



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2343A

ANNO: 2018

A P P U N T I

STUDENTE: Partiti Sofia

**MATERIA: Chimica Industriale - Esercizi - Temi d'Esame -
Teoria - Prof. Pirone**

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

CHIMICA INDUSTRIALE

syngas \Rightarrow miscela di CO e H₂
(synthesis gas)

07/03

composto chimico più prodotto \rightarrow H₂SO₄
secondo elemento utile anche per il raffreddamento: azoto (liquido)
poi O₂ ed etilene

Cinetica chimica

natura e concentrazione
dei reagenti, T, catalizzatori

\hookrightarrow dipendenza della velocità di reazione dai molti fattori

\hookrightarrow ad esempio la combustione del metano è
"irreversibile" termodinamicamente, ma non
si accende perché? Dipende dalla v di reazione
(\rightarrow ci vuole l'accendino infatti)

è necessario un
innesco (CH₄ e O₂
a T ambiente non
avviene \Rightarrow mi servono 1500 K)

legge di Arrhenius
(esponenziale)

Fiamma gialla \Rightarrow sta producendo inquinanti
Fiamma blu \Rightarrow le combustibili brucia bene (NO inquinanti)

\hookrightarrow una volta innescata la fiamma si autosostiene

la scintilla (innesco) è prodotto dal passaggio di corrente
in un isolante

la velocità di reazione non è una scienza esatta \Rightarrow indagine sperimentale

si occupa anche della sequenza dei processi attraverso
cui converto reagenti e prodotti

\hookrightarrow meccanismo di reazione

le reazioni perturbano l'oggetto in analisi (perché al suo interno
la concentrazione dei reagenti cambia)



$$velocità = \frac{C_{A2} - C_{A1}}{t_2 - t_1} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L s}} \right]$$

equazione
cinetica

$$v = k [\text{reagente 1}]^{n_1} [\text{reagente 2}]^{n_2}$$

costante di velocità (o cinetica)

ordine della reazione
complessivo

$$n = n_1 + n_2$$

Vengono utilizzati in raffineria (le benzine sono sempre più raffinate; più è ramificata la molecola migliore è, grazie all'uso di particolari catalizzatori).

Ma il 60% del mercato dei catalizzatori riguarda le emissioni (come ad esempio la marmitta catalitica).

↳ è in grado di abbattere CO, idrocarburi incombusti (propano, etano) e gli NO_x che sono tre inquinanti molto pericolosi

$$\text{NO}_x \rightarrow \text{N}$$

$$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$$

Invece il particolato (le polveri sottili) possono essere bloccate in parte da un filtro: viene spruzzato combustibile a 700° in modo da bruciare il particolato = anche se questo sistema non è molto efficace

Nelle marmitte catalitiche ci sono platino e palladio (metalli nobili che ormai scarseggiano come materie prime).

Ci sono due tipi di catalisi:

- **omogenea** → catalizzatore in soluzione con un reagente (stessa fase)
- **eterogenea** → sono coinvolte più fasi e in particolare il catalizzatore è un solido

Il caso tipico è un catalizzatore solido e i reagenti gassosi: la reazione avviene all'interfaccia.

Catalisi OMOGENEA

Vantaggi

- + tutti i fenomeni di trasporto sono veloci (i reagenti devono collidere col catalizzatore tramite diffusione, conduzione, convezione, ...)
- + il catalizzatore è uniformemente raggiungibile
- + il controllo della temperatura è più semplice perché è distribuita su un'unica fase

Svantaggi

- difficoltà nella separazione del catalizzatore dal prodotto finale (contaminazione) quindi non riesco a recuperare il catalizzatore e ciò comporta dei costi
- spesso il catalizzatore è un acido e si hanno quindi problemi di corrosività
- se la fase è liquida devo restare a temperature basse per evitare l'evaporazione

Catalisi ETEROGENEA

Vantaggi

- + facilità di separazione del catalizzatore
- + non ci sono limiti di temperatura e non sono corrosivi

Svantaggi

- solo la superficie del catalizzatore è disponibile per la catalisi
- la superficie è facilmente avvelenabile perché molto reattiva e instabile (⇒ potrebbero legarsi delle sostanze che impediscono al reagente di interagire col catalizzatore)
- la reazione avviene solo all'interfaccia e se è esotermica sviluppa calore che nel solido si trasferisce solo per conduzione (il calore si accumula in zone dette hotspot provocando aumenti locali di temperatura)
- possibili limitazioni di diffusione in quanto la reazione può avvenire più velocemente del trasporto di reagenti

MODELLI DI ADSORBIMENTO

Funzione matematica che descrive l'isoterma di adsorbimento →

Isoterma di LANGMUIR

Ipotesi

- le specie adsorbite si legano in corrispondenza dei siti attivi
- una molecola interagisce con un unico sito
- la copertura massima è quella del monolayer
- i calori di adsorbimento non dipendono dal grado di riempimento

Questa ipotesi semplificativa è necessaria perché in realtà sito attivo e molecola possono variare proprietà termodinamiche e chimiche durante il processo e questo implica calori di adsorbimenti diversi.

- non ci sono forze attrattive/repulsive tra le molecole adsorbite adiacenti

$$r_{a,A} = \alpha (1 - \theta_A) P_A$$

Velocità di adsorbimento della specie A

Frazione di siti liberi
(θ_A è la frazione di siti occupati dalla molecola A)

pressione parziale della specie A nello stato gas

$$r_{a,A} = K P_A C_S \quad \text{espressione cinetica}$$

↓
concentrazione dei siti liberi

$$r_A = C_A r_T$$

Analogamente per il desorbimento che è proporzionale alla frazione dei siti occupati

$$r_{d,A} = K' C_{A-S} \quad \text{concentrazione dei siti occupati}$$

La concentrazione dei siti attivi totali in un materiale è ben determinabile.

Posso quindi fare un bilancio

$$C_{S_{TOT}} = C_S + C_{A-S} \Rightarrow \theta_A = \frac{C_{A-S}}{C_{S_{TOT}}} = 1 - \frac{C_S}{C_{S_{TOT}}} \Rightarrow \begin{cases} C_{A-S} = \theta_A C_{S_{TOT}} \\ C_S = (1 - \theta_A) C_{S_{TOT}} \end{cases}$$

siti liberi ↓ siti occupati

Posso esprimere le due velocità in funzione di θ_A

velocità di adsorbimento

$$r_{a,A} = K C_{S_{TOT}} (1 - \theta_A) P_A$$

velocità di desorbimento

$$r_{d,A} = K' C_{S_{TOT}} \theta_A$$

velocità netta di adsorbimento

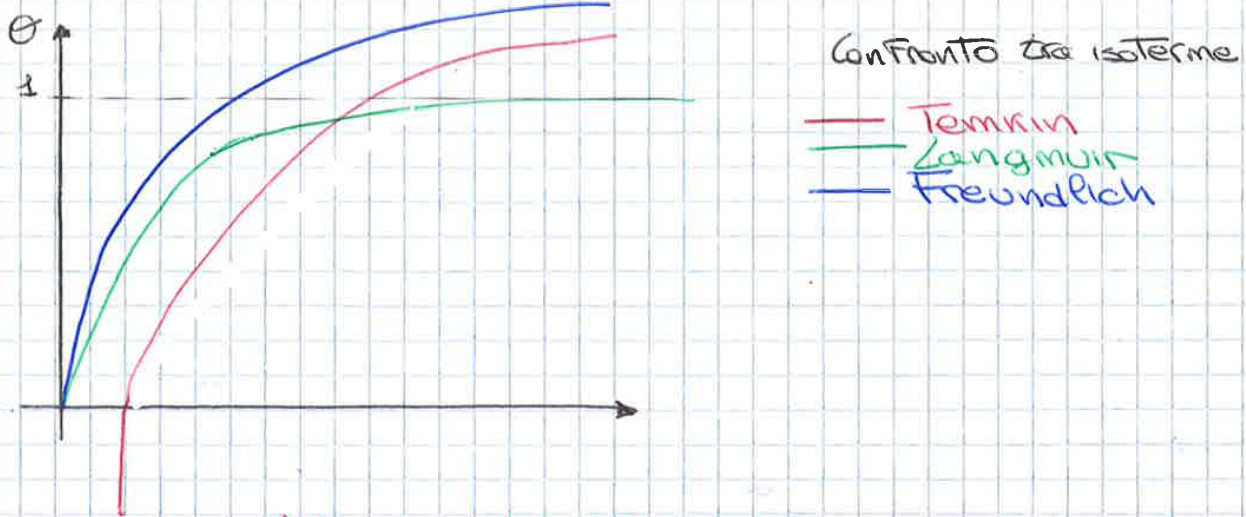
$$r_{ads} = K (1 - \theta_A) P_A - K' \theta_A$$

all'equilibrio $r_{ads} = 0$

$$K (1 - \theta_A) P_A - K' \theta_A = 0 \Rightarrow K_A = \frac{K}{K'} = \frac{\theta_A}{P_A (1 - \theta_A)}$$

$$\Rightarrow \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

A bassi valori di P_A il prodotto $K_A P_A \ll 1$ ci sare' quindi una zona in cui C_{A-S} aumenta linearmente con P_A



Adsorbimento DISSOCIATIVO

Molecola biatomica con due siti attivi, che dà la dissociazione della molecola con conseguente adsorbimento

Utilizza le ipotesi di Langmuir



$C_{S-A} = C_{S-TOT} \theta_A$ concentrazione dei siti occupati

$C_S = C_{S-TOT} (1 - \theta_A)$ concentrazione dei siti liberi

velocità di adsorbimento

$$r_{a,A_2} = k_{a,A_2} C_S^2 P_{A_2}$$

velocità di desorbimento

$$\rightarrow r_{d,A_2} = k_{d,A_2} C_{S-A}^2$$

Adsorbimento COMPETITIVO

Consideriamo un adsorbimento single-side.

