.

FGD – processo ad umido calcare gesso - chimismo

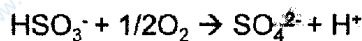
Absorbimento SO₂



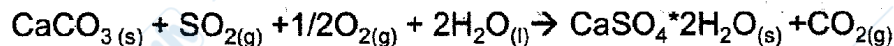
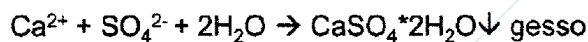
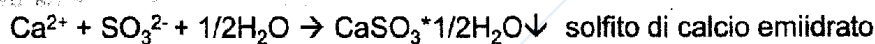
Dissoluzione CaCO₃



Ossidazione del solfito a solfato



Precipitazioni



Come avviene realmente il processo

Se il processo fosse a secco la stechiometria della reazione rappresenterebbe ciò che accade realmente. Il problema è che la reazione a secco è difficile. I processi ad umido invece, sebbene più complessi funzionano meglio. Il processo avviene secondo una sequenza di numerosi passaggi ma con stadi rapidi e semplici: questo è quello che rende il processo globale più efficiente in mezzo acquoso.

Il processo di rimozione dell'SO₂ si compone di due fasi fondamentali: **assorbimento della SO₂** e **dissoluzione del carbonato di calcio**. Il primo stadio è un classico stadio di assorbimento. Questo processo avviene mescolando la corrente gassosa contenente SO₂ con dell'acqua pura. Il processo ad equilibrio raggiunto si ferma, il quantitativo di SO₂ che si può assorbire in acqua è modesto. Ciò che può favorire un ulteriore assorbimento è la trasformazione dell'SO₂ in HSO₃⁻ (ione bisolfito). Il processo comporta l'acidificazione dell'acqua. A sua volta, questo ione può acidificare ulteriormente la soluzione trasformandosi in ione solfito. Il processo si ferma, non perché si arriva a saturazione di SO₂, ma perché l'acidificazione della soluzione porta ad un certo punto le reazioni a fermarsi. Per sbloccare questo meccanismo, si può trovare qualcosa che consumi i protoni. Il composto basico che viene aggiunto all'acqua ha questa finalità. Infatti per rimuovere il calcare si può usare l'aceto. Il calcare si scioglie in presenza di acidi secondo le reazioni rappresentate. In particolare si forma lo ione carbonato (con pH basso), oppure acido carbonico (con pH alto). La prima è la reazione più importante, perché consuma il protone prodotto dalla 1.2 (nella zona di assorbimento), così da far tendere tale reazione verso destra. **Acidificazione + deacidificazione: il ciclo funziona bene fino ad esaurimento dell'SO₂**. (in particolare fino al 95/98%). È necessario comunque l'acido per sciogliere il calcare, l'acqua da sola non è sufficiente.

Il processo umido calcare gesso presenta delle similitudini con la purificazione per assorbimento chimico.

La principale differenza risiede nella assenza di uno stadio di rigenerazione che impone l'impiego di un adsorbente a basso costo (calcare) e la formazione di un prodotto innocuo dal punto di vista ambientale e, possibilmente, di un certo valore commerciale.

Un'altra importante differenza risiede nel chimismo, più complesso di quello dei tradizionali processi di assorbimento chimico. Oltre allo stadio di assorbimento svolgono infatti un ruolo essenziale la dissoluzione dell'assorbente, che avviene con liberazione di CO₂, le reazioni di ossidazione da solfito a solfato, essenziali per il controllo della purezza del prodotto finale, e la precipitazione di prodotti solidi.