In questo caso ci sono due specie che competono per lo stesso sito attivo

$$C_{S-TOT} = C_S + C_{S-A} + C_{S-B}$$

siti liberi
siti occupati da A
siti occupati da B

$$\theta_A = \frac{C_{S-A}}{C_{S-TOT}}$$

$$\theta_B = \frac{C_{S-B}}{C_{S-TOT}}$$

velocità di adsorbimento

$$r_{a,A} = k_{a,A} C_{S-TOT} (1 - \theta_A - \theta_B) P_A$$

$$r_{a,B} = k_{a,B} C_{S-TOT} (1 - \theta_A - \theta_B) P_B$$

velocità di desorbimento

$$r_{d,A} = k_{d,A} C_{S-TOT} \theta_A$$

$$r_{d,B} = k_{d,B} C_{S-TOT} \theta_B$$

Le isoterme seguono

$$\theta_A = \frac{k_A P_A}{1 + k_A P_A + k_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{k_B P_B}{1 + k_A P_A + k_B P_B}$$

CINETICA DELLE REAZIONI CATALIZZATE 14/03

La dimensione dell'apparecchiatura (reattori, singole unità come scambiatori) dipende dalla velocità di reazione, per questo è così importante studiare la cinetica.

↳ ad es. ottimizzare il volume del reattore catalitico per abbassare i costi.

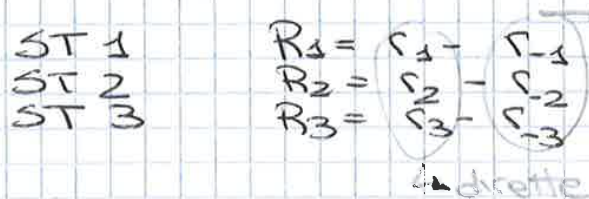
In presenza di catalizzatori la cinetica è la sommatoria concettuale dei fenomeni nominati in precedenza (assorbimento, desorbimento, ...)

Esistono vari modelli di reazioni di catalisi eterogenea (cinetica formali)

Si deve ipotizzare prima di tutto un meccanismo di reazione rispettando il principio "rate limiting step" (= il processo più lento determina la cinetica del processo totale ⇒ è controllante)

algoritmo di Langmuir Hinshelwood:
 • prevede la reversibilità di tutti gli stadi (pseudostazionarietà)

Supponiamo ad esempio una reazione in 3 stadi e chiamiamo R la velocità di reazione



dopo un transitorio $R = R_1 = R_2 = R_3$ (raggiunto lo steady state)

se avessi $R_1 < R_2$ consumerei più prodotti di st. 1 di quelli che ho in reattori ⇒ impossibile

Si assume uno stadio come cineticamente limitante (rate limiting step)



⇒ R_3 è il rate limiting step

Schema di processo

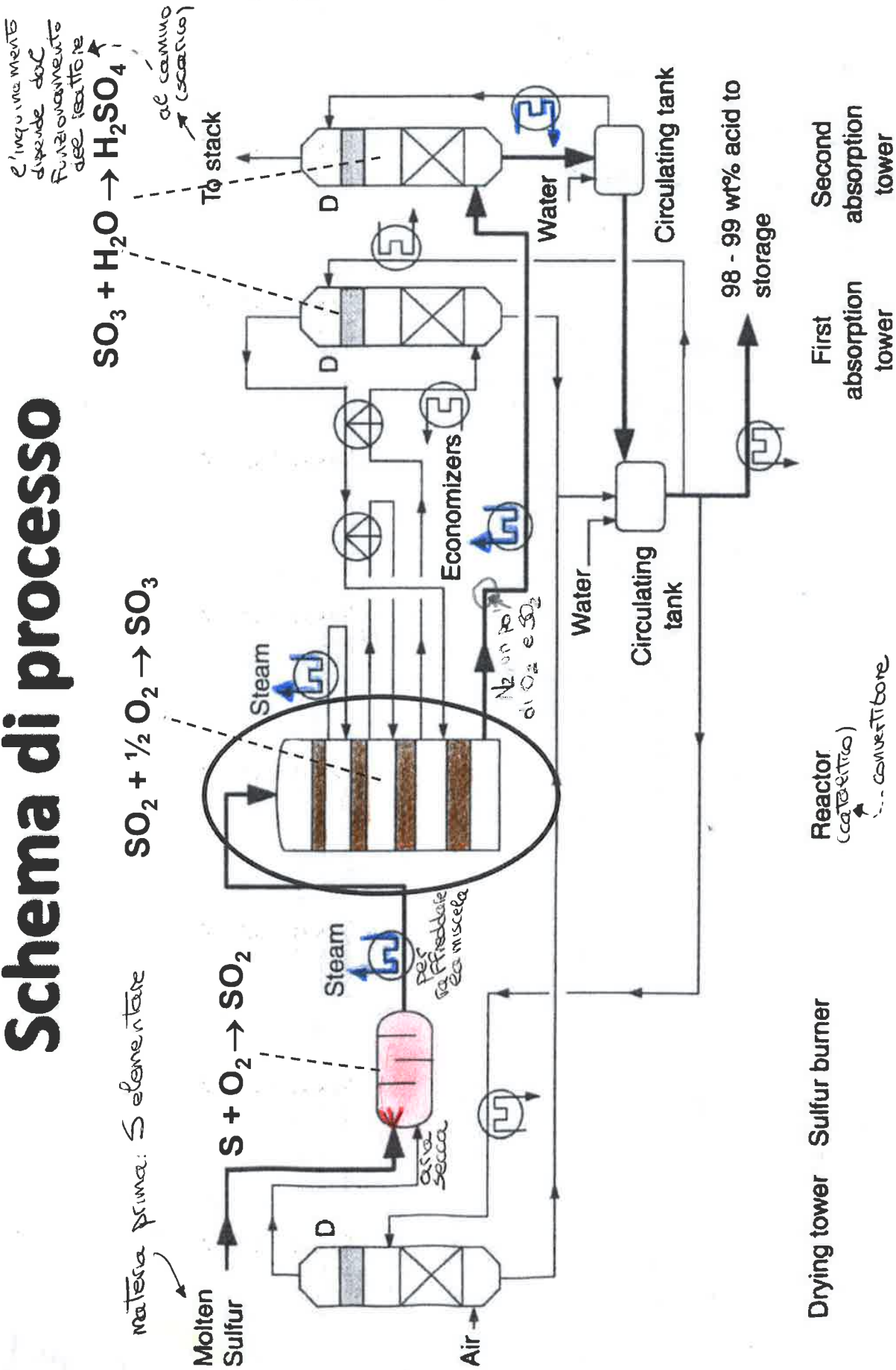


Figure 8.5 Flow scheme of a sulfuric acid plant with two absorption towers. D = demister.

Nel meccanismo di Eley-Rideal ho una molecola adsorbita ed una in fase gas.

ACIDO SOLFORICO

molecola più prodotta al mondo (soprattutto per i fertilizzanti) perché usata non solo in industria chimica (anche nella produzione di gomma, metalle, ... per l'industria dell'automobile) pigmenti, vernici, estrazione di metalle dai minerali, esplosivi, plastiche, fibre, coloranti, composti farmaceutici

per la produzione di acido fosforico

massa molecolare 98,08
melting point 10.4°C
boiling point 279.6°C

liquido incolore e inodore, leggermente più viscoso dell'acqua può essere miscelato in H_2O in ogni rapporto (perché sono fortemente NON ideali) \Rightarrow miscelazione fortemente esotermica

Le soluzioni acquose di acido solforico sono definite dalla percentuale in peso di H_2SO_4

è fortemente igroscopico \Rightarrow tende a diffondersi con l'acqua (l'acido solforico puro viene detto anidro)

\hookrightarrow o monoidrato

concettualmente



se separo l'acqua da H_2SO_4 (voglio quindi concentrarlo) il processo sarà endotermico

oleum \rightarrow miscela di SO_3 in H_2SO_4 (che nasconde la "qualità" di SO_3 di fondersi) con l'acqua se faccio gorgogliare SO_3 in una bottiglia di H_2SO_4 prima SO_3 reagirà con l'acqua e poi quando non ce ne sarà più avrò solo SO_3 e H_2SO_4

La miscela SO_3 in H_2SO_4 può diventare molto ricca di SO_3 ! (H bassa) \rightarrow anche 20/30% in moli

$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,5 wt % di H_2SO_4	biidrato
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71,3 wt % di H_2SO_4	triidrato
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	64,5 wt % di H_2SO_4	tetraidrato
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57,6 wt % di H_2SO_4	
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	47,6 wt % di H_2SO_4	

non c'è variazione del numero di moli nella fase gassosa

Quindi non posso mettere ancora più S poiché comunque l'aria ha il 20,95% di O₂

La reazione è non catalizzata poiché in presenza di solidi e' raro (eccezione: marmitta catalitica)

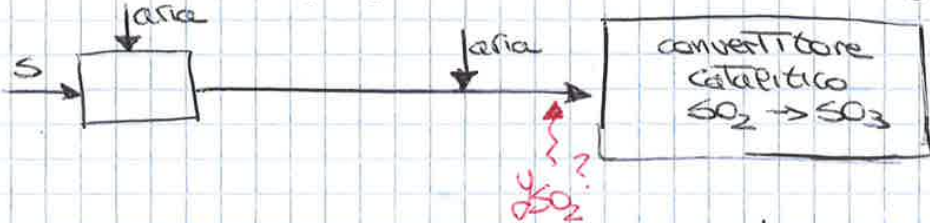
Ma per completare bene la combustione devo usare il combustibile (aria) in eccesso altrimenti potrei bruciare male S (che è costoso)

↳ ottengo meno del 20,95% di SO₂

Non solo, l'O₂ mi serve anche negli stadi successivi poiché



e anche se aggiungo l'aria dopo mi diminuirà il gas



↳ ottengo ancora meno SO₂!

poiché accontentata del convertitore avrò $[O_2] + [SO_2] = cost = 20,95\%$

quindi tanto vale mettere l'eccesso di O₂ (⇒ aria) all'inizio

Non di 50% ma ancora di più visto che anche nella reazione $SO_2 \rightarrow SO_3$ voglio avere più combustibile per ossidare meglio SO₂

si usa il 100% di eccesso (S e O₂ in rapporto 1 a 2)

pretrattamento → si macina lo zolfo e lo si fa fondere (poiché far reagire un liquido e un gas è più facile che un solido e un gas) e lo si spruzza attraverso ugelli

Ma lo zolfo elementare si può aggregare in ≠ modi (S₂, S₆, S₈, ...)