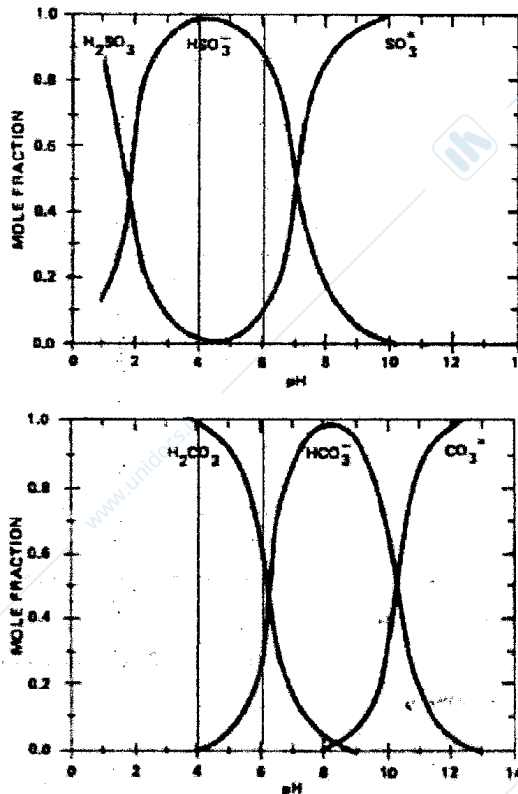
Processo di consumo di protoni (acidificazione)

Effetto pH

Il pH svolge un ruolo fondamentale in tutte le fasi del processo. Un pH leggermente acido favorisce la reazione di dissoluzione del carbonato di calcio. Determina la distribuzione delle specie ioniche (carbonati e solfati) in soluzione (vedi Figura), favorisce l'ossidazione del solfito (o bisolfito) in solfato e determina le modalità di precipitazione del prodotto finale.

Il pH deve essere quindi accuratamente controllato intervenendo sulla concentrazione dei cloruri (se è eccessiva occorre effettuare un pre scrubbing) e/o introducendo opportuni additivi (acidi organici, es. acido formico).

Valori tipici del pH vanno da 4 a 6 a seconda del tipo di processo (da 5 a 6 in quelli più diffusi).



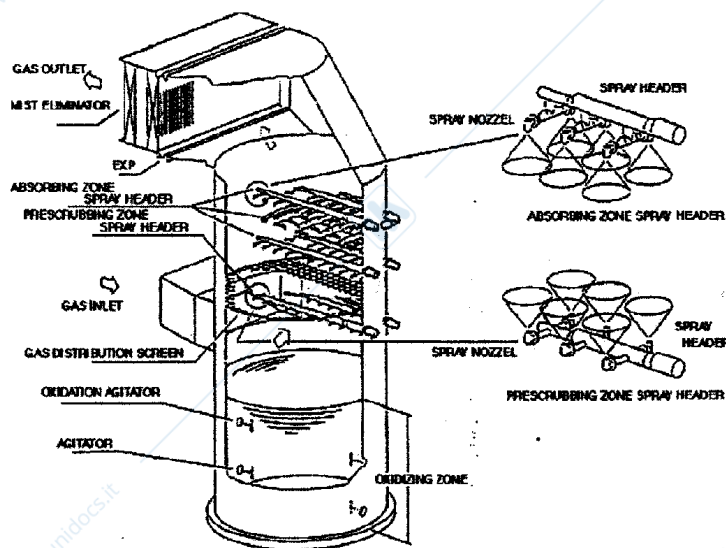
La variabile da tenere sotto controllo è il pH. Esistono due valori di acidità (e quindi due valori di pH) per sciogliere l' SO_2 e per sciogliere il calcare. Il pH deve essere basico per sciogliere l' SO_2 , mentre deve essere acido per sciogliere il calcare. Esiste però una finestra di pH in cui avvengono entrambi i processi.

La finestra dà il valore del pH medio a cui devo mantenere il sistema per fare in modo che entrambi i processi funzionino egregiamente. Dal punto di vista chimico tutta la complessità si riconduce al controllo del valore del pH. Il pH entro certi limiti si mantiene naturalmente autorregolato. Occorre però prevedere delle attività di intervento per far fronte ad attività che possono perturbare l'equilibrio. Quando si usa carbone ad esempio, i fumi contengono un certo quantitativo di acido cloridrico, acido molto forte che tende ad alterare significativamente il pH. Se aumenta il tenore di acido cloridrico si deve intervenire effettuando un pre-scrubbing. In questo caso i fumi vengono lavati in acqua, per rimuovere l'acido cloridrico.

Per sciogliere $SO_2 \rightarrow pH = \text{basso}$
 Per sciogliere $CaCO_3 \rightarrow pH = \text{alto}$ } Lavoro nella finestra comune di $pH = 5-6$

Se uno combustibili due contengono Cl deve stare attento all' HCl , che altera il pH.
 In tal caso meglio dei processi di lavaggio dei fumi (PRE-SCRUBBING)

FGD – processo ad umido calcare gesso - apparecchiatura



L'apparecchiatura in cui si effettua la purificazione è piuttosto complessa, ma ha oggi raggiunto una notevole maturità tecnologica.

Il contattamento tra i gas combustibili e la fase liquida viene effettuato mediante spruzzatori che iniettano su diversi livelli goccioline di liquido finemente suddivise nella corrente gassosa che risale attraverso l'apparecchiatura. Nel primo tratto (circa 9 m) si deve quasi completare l'assorbimento di SO_2 . Il liquido (in realtà una sospensione contenente un 15% in peso di materiale solido) si raccoglie sul fondo.

Qui avvengono le reazioni di ossidazione favorite dall'insufflaggio di aria e dall'agitazione meccanica effettuata anche per prevenire le incrostazioni del materiale precipitato sulle componenti dell'apparecchiatura. Dal fondo la sospensione viene in parte riciclata agli spruzzatori in testa, allo scopo di alimentare cristalli di gesso che agiscono come centri di nucleazione, ed in parte inviata ad una apparecchiatura dove viene recuperato il gesso.

Una funzione essenziale è svolta dal "demister" dove devono essere abbattute le goccioline di liquido trascinate dalla corrente gassosa che eserciterebbero un'azione corrosiva sul resto dell'impianto. Per effetto del materiale solido contenuto nelle goccioline e del residuo contenuto di ceneri trascinato dai gas di combustione questa parte dell'apparecchiatura è soggetta ad intasamento e viene periodicamente ripulita mediante getti di liquido.

L'efficienza di rimozione di SO_2 è $> 90\%$ (92-98%)

Le reazioni descritte in precedenza presentano reagenti e prodotti in diverse fasi, processo eterogeneo. Ci si deve preoccupare del contattamento del gas/liquido e liquido/solido, dove il liquido è la soluzione acquosa. Bisogna garantire un'elevata superficie di contatto tra le due fasi, riducendo le dimensioni degli aggregati caratteristici di una delle due fasi. Questa cosa nel contattamento gas/liquido ha due possibili soluzioni: la prima è realizzare una dispersione di piccole bollicine di gas in un mezzo liquido (quello che si realizza in una colonna di distillazione a piatti) all'aumentare della superficie di contatto, lo scambio di materia è facilitato; si può anche disperdere il liquido nel gas, tramite dei distributori di liquido costituiti da ugelli con fori molto piccoli che creano una pioggia di liquido.

Funzionano bene entrambi i metodi. La scelta è governata dal rapporto tra le portate massive dei componenti, se ad esempio ho tanto liquido e poco gas la dispersione di liquido nel gas sarà molto difficile da realizzare. Qui i due contributi sono abbastanza ben bilanciati, pertanto le due modalità vengono realizzate entrambe, nella parte alta dell'apparecchiatura.

La figura indica un'apparecchiatura FGD nel suo insieme: torre di 20m per 10m di diametro. La torre è divisa in due parti dal punto di ingresso del gas, una superiore e una inferiore. L'alimentazione avviene ad un'altezza intermedia. Il gas una volta entrato tende a risalire, le reazioni avvengono nella parte alta della colonna, dove dall'alto viene fatta piovere la sospensione contenente le particelle di calcare. Le goccioline quindi adsorbono l' SO_2 presente nel gas. Prima utilizzare questo meccanismo, il gas viene fatto gorgogliare in un piatto forato contenente liquido. La combinazione dei due meccanismi permette di ottenere efficienze di rimozione dell'95-98%. Problema contatto tra solido e liquido. Esiste un'unica possibilità che è quella di disperdere il solido nel liquido, dopo averlo accuratamente polverizzato. Necessità dovuta alla fisica del problema aumentare la superficie di scambio di materia.

A questo punto, si è portato l' SO_2 in soluzione e ha formato il ^{solfito} carbonato di calcio. Manca però una parte, che è quella di formare il gesso. Il gesso è il solfato di calcio idrato. Infatti il ^{solfito} carbonato di calcio non è un composto commercializzabile nell'industria edilizia. Mancano l'ossidazione e la precipitazione.