↳ ma solo S₂ è in grado di ossidarsi con aria con cinetica significativa

zolfo → inodore, insapore (è l'H₂S che puzza) ha diverse forme allotropiche

↳ rombico fino a 95,5°C
monoclinica fino a melting point (119,3°C)

fra le 100-150°C lo quasi solo S₈, scaldando riesco a ottenere 16% ≠, ma se li scaldano ottengo una specie di polimero di S°

Calcolo:



cioè con un t abbastanza lungo si verificano

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = -297 \text{ kJ/mol} \\ K_{SO_2} = 10^{30} \end{array} \right.$$

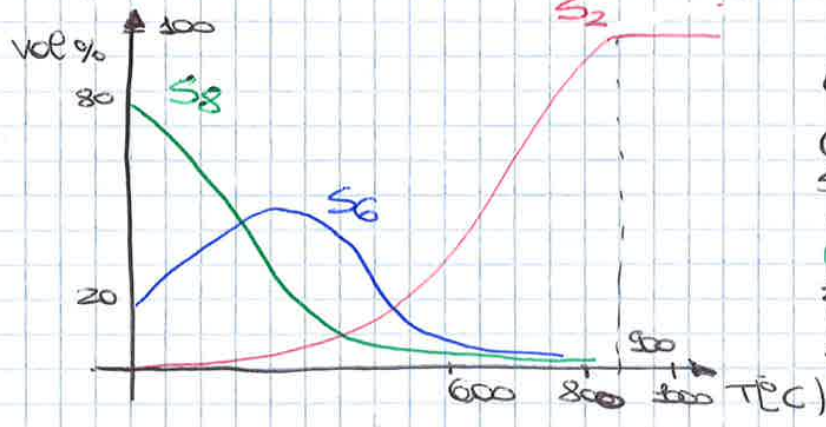
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = -396 \text{ kJ/mol} \\ K_{SO_3} = 10^{35} \end{array} \right.$$

ma questo all'equilibrio! Infatti da questa analisi termodinamica non vedo che SO_2 è favorito

Devo studiare l'equilibrio ristretto di SO_2 con SO_3 , per questo analizzo la reazione (2) del grafico rappresentato

Ma allora perché non provare a farlo avvenire in condizioni non adiabatiche?

perché a T alte ho la S_2 (∴ reattiva con O_2)



non posso tenermi sotto i $600^\circ C$ per avere la formazione di SO_3 e favorire la reazione diretta di (2) altrimenti lo zolfo non sarebbe nella forma S_2 e non reagirebbe con O_2

In sostanza:

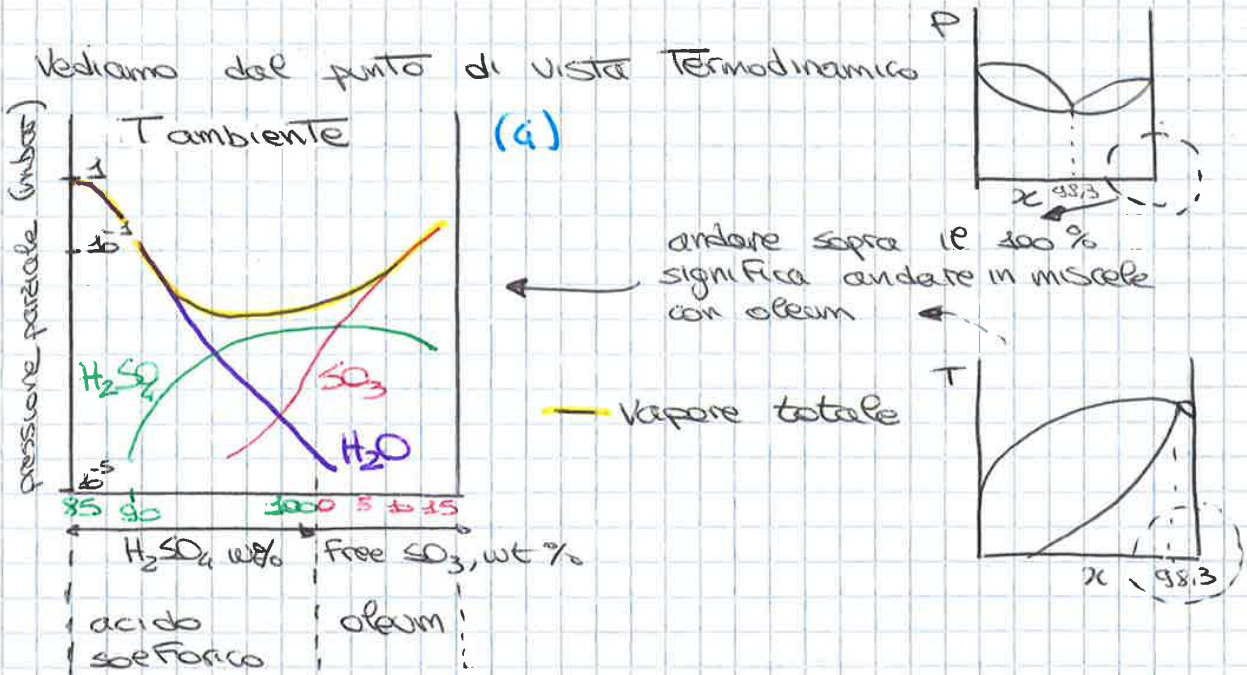
- se mi tengo sotto i $700K$ ho la conversione di SO_2 a SO_3 , ma a queste temperature lo zolfo si trova in forme non reattive con l'ossigeno (⇒ non avrei la combustione)
- se mi tengo sopra gli $800K$ si forma S_2 (che è molto reattivo con O_2), ma favorisco comunque la reazione inversa della (2) e ottengo quindi SO_2 e non SO_3

20/03

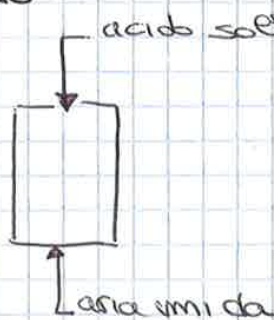
si alimenta zolfo liquido in condizioni di minima viscosità (perché più semplice)

che viene moltiplicato (atomizzato) per aumentare il rapporto area / volume in modo da avere particelle piccole, che evaporano e ottengo quindi zolfo vapore (che è quello che reagisce) ⇒ lo zolfo vapore S_2 reagisce con O_2

Se tenessimo a $600^\circ C$ ⇒ lo zolfo evapora e una parte (3/40%) diventa S_2 che reagisce con O_2 formando SO_2 , ma in questo modo diminuisce la % di S_2 e quindi altre molecole di zolfo S_8, S_6, \dots si convertono in S_2 e così via ⇒ funziona ma più lento ⇒ ottengo il 60% di SO_3 (grafico (1))



Qual'è il significato del grafico? Una soluzione di H₂O e 85% di H₂SO₄ avrà una tensione di vapore molto più basso di 1 atm ⇒ 1 mbar
 La tensione di vapore dell'acqua in presenza del 90% di H₂SO₄ arriva a tensioni di vapore dell'ordine del 10⁻⁶, quella dell'acido solforico e H₂O sarà dell'ordine di 10⁻³



Qual'è la massima quantità d'acqua che posso rimuovere con H₂SO₄?

↳ guardo il minimo della curva

$$P_{H_2O} + P_{H_2SO_4} = 10^{-3} \text{ mbar}$$

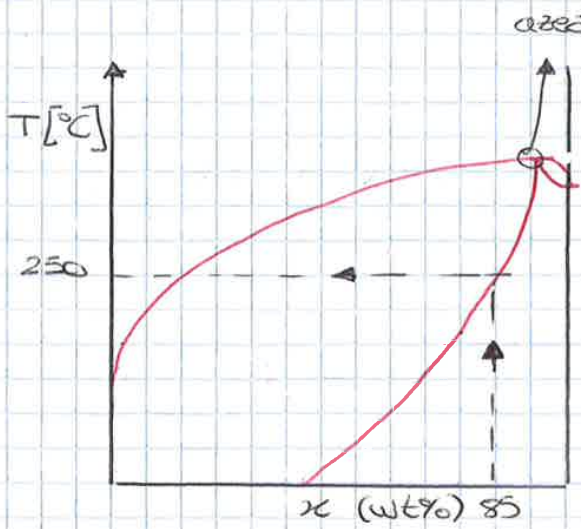
ma sappiamo che a P_{H₂O} a T ambiente è circa 25 mbar

$$y_{H_2O} = \frac{25}{1000} = 2,5\%$$

ma se prendo il minimo ⇒ P = 10⁻³ mbar

$$y_{H_2O+H_2SO_4} = \frac{10^{-3}}{1000} = 10^{-6} = 1 \text{ ppm} \Rightarrow \text{fenomeno delle nebbie acide ridotte}$$

se fresco il condimento (essiccamento) in contraccorrente con acido solforico a tensione di vapore di 10⁻³ mbar posso avere una quantità praticamente nulla di H₂O

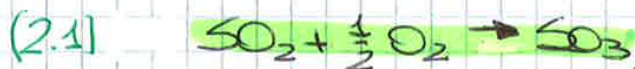


azeotropo abbassante

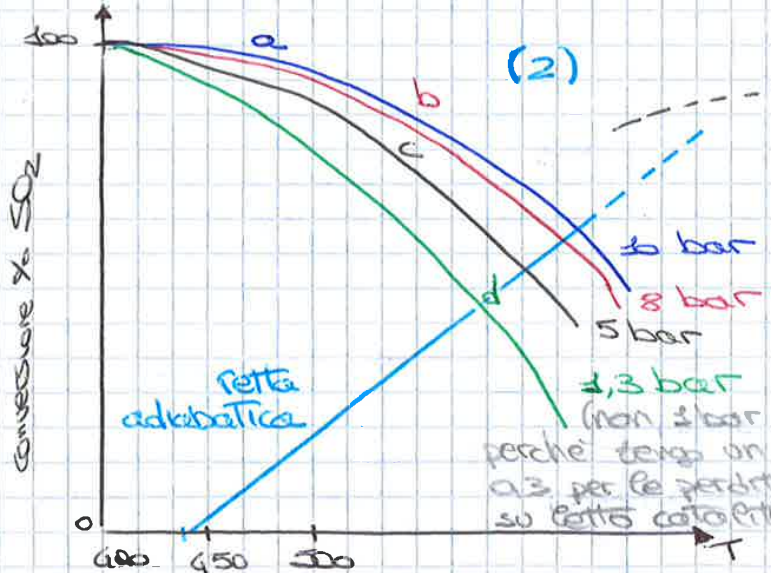
con 85% di H_2SO_4 la miscela bolle a $250^\circ C$