Ossidazione

L'ossidazione è quella evidenziata in precedenza nella stechiometria generale. In realtà si ossida lo ione bisolfito una volta che questo è portato in soluzione.

È particolarmente importante la zona in cui questa reazione avviene. Si noti che la quantità di ossigeno presente nei fumi, può portare a completamento la reazione di ossidazione. La reazione però avviene nella parte bassa della colonna, dove di ossigeno non ce n'è, perché i fumi entrano a metà della colonna del trattamento FGD e vanno verso la parte alta. Nel fondo precipita la soluzione. Alla base della colonna si deve quindi realizzare un ingresso di aria, con l'opportuno impianto di distribuzione e si deve conteggiare anche una spesa energetica.

La ragione per cui non posso far avvenire la reazione di ossidazione nella parte alta della colonna è cinetica: ho un'asimmetria nei tempi di residenza. Nella parte bassa ho tempi molto più lunghi che in quella alta, perché la fase principale nella parte alta sono i fumi di combustione, mentre in quella bassa è la soluzione. A dispetto dei volumi molto grandi, i fumi risiedono qualche secondo nella parte alta dell'impianto. La chimica non trova il tempo di completare il processo di ossidazione. Nella parte bassa le portate massive sono simili ma c'è il liquido che si è raccolto. Il liquido è 1000 volte più denso dei fumi. Anche con una portata massiva di liquido 10 volte più grande della portata massiva di gas, la portata volumetrica del liquido è 100 più piccola, pertanto il tempo di residenza a parità di volume dell'apparecchiatura aumenta di 100 volte. Si passa da tempi di residenza di qualche secondo a tempi dell'ordine di qualche minuto (anche 20 minuti). L'ossidazione avviene tranquillamente, senza bisogno di particolari aiuti, ma l'unica cosa che richiede è tempo. La diversa scala dei tempi di residenza è quello che mi costringe ad effettuare il processo di ossidazione nella parte bassa della colonna, dove però mi è scomodo farlo per l'assenza di ossigeno.

Precipitazione

Per quanto riguarda la precipitazione c'è un aspetto chimico e uno fisico. Quello **chimico** è rappresentato dalle due reazioni, la prima non fa gesso, anzi ne fa scendere la qualità. Bisogna favorire la seconda reazione, evitando che la concentrazione degli ioni solfiti residui sia superiore a un certo livello. Il gesso formato non è solubile, pertanto esso precipita immediatamente. Il solido prodotto ha caratteristiche dimensionali peculiari. L'aspetto **fisico** della precipitazione è legato al fatto che il solido prodotto deve dare luogo a una sospensione fatta da piccoli cristalli in un liquido che possa essere pompata fuori dall'apparecchiatura stessa (non sulle pareti altrimenti incrostazioni). Il problema reale è opposto alla figura sotto riportata: c'è il rischio che il gesso cristallizzi con cristalli troppo piccoli. Se i cristalli sono troppi piccoli, il problema si manifesta in sede di separazione dei cristalli dalla sospensione, quando devo recuperare il gesso.

La separazione tra il gesso e l'acqua di sospensione può avvenire con diversi metodi, uno di questi consiste nell'**evaporazione**, con costi energetici elevati (85% in peso di acqua, 15% di gesso). Un metodo migliore e utilizzabile è quello di tipo **gravitazionale**: se solido e liquido hanno densità differenti, essi possono essere separati in un decantatore. Si aspetta che la fase più densa, in questo caso il solido, si depositi nel fondo. L'aspetto negativo di questo processo è la lentezza, che con granelli molto fini può essere eccessiva, anche tramite una centrifugazione.

L'ultima proprietà, quella che si sfrutta, è la **differenza dimensionale**. Si sfrutta il fatto che il liquido è un mezzo continuo (l'aggregato è una molecola), mentre il solido è costituito da cristalli. **Operazione di filtrazione** avviene tramite una griglia, che agisce da filtro. Per questo motivo, i cristalli di gesso formati non devono essere troppo piccoli, altrimenti servono filtri a maglie molto strette e bisogna far passare il mezzo fluido attraverso il solido depositato sul filtro. Se questo strato solido è fatto di particelle molto piccole, dopo un po' il fluido fa fatica a passare, le perdite di carico aumentano. Una filtrazione per essere efficace deve essere effettuata a partire da aggregati solidi non troppo piccoli.