La composizione della bolla è di circa 7% di acido solforico! ho pochissimo acido nella bolla \rightarrow rimane nel liquido

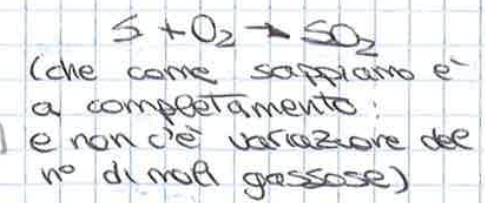
studiamo ora la reazione (2.1) termodinamicamente



$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \sqrt{P_{O_2}}}$$



questo gas arriva in pratica da un'ossidazione dello zolfo data dalla reazione (1)



poniamo che la base di calcolo siano 100 moli \Rightarrow 10 moli saranno di SO_2 e 10,9 O_2

La mole d'aria che all'inizio aveva 20,9 moli di O_2 e 10 moli di N_2

so che la concentrazione di $N_2 + Ar$ è $x = 20,9$

che è proprio la concentrazione di O_2 nell'aria (x)

proprio perché cineticamente altrimenti NON avverrebbe

Quale catalizzatore?

- metalli nobili (Pt)
- pentossido di vanadio (V_2O_5)
- Fe_2O_3

La reazione da omogenea (fase gas) diventa eterogenea (fase gas + fase solida)

In ogni catalizzatore ho una **right-off temperature** (temperatura di soglia)

da $300^\circ C$ per Pt a $500^\circ C$ per Fe_2O_3
costa tanto

ma lo voglio (idealmente) una conversione del 100% (otteno un 99-98%) altrimenti ho dei costi

non buona perché dal grafico (2) vedo che a questa T ho una conversione di 95%

otteniamo 99,7%

escludo il Ferro (perché comunque devo entrare nel reattore con la temperatura minima di $500^\circ C$ per attivarlo, ma poi la temperatura si alzerebbe ancora di più \Rightarrow la conversione in SO_3 diminuisce)

Si sceglie quindi il vanadio \Rightarrow che è una via di mezzo che ha una right-off temperature di circa $400^\circ C$

agisce in forma ionica \Rightarrow perché il vanadio solido non è attivo, va rammolito e reso più o meno liquido

o come il cesio (radioattivo)

$\rightarrow 380^\circ C$

più stabile e diffuso in natura

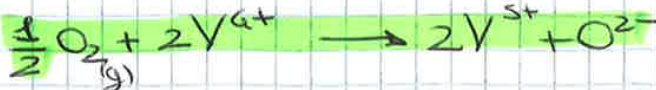
si mettono dei promotori

bassofondenti per far rammolire il vanadio a meno di $400^\circ C$ e ottenere in forma ionica

come il potassio (2 o 3 volte %wt di vanadio)



la ione V^{5+} attiva SO_2



un po' meno stabile (ma comunque stabile)

perché SO_2 non reagisce con O_2 , ma con O^{2-} sì!

con la reazione (4) riottengo il catalizzatore che uso nella (3) \Rightarrow le due reazioni avvengono in parallelo

In fatti sommando (3) e (4) ottengo (2)

perché V^{4+} riesce a reagire con O_2 gassoso (cosa che non riesce a fare SO_2)

Frazioni molari allo scarico y_{SO_2}

$$y_{SO_2} = \frac{10(1-x)}{(100-5x) - (10x)} < 2 \cdot 10^{-4} \text{ (200 ppm)}$$

poiché allo scarico non ho SO_3

$$10 - 10x = 0,02 - 3 \cdot 10^{-3} x$$

$$x = 0,9983... = 99,8\%$$

Devo convertire il 99,8% per rispettare le norme!
 Perché se convertissi solo il 9% (ad esempio)...

	IN	OUT	
SO_2	10	0,1	$y_{SO_2} = \frac{0,1}{85,1} = 0,11\% = 1100 \text{ ppm}$
O_2	33	6	
(N_2 Ar)	79	79	
SO_3		9,9	

Ora che abbiamo stabilito questo target (conversione di SO_2 del 99,8%), come lo realizziamo?

La retta adiabatica del grafico (2) lega la variazione di conversione di SO_2 con la variazione della temperatura in condizioni adiabatiche

Abbiamo quindi scelto di usare il potassio come promotore bassofondente, che fornisce un range di T ramollimento (più K metto più "sovno" il catalizzatore) che varia da 420 a 430°C

Bisogna inoltre considerare che all'ingresso del reattore ho conversione 0, e devo quindi capire come arrivare a 99,8%.



Quindi in realtà otterrei il 70% di conversione in condizioni adiabatiche
 → male!

Posso rendere isotermo il reattore immergendovi vari tubi in un fluido refrigerante per arrivare ai 420°C e il conseguente 99,8% di conversione (cosa che vedremo, comunque, non avviene) ⇒ complesso

ma ne varrebbe la pena? No, vediamo perché

Ma con questo metodo arriviamo a mettere 800 ppm ⇒ No/No bene
 Quanto vale K_p a 400°C ?

$$K_p(400^\circ\text{C}) = \exp \left(- \frac{\Delta G(400^\circ\text{C})}{RT} \right)$$

Sappiamo che $\Delta H(25^\circ\text{C}) = -23,65 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta G(25^\circ\text{C}) = -16,93 \text{ kcal/mol}$
 $\Delta S(25^\circ\text{C}) = -0,0235 \text{ kcal/mol K}$

$$\Delta G(400^\circ\text{C}) = \Delta H(400^\circ\text{C}) - 673 \Delta S(400^\circ\text{C})$$

La procedura per ottenere $\Delta H(400^\circ\text{C})$ è stata vista nel corso di termodinamica, ma siccome da 25 a 400°C il salto è piccolo

$$\Delta H(25^\circ\text{C}) \approx \Delta H(400^\circ\text{C})$$

$$\Delta S(25^\circ\text{C}) \approx \Delta S(400^\circ\text{C})$$

$$\Delta G(400^\circ\text{C}) \approx \dots \approx -8,7 \text{ kcal/mol}$$

poiché a P_{ambiente}

$$K_p(400^\circ\text{C}) \approx \dots \approx 693 = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} = \frac{y_{\text{SO}_3}}{y_{\text{SO}_2} \sqrt{y_{\text{O}_2}}}$$

che conversione avrà?

$$\frac{y_{\text{SO}_3}}{y_{\text{SO}_2} \sqrt{y_{\text{O}_2}}} = \frac{\frac{10x}{100-5x}}{\frac{10(1-x)}{100-5x} \sqrt{\frac{11-5x}{100-5x}}} = 693$$

$$\frac{x}{1-x} = 693 \sqrt{\frac{11-5x}{100-5x}} \Rightarrow \frac{x}{1-x} = 693 \sqrt{\frac{6}{95}} = 176,16$$

poiché x è molto grande $e \approx 1$

$$\Rightarrow x = 0,994 = 99,4\%$$

→ non va bene neanche così perché non rispetto le emissioni!

Il metodo va quindi ulteriormente modificato poiché se tengo la T del reattore a 400°C converto solo il 99,4% e se uso gli stadi interrefrigerati arrivo ad emettere 800 ppm.

27/03

il grafico (4) segue la relazione

$$T = T^\circ + \frac{y^\circ |\Delta x| \Delta H}{\bar{C}_p}$$

considerato costante poiché ΔH e \bar{C}_p variano di poco con la T (e variano tra i reattori nello stesso modo)

$$\Delta T \propto |\Delta x|$$

$$\Delta T = \frac{y^\circ \Delta H}{\bar{C}_p} \Delta x$$

In ogni parte del problema ho la stessa pendenza

nel caso di cui abbiamo parlato (85% negli impianti verdi)

Faccio il Δx più piccolo che posso per avere una portata di acqua vapore più piccola possibile (ricordiamo che S e H_2O sono in rapporto 1:1)

Perché usare un doppio assorbimento? In cosa consiste?

Dopo il 3° stadio catalitico nel reattore preleva una parte di gas e (dopo aver abbassato la temperatura con degli scambiatori, di solito esterni) lo manda in una seconda Torre di assorbimento producendo H_2SO_4 con una percentuale in peso minore e lo riuso, ma (cosa importante) riduce la percentuale di SO_3 nella reazione (3) nel 3° stadio in modo da spostare l'equilibrio della reazione più a destra.

05/04

Vediamo meglio alcune questioni.

Perché nel sulfur burner produciamo SO_2 e non SO_3 ?
Calcoliamo il calore prodotto da



che termodinamicamente sono completamente spostate a destra poiché hanno i K molto maggiori di 1

Dai ΔH di formazione di SO_2 e SO_3 possiamo dire che il ΔG (298K) della reazione ristretta



cosa che avevamo già visto dal grafico

è $< 0 \Rightarrow$ la K sarà molto maggiore di 1, ed è quindi favorita la reazione diretta, MA a 298 K!