Controllo delle condizioni di cristallizzazione



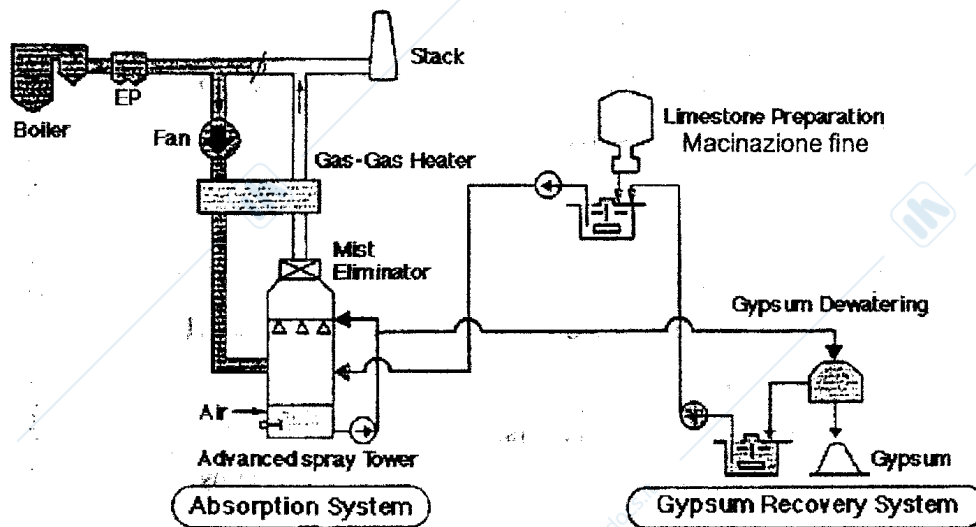
Cristalli giganti di gesso – Grotta di Naica - Messico

Cristallizzazione

In certe condizioni, la formazione del gesso può formare cristalli giganti.

Ci sono 2 fenomeni che controllano il processo di cristallizzazione: **nucleazione e crescita**. Il rapporto tra la velocità di nucleazione e di crescita determina le dimensioni medie dei cristalli che si formano. Se la nucleazione è molto rapida e la crescita è molto lenta sicuramente si avranno tantissimi cristalli molto piccoli; altrimenti il contrario. La velocità di crescita non è facilmente controllabile, la si controlla con la temperatura e con la concentrazione all'interno della soluzione. La nucleazione è invece controllabile con un singolo parametro indipendente ed è quella che pertanto si controlla. Questo parametro è il numero di nuclei di cristallizzazione introdotti dall'esterno. Essi sono introdotti con una corrente di riciclo della sospensione che si raccoglie dal fondo e si introduce in testa alla colonna. Si buttano nel sistema dei cristalli di gesso già formati, il cui numero è tenuto sotto controllo tramite il rapporto di riciclo. Così facendo si governa il numero di centri di nucleazione presenti, controllando il rapporto tra velocità di nucleazione e di crescita che regola la dimensione dei cristalli ottenuti. Il **gypsum dewatering** è l'operazione di filtrazione, in cui si nota un riciclo che fa da mezzo di sospensione del calcare e quindi viene riciclata.

FGD – processo ad umido calcare gesso - impianto



Per evitare la presenza di un eccessivo contenuto di ceneri che ne complicherebbero il funzionamento, l'apparecchiatura di assorbimento è posta sempre a valle di un precipitatore elettrostatico o di un filtro a maniche. Per effetto del contattamento con la sospensione acquosa i gas combusti si raffreddano passando da una temperatura di ingresso di 200°C ad una di uscita di circa 50°C . A questa temperatura possono avvenire fenomeni di condensazione indesiderati anche perché renderebbero visibile il pennacchio di fumo al camino. Prima di venire immessa in atmosfera la corrente gassosa viene quindi riscaldata in uno scambiatore gas-gas. Il prodotto è costituito da gesso puro al 95% (commerciabile) grazie ad un accurato controllo dei tempi di ossidazione (18 minuti).

Posizione della colonna dell'FGD all'interno della centrale

Deve essere chiara la posizione dell'apparecchiatura del FGD. Prima vediamo il Boiler, poi il precipitatore elettrostatico, segue un'unità SCR low dust o high dust (rispettivamente se prime o dopo), eventuale filtro a manica, poi si entra nell'FGD. L'FGD lavora con una sospensione acquosa e pertanto opera al massimo a $50/60^{\circ}\text{C}$, temperature ben al di sotto della temperatura di ebollizione dell'acqua. Il problema dal punto di vista energetico è legato al fatto che siccome i fumi al camino non possono raggiungere queste temperature, bisogna prevedere un sistema di recupero efficiente per riportare i gas alla temperatura minima. Questo è il ruolo del Gas-Gas Heater che una volta era il rigeneratore Ijungstrom, che però presentava (o presenta dove è ancora installato ad oggi) dei problemi col particolato che viene recuperato dalla corrente di FGD, peggiorando leggermente le prestazioni. Usciti dallo scambiatore si va al camino.

Bontà del processo

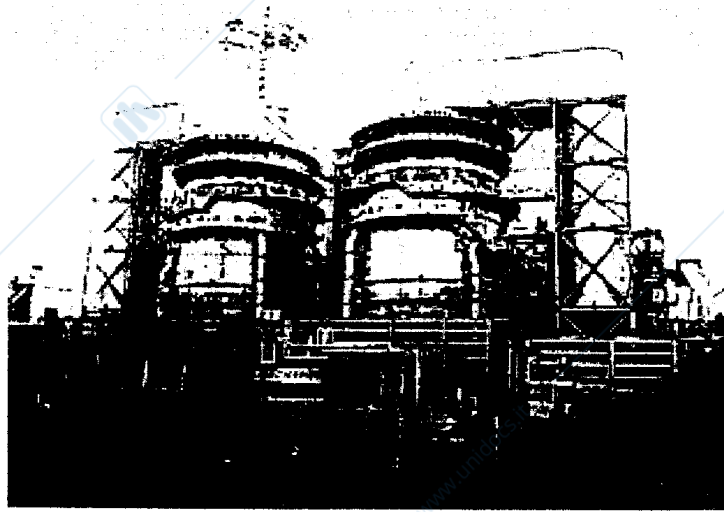
FGD: parametri di processo

Temperatura [°C]	45-60
pH dello slurry	5-6
Rapporto L/G in ingresso [l/Nm ³] *	5 - 13
Perdite di carico [hPa]	20-30
Rapporto Ca/S	1.02-1.1
Affidabilità [% del tempo operativo]	95-99
Tempo di residenza gas [s]	10
Rimozione SO _x [%]	92-98
Consumo Energetico [% potenza elettrica]	1-3
* Fonte: Kohl, Nielsen, 1997	

- Elevata efficienza di abbattimento
- Contenuti consumi energetici
- Minimi consumi di calcare
- Produzione gesso ad elevata purezza
- Elevata affidabilità

pH leggermente acido, rapporto L/G è circa 10, ovvero la portata volumetrica del liquido è 1/100 di quella del gas. 2 kPa di perdite di carico. Rapporto Ca/S (stechiometrico 1), in lieve eccesso di calcare. L'eccesso di calcare è lieve perchè è uno spreco e si ritrova nel gesso finale, ne peggiora la qualità. Consumo di potenza elettrica pari all'1/3% della potenza della centrale. Si perde circa un pnto di rendimento. L'FGD è stato introdotto subito dopo l'SCR. Il processo è complicato, andava spesso in fermata per guasto. Lo sviluppo principale è stato garantire una affidabilità del 95/99%.

FGD – processo ad umido calcare gesso - impianto



Soprattutto nei vecchi impianti venivano predisposti più assorbitori in parallelo per sopperire ad eventuali malfunzionamenti. L'evoluzione tecnologica ha consentito di migliorare sensibilmente l'affidabilità e di diminuire i costi che sono passati dai 400 \$/kW dei primi anni 70 ai 100-125 \$/kW attuali.

Dagli anni 70 al 2000, riduzione di $\frac{1}{4}$ del costo dell'apparecchiatura.