Vediamo ora che T avrei se producessi SO_3

	IN	OUT	$S + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow SO_3$
S	1		se si converte completamente lo zero elementare
O_2	2	(0,5)	
N_2	8	8	Dal ΔH sappiamo che ogni mole produce 94,39 kcal
SO_2			
SO_3		$\frac{1}{9,5}$	$\Rightarrow Q = 94,39 \text{ kcal} =$
			$= \Delta T_{ad} (n_{O_2} \bar{C}_{p,O_2} + n_{N_2} \bar{C}_{p,N_2} + n_{SO_3} \bar{C}_{p,SO_3})$

assumendo che i C_p non variano sensibilmente con la temperatura (attrimenti dove fare i vari integrali in dT)

poiché il sulfur burner lavora in condizioni adiabatiche

Imponiamo inoltre che

$$n_{O_2} \bar{C}_{p,O_2} + n_{N_2} \bar{C}_{p,N_2} + n_{SO_3} \bar{C}_{p,SO_3} = n_{TOT} \bar{C}_{p,mix}$$

Supponiamo di stare a 1300°C e vediamo perché non si forma SO_3 con la reazione



$$\Delta G(1300^{\circ}\text{C}) = \Delta H(1300^{\circ}\text{C}) - 1573[\text{K}] \Delta S(1300^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta H_R(298\text{K}) = -94,39 + 70,94 = -23 \text{ kcal/moe}$$

$$\Delta G_R(298\text{K}) = -88,59 + 71,68 = -16,91 \text{ kcal/moe}$$

$$\Delta S_R(298\text{K}) = -21,8 \frac{\text{cal}}{\text{moe}^{\circ}\text{C}}$$

Dovrei quindi calcolare

$$\Delta H(1300^{\circ}\text{C}) = \Delta H(298\text{K}) + (C_{p, \text{SO}_3} - C_{p, \text{SO}_2} - \frac{1}{2} C_{p, \text{O}_2})(1573 - 298)\text{K}$$

ma approssimiamo $\Delta H(298\text{K}) = \Delta H(1573\text{K})$ e così anche per ΔG e ΔS poiché il ΔT influisce solo per il 10%

$$\Delta G(1300^{\circ}\text{C}) = -23,4 + 1573 \cdot 0,0218 = 10,9 \frac{\text{kcal}}{\text{moe}}$$

La reazione è favorita quindi è la reazione inversa (poiché $\Delta G(1300^{\circ}\text{C}) > 0$)

$$K(1300^{\circ}\text{C}) = \exp\left(-\frac{10900 \frac{\text{cal}}{\text{moe}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{Kmoe}} \cdot 1573\text{K}}\right) = 0,03$$

$$\frac{y_{\text{SO}_3}}{y_{\text{SO}_2} \sqrt{y_{\text{O}_2}}} = 0,03 < 1 \Rightarrow \text{si forma preferenzialmente } \text{SO}_2 \text{ (con tracce di } \text{SO}_3)$$

Usiamo quindi il ΔT_{ad} calcolato supponendo che si forma SO_2 ($t = 900^{\circ}\text{C}$) a cui sommo la T dei reagenti raggiungendo i 1000°C

$$\Delta G(1000^{\circ}\text{C}) = -23,4 + 1273 \cdot 0,0218 = 4,3514 \frac{\text{kcal}}{\text{moe}}$$

$$K(1000^{\circ}\text{C}) = \exp\left(-\frac{4351 \cdot \frac{\text{cal}}{\text{moe}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{Kmoe}} \cdot 1273\text{K}}\right) = 0,179$$

anche qui ottengo SO_2 , ma essendoci tracce di SO_3 non posso avere acqua altrimenti si svilupperebbe nebbie acide (ecco perché uso ebria secca), infatti

$$\frac{y_{\text{SO}_3}}{y_{\text{SO}_2}} = 0,179 \sqrt{\frac{y_{\text{O}_2}}{10\%}} = 0,057 = 6\%$$

Impianto di produzione di H₂SO₄: 'single absorption'

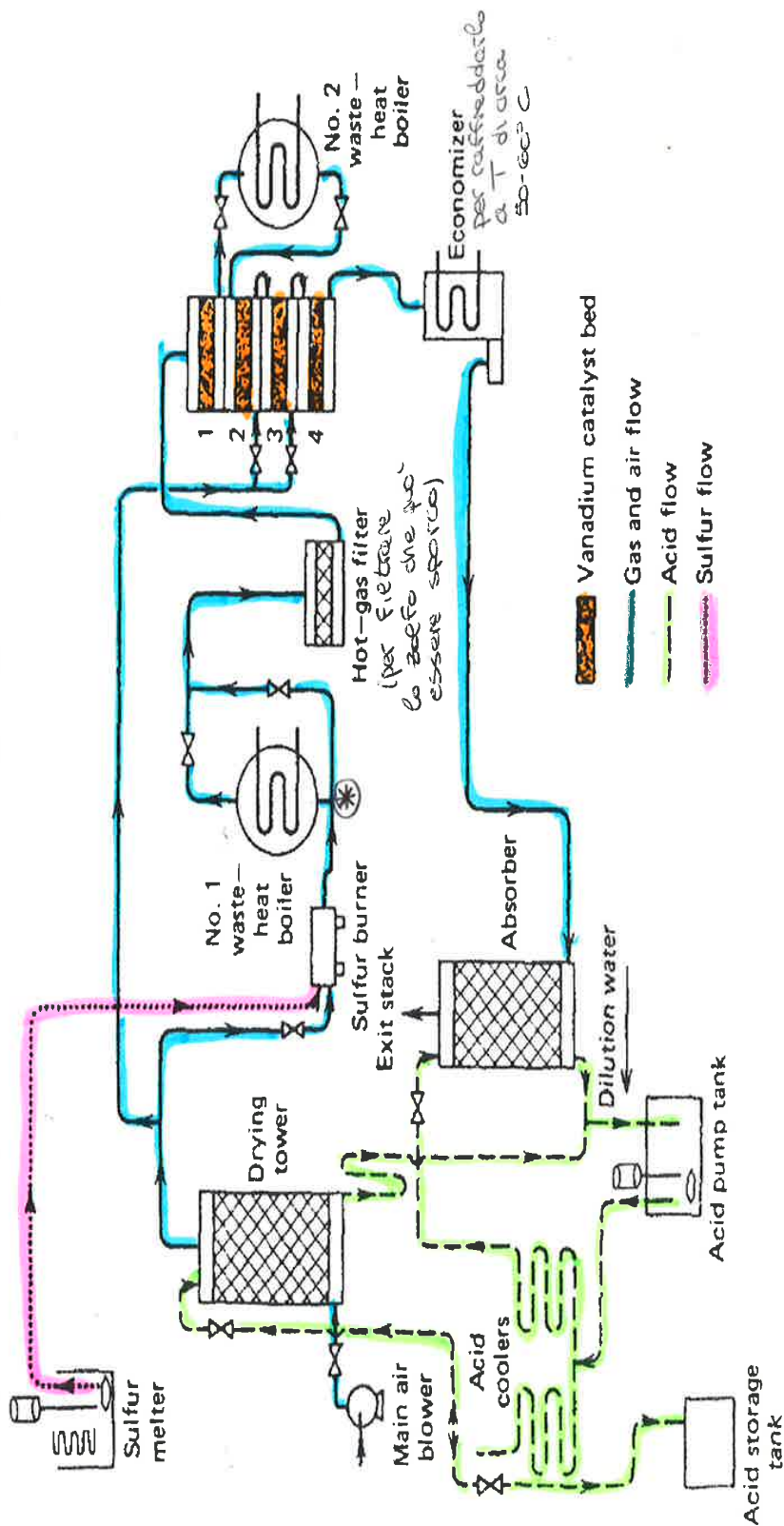
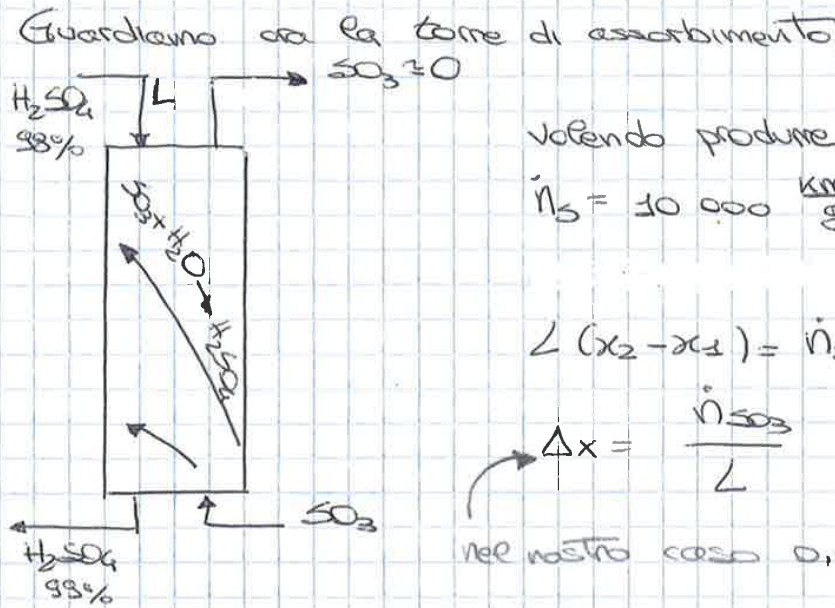


Figure 23. Typical flow sheet for air-dilution sulfur-burning acid plant. The following table of optimum catalyst temperatures at the inlet and exit of each pass is considered normal for ca 9% SO₂ gas when the plant and catalyst are operating efficiently at rated load. If greater or smaller temperature differential occur, it indicates that the plant or catalyst may not be functioning properly.

Converter pass	1	2	3	4
inlet, °C	415-425	440-450	435-440	425-430
outlet, °C	600	500	450	430-435
ΔT, °C	175-185	50-60	10-15	5



Volendo produrre 1000 t/gg di H_2SO_4

$$\dot{n}_S = 10\,000 \frac{\text{kmol}}{\text{gg}} = 416 \frac{\text{t}}{\text{gg}} = \dot{n}_{SO_3}$$

$$\Delta(x_2 - x_1) = \dot{n}_{SO_3} = \text{cost}$$

con Δ sufficientem. grande, Δx sarà piccolo

$$\Delta x = \frac{\dot{n}_{SO_3}}{L}$$

nel nostro caso 0,02-0,03 di conseguenza si sceglie poco

Da notare è che nelle drying tower e nella torre di assorbimento entra lo stesso acido (stessa concentrazione) che tra parentesi è anche quello che viene staccato per la vendita

Dopo la torre di assorbimento inserisco un flusso di acqua di processo (S e H_2O in rapporto 1:1, a meno della piccola quantità di acqua presente nell'aria secca.

Vediamo ora che emissioni abbiamo con questo tipo di impianto andando a vedere le concentrazioni di SO_2 nel reattore

↳ letto della discarica dell'impianto

	1° stadio (IN)	4° stadio
SO_2	9	$9(1-x)$
N_2	79	79
O_2	$21-9=12$	$12-0,5x$
SO_3		$9x$
TOT	100	$100-0,5x$

Dalla tabella vediamo che all'uscita del 4° stadio ho circa una temperatura di $430^\circ C$ e calcoliamo il K



$$\Delta G(430^\circ C) = -23,4 + 703 \cdot 0,0218 = -8,07 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$K(430^\circ C) = \exp\left(+ \frac{8074 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{3,387 \frac{\text{cal}}{\text{kmol}} \cdot 703 K}\right) = 323,8 \approx 325$$

Quindi la reazione favorita è ancora la formazione di SO_2

Cambia quindi la tabella

	IN	1-2° stadio	...	4° stadio
SO ₂	9	9(1-x)		9(1-x)
N ₂	79	79		79 + 25 · 0,8
O ₂	12	12 - 6,5x		17,25 - 6,5x
SO ₃		9x		9x
TOT	100	100 - 6,5x		12,5 - 6,5x

Ricalcolando la x

$$\sqrt{\frac{17,25 - 6,5}{12,5 - 6,5}} \cdot 325 = \frac{x}{1-x} = 106 \Rightarrow x = 99,1\%$$

	4° stadio	
SO ₂	0,089	$\Rightarrow y_{SO_2} = \frac{0,089}{311,884} = 750 \text{ ppm}$
N ₂	99	
O ₂	12,8	
SO ₃	8,919	
TOT	120,8	

che considero 0 perché verranno poi assorbiti nella drying tower e io voglio calcolare le emissioni

Con la torre di assorbimento riduco quindi anche le emissioni, anche se non raggiunge la BAT di 200 ppm

b/c

Impianti di nuova generazione

L'assorbimento di SO₃ avviene in 2 tori ≠ Vedremo perché anche in questo tipo di impianto, la SO₂ usata dal sulfur burner non viene raffreddata tutta a 60°C, ma una parte a meno di 60°C e una parte rimane a 100°C (la miscelazione porta il tutto a circa 60°C)

Nell'impianto si produce anche vapore da acqua liquida a circa una atmosfera e 25°C. La produzione di vapore è fortemente endotermica, MA quella di H₂SO₄ è esotermica! Infatti.



Ovviamente a causa del II principio della termodinamica non potrà usare tutti i -620 kJ/mole



Ma questo a T basse, non lo posso cedere a ... vapore 37

Schema di impianto per la produzione di H_2SO_4

Impianto a doppio assorbimento

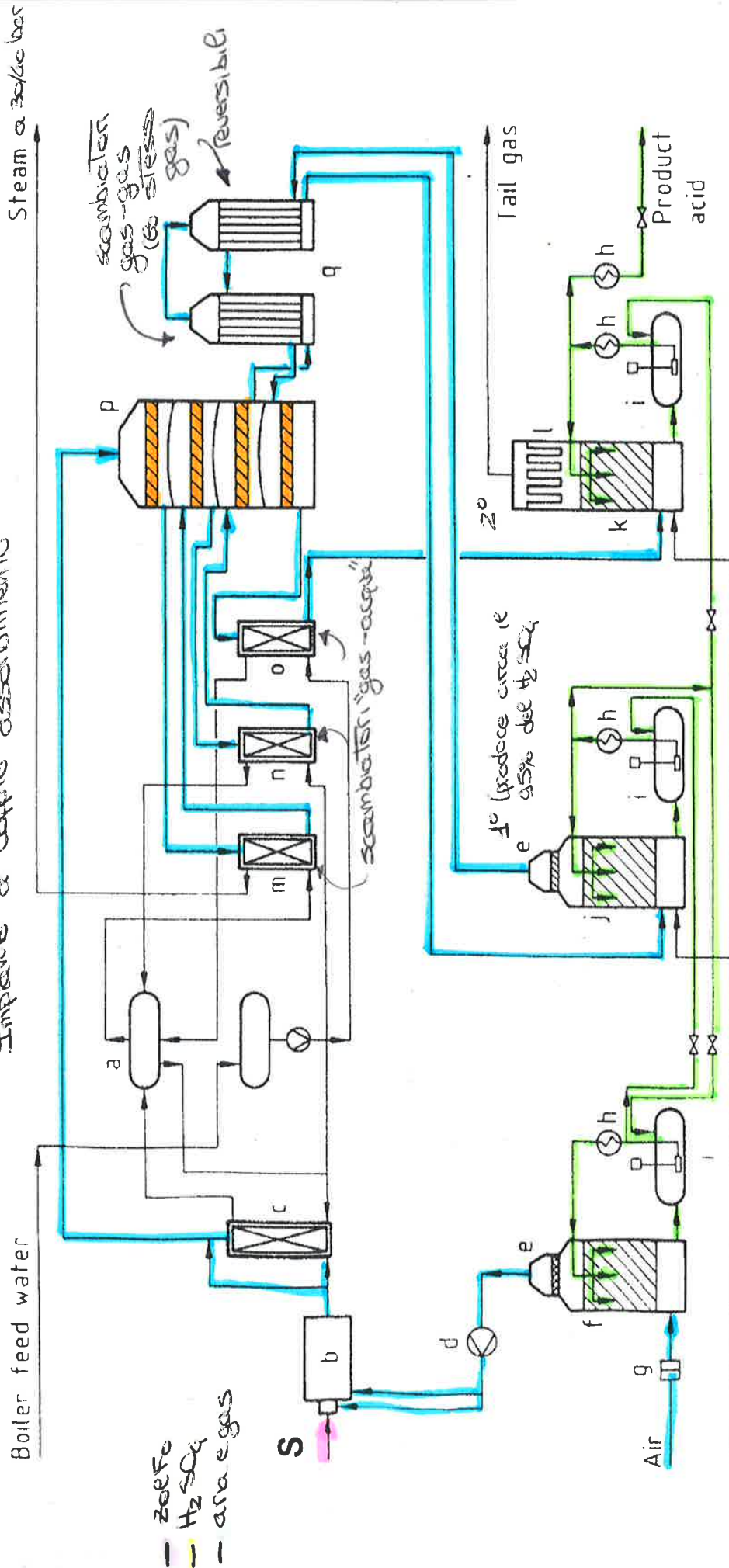


Figure 18. Sulfur-burning double-absorption sulfuric acid process (Lurgi)

- a) Steam drum; b) Sulfur furnace; c) Waste heat boiler; d) Main blower; e) Mist eliminator; f) Drying tower; g) Air filter; h) Cooler; i) Acid pump tank; j) Intermediate absorber; k) Final absorber; l) Candle filters; m) Steam superheater; n) Boiler; o) Economizer; p) Converter; q) Intermediate heat exchanger

Tomando appoggio sull'orco.
vediamo perché con 2 torri di assorbimento è meglio

Converter		1° torre di assorbimento		2° torre di assorbimento	
	IN	3° stadio		IN 1° stadio	OUT 1° stadio
SO ₂	10	0,5		0,5	$0,5(1-x_4) = 0,01$
O ₂	11	11 - 0,75		6,25	$6,25 - 0,125x = 6$
N ₂	79	79		79	79
SO ₃		9,5		0	$0,5x_4 = 0,49$

$$K_4 = \frac{x_4}{(1-x_4) \sqrt{\frac{6,25 - 0,125x}{85,75 - 0,125x}}} = 300$$

avremmo visto che K era circa 300-400
prendiamo un valore
arbitrario conveniente
e scegliamo 300

ma $x \geq 1$

$$\frac{x_4}{1-x_4} = 300 \sqrt{\frac{85,75 - 0,125}{6,25 - 0,125}} = 78 \Rightarrow x_4 = 98\%$$

(del residuo, il resto è più del 99% !)

Ma dopo la II torre di assorbimento $y_{SO_3} = 0$ e
le totale è 85,01

$$y_{SO_2} = \frac{0,01}{85,01} = 115 \text{ ppm} < 200 \text{ ppm}$$

↳ rispettiamo la BAT

GAS DI SINTESI

11/06

Syngas → termine generico che indica miscela fra H_2 e CO a vari rapporti (che sono gas riducenti)

La produzione di syngas mi permette la formazione di H_2 puro

Inoltre il syngas è importante per la sintesi di NH_3

In alcuni libri syngas si riferisce alla miscela N_2 e H_2

Processi di produzione industriale attraverso 3 metodi: ^{alcuni (metano, ...)}

- steam reforming (SR) di gas naturale o idrocarburi leggeri
- ossidazione parziale (POX) di idrocarburi pesanti (in vapore e O_2 puro)
- gassificazione del carbone

Il primo è un processo catalitico. Alcune industrie riescono a farlo anche a notte fuggere

Per idrocarburi pesanti (gasoli, ...) si usa il secondo che non è un processo catalitico. L'ossidazione vera parziale poiché con O_2 ovviamente no combustione

La terza consiste nel portare all'estremo l'ossidazione parziale, poiché uso il carbone (solido) invece che idrocarburi pesanti. Il carbone non contiene solo C → ottengo CO e H_2 .

Non viene quasi più usata in Europa

Bisogna considerare che nel carbone e negli oli pesanti S è legato chimicamente ed è difficile da eliminare.

L'**autothermal reforming** alimenta aria e gas (una via di mezzo fra SR e POX)

Su scala mondiale circa il 90% dell' H_2 prodotto si basa sui combustibili fossili (petrolio, carbone, gas naturale). Entro il 2030 si deve scendere sotto il 20%!

Dove si usa l'idrogeno?

Industrie dei fertilizzanti e petrolifere: più del 60% per i fertilizzanti (NH_3 e CH_3OH) e 30% nelle petrolifere

Lo steam reforming



Da notare che l' H_2 non viene usato come fonte energetica alternativa (non conviene, per colossale, ...)

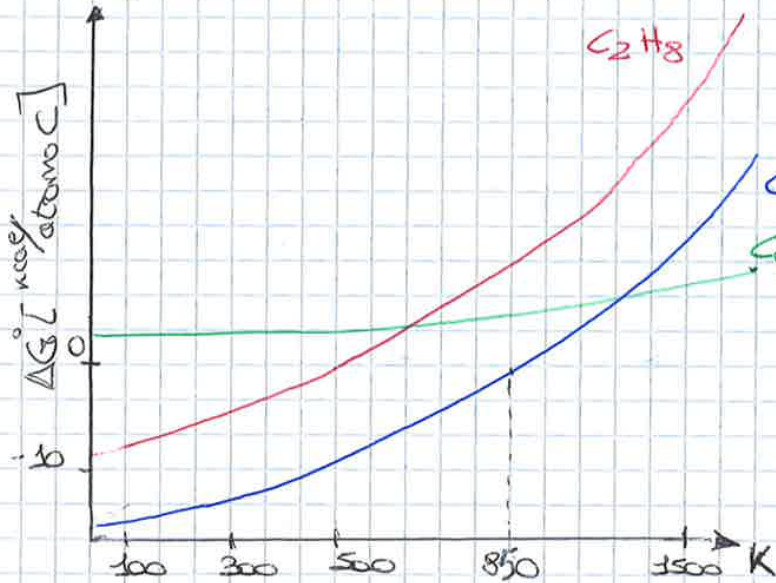
Network di reazioni

Table 14. Equations and reaction enthalpies for the most frequent reactions occurring during catalytic steam reforming and their technical conditions [78]

	Technical reaction conditions				Heat of reaction ΔH , kJ/mol
	ΔH at 101.3 kPa, 298 K, kJ/mol	Start of reaction at t, °C	End of reaction at t, °C	Reaction pressure, MPa	
Reforming reactions					
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ (7)	206.36	500	870	2.0	234.66
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ (8)	165.13				
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2$ (9)	141.22	500	870	2.0	166.56
$\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$ (10)	347.50	500	870	2.0	131.68
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (11)	150.68	500	870	2.0	179.24
$\text{C}_3\text{H}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ (12)	291.99	500	870	2.0	335.10
$\text{C}_3\text{H}_8 + 3 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 3 \text{CO} + 7 \text{H}_2$ (13)	498.36	500	870	2.0	563.64
Shift reaction					
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (14)	-41.16	220	250	2.0	-37.19
Oxidation reaction					
$\text{C} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2$ (15)	-196.89	350	420	2.0	-36.48
$2 \text{CO} + \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{CO}_2$ (16)	-566.37	800	1000	2.0	-542.58
$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (17)	-484.17	800	1000	2.0	-480.06
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (18)	-803.04	300	1400	0.1	-646.83
$2 \text{C}_2\text{H}_6 + 7 \text{O}_2 \Rightarrow 6 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{CO}_2$ (19)	-2857.6	300	1400	0.1	-2329.2
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \Rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2$ (20)	-2045.4	300	1400	0.1	-1673.9
Soot formation reactions					
$\text{CH}_4 \Rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$ (21)	74.9				
$2 \text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (22)	-172.54				
Carbonyl formation					
$\text{Ni} + 4 \text{CO} \Rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ (23)	-159.50				
$\text{Fe} + 5 \text{CO} \Rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$ (24)	-233.20				

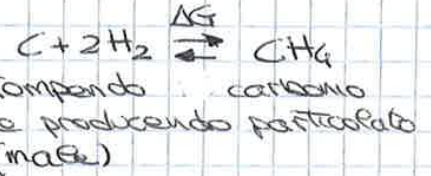
Steam reForming

Diagramma di Francis



per capire la stabilità relativa di idrocarburi

→ aumentando la T diventa molto più instabile



ma CH₄ è pure il più stabile fra gli idrocarburi

L'etano ad esempio inizia a produrre polveri (perché si decompone) già a 300°C

Peggio ancora per i C₃ e C₄ (essendo miscela di propano e butano)

Alla fine di ogni reforming (indipendentemente da quale idrocarburo in ingresso) troveremo CH₄, CO, CO₂, H₂O, H₂ e soot (nero fumo)

Dalla termodinamica vediamo che a 1 bar con H₂O/CH₄ = 1 mol/mol

- (a) per avere una conversione accettabile deve arrivare a 900 K
Sopra i 1000 K non trova più CO₂ → conversione completa (0,75 H₂ e 0,25 CO)

Alimentando O₂/CH₄ = 0,5 mol/mol andamento simile, ma produce in proporzioni ≠ H₂ e O₂.

- (b) A T basse produce CO₂ + 2H₂O (reagendo con 2 O₂ e non 1/2)
Ma si vede che non c'è più ossigeno e ho solo il 40% di CH₄
Dopo, avendo esaurito O₂ ma avendo prodotto H₂O avviene lo steam reforming!

I due grafici termodinamica ci permettono di determinare i prodotti delle due reazioni (6) e (7) a T diverse (a P atm)

→ nonostante abbia una quantità insufficiente di O₂ per la combustione (rapporto 2:1), all'inizio avviene la combustione e una volta esaurito l'O₂ avviene lo steam reforming (perché ho CH₄ e H₂O, anche se prodotti in modo ≠ dal grafico (a))
Alla fine avremo 2 molecole di H₂ per ogni molecola di CO

Effetto di Temperatura e Pressione

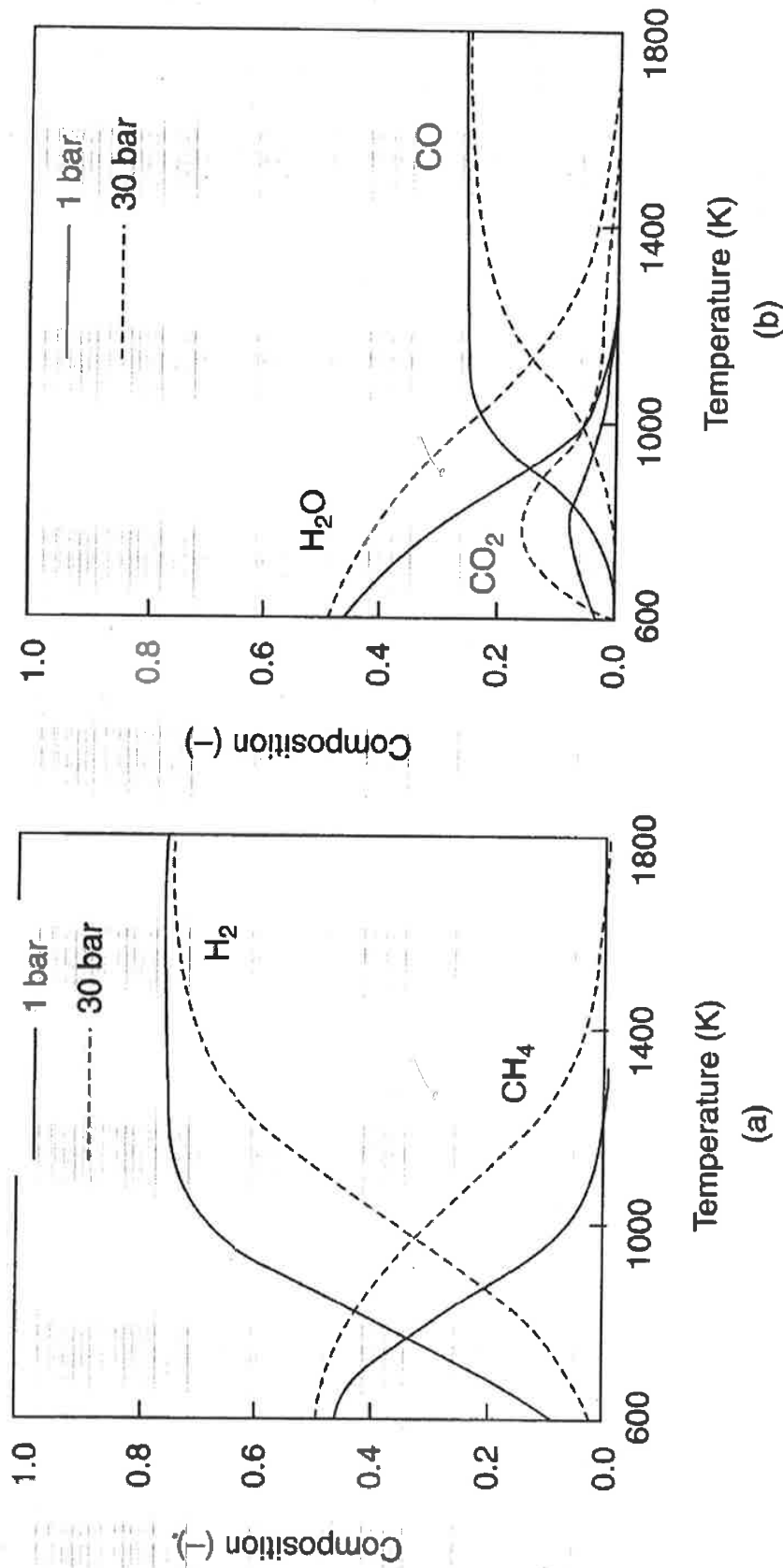


Figure 5.3 Effect of temperature and pressure on equilibrium gas composition in steam reforming of methane, $H_2O/CH_4 = 1 \text{ mol/mol}$; (a) CH_4 and H_2 ; (b) CO , CO_2 and H_2O .

- Al crescere di T
- Sono favoriti i prodotti di reazione endotermica (CO e H_2)
- Al crescere di P
- Sono sfavorite le reazioni che avvengono con incremento del numero di moli

L'aumento di pressione peggiora la conversione perché sposta l'equilibrio verso sinistra.



$$K_{SR} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{tot}}^4}{P_{\text{tot}}^2} \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} = P_{\text{tot}}^2 \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}}$$

poiché K_{SR} è una costante anche cambiando la pressione \Rightarrow aumentando P_{tot} spostato verso sx

Mi servono 200K in più per avere la stessa conversione ma a 30 bar

In teoria la reazione (7) di gas shift non dovrebbe in avere cambiamenti aumentando la pressione poiché non ha variazione del n° di moli. Ma viene sfavorito lo steam reforming e di conseguenza il gas shift.

Vediamo ora la composizione di equilibrio (grafico industriale)
 $T = 800^\circ\text{C} \Rightarrow$ a p atmosferica: il metano residuo è 0,04%
 l'idrogeno è $\approx 72\%$
 $\text{CO}_2 \approx 10\%$
 $\text{CO} \approx 18\%$

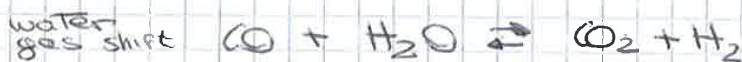
a 60 bar: metano residuo è 25%
 idrogeno è $\approx 65\%$
 $\text{CO}_2 \approx 7,8\%$
 $\text{CO} \approx 6\%$

sono fatte su base secca (\Rightarrow la somma fa 100)

Facciamo un'analisi termodinamica (\Rightarrow all'equilibrio): avrò CH_4 (se era il reagente di partenza vuol dire che non si è convertito tutto; se il reagente era un altro idrocarburo ottengo comunque CH_4 dal diagramma di Francis), CO , CO_2 , H_2O , H_2

\hookrightarrow ho 5 molecole e devo quindi trovare 5 reazioni stechiometriche indipendenti (gradi di libertà)

La sono proprio la reazione (6) e (7)



$$1 \quad K_{SR} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad 2 \quad K_{WGS} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Mi servono quindi altre 3 equazioni (e le prendo dai bilanci atomici)

Schema generale di processo

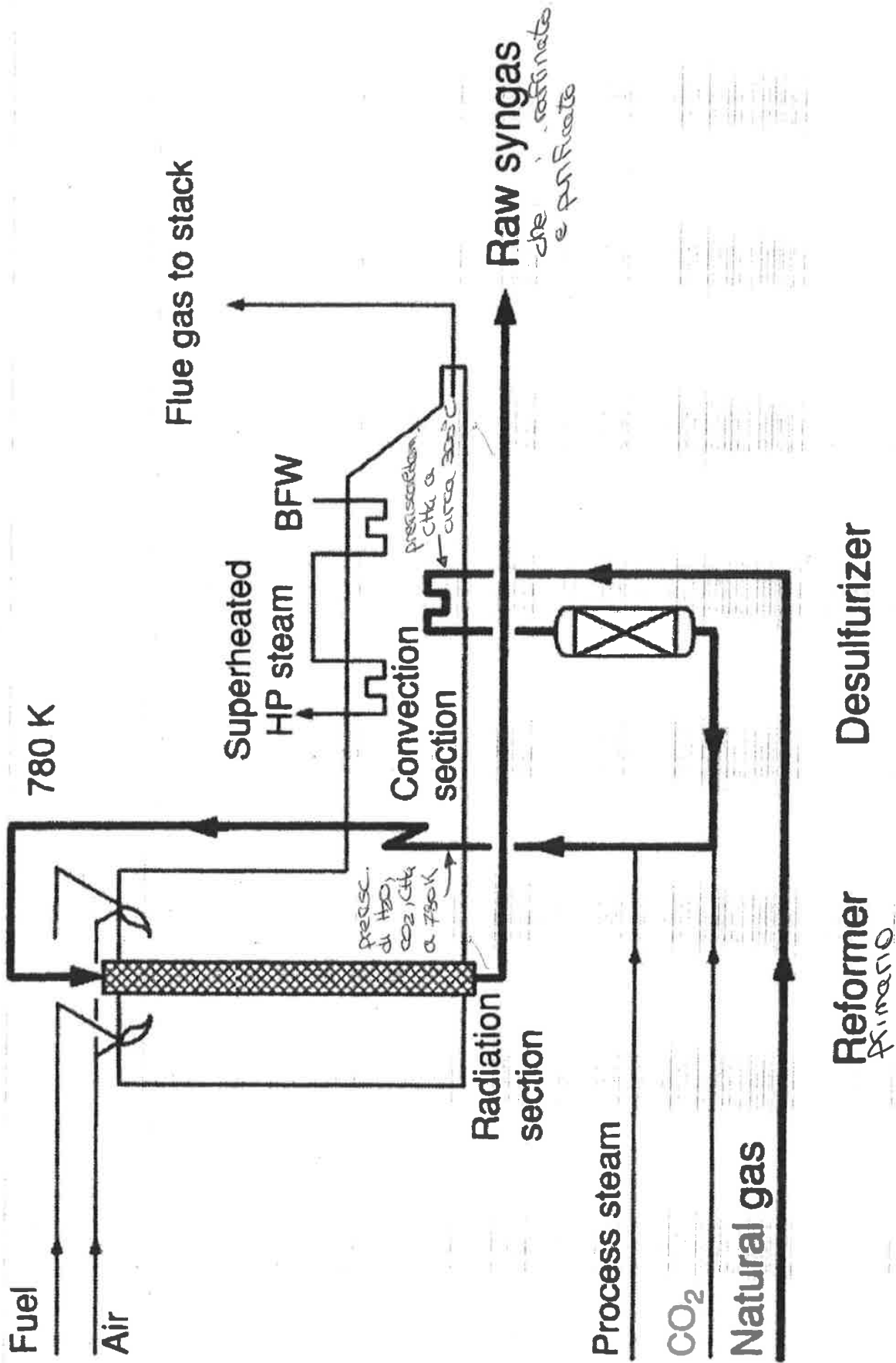


Figure 5.4 Simplified flow scheme of the steam reforming process.

C'è da considerare tra l'altro che le CH_4 e probabilmente gas in pressione (dai pozzi o per motivi di stoccaggio).

Ovviamente non si conduce lo steam reforming a 150 bar (che è la pressione di H_2 che mi serve per la produzione di NH_3) perché sarebbe troppo sfavorita e non avrei tubi che resistono
 se partissi da 1 bar e dovessi comprimere fino a 150-160 bar avrei un rapporto di compressione $\beta=160$ così invece il rapporto di compressione è $\beta=9$

Per condurre meglio la reazione si aumenta in eccesso H_2O (si aumenta lo steam ratio H_2O/C)

Dal grafico vediamo che a $P=30$ bar e $T=800^\circ C$ e $H_2O/C=9$
 \rightarrow il valore all'equilibrio di CO è $\approx 9,5\%$

Ovviamente all'aumentare dello steam ratio favorisco la reazione di gas shift (diminuendo la % all'equilibrio di CO)

Il grafico per la concentrazione di CO_2 ci dice che a parità di pressione e temperatura, aumentando lo steam ratio la % all'equilibrio di CO_2 aumenta. Il grafico è speculare.

La cosa interessante è che in questo caso c'è un massimo, poiché anche se a basse T favorisco la reazione, non posso diminuire troppo la T poiché in questo modo ridimuisce la % CO_2

Voglio evitare la formazione di nero fumo altrimenti avrei la coke deposition sui tubi che si ostruirebbero e si disattiverrebbe il catalizzatore.

\rightarrow si conduce la reazione con eccesso di H_2O (steam ratio fra 2,8 a 4,5 per gas naturali)

Ci sono grafici che indicano le zone di pericolo di formazione di nero fumo in funzione dello steam ratio (le frecce puntano verso la zona da evitare assolutamente)

Da considerare che non si arriva mai all'equilibrio termodinamico poiché il processo deve essere condotto velocemente.

Tra l'altro è molto difficile che si degridi il nero fumo perché sarebbe una reazione eterogenea e i granelli sono molto piccoli (ci metterebbero tanto a reagire tutti con l'acqua). L'unico modo sarebbe fermare l'impianto ed effettuare la manutenzione.

(Desulfurazione)

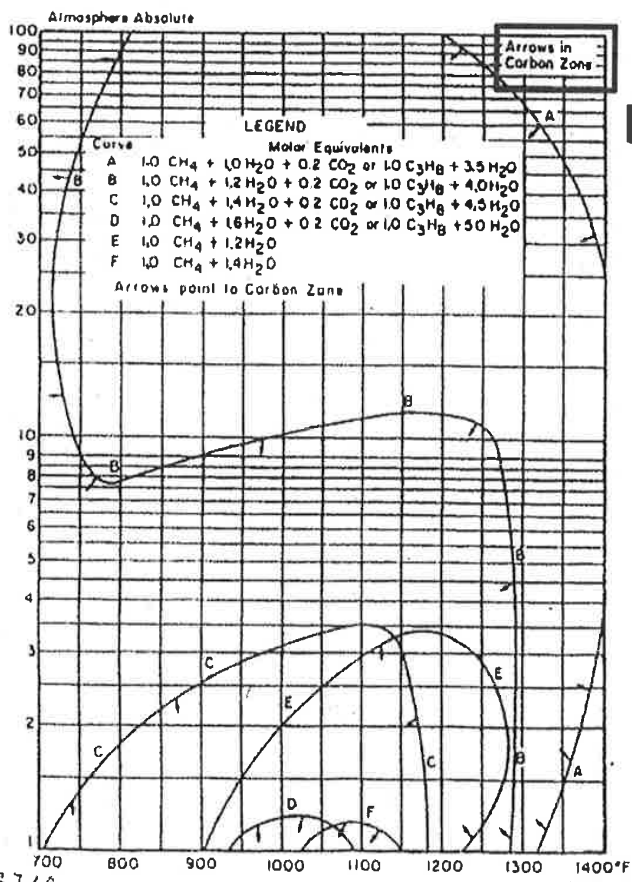
Bisogna prima di tutto desolfurare le $CH_4 \Rightarrow$ si usano ossidi di zinco



Si usano pellet estrusi da 3-4 mm di diametro e 8-10 mm di lunghezza. Di solito utilizzati in configurazione a letto fluidizzato. Il range di temperatura è 200-400°C

Nerofumo

- La formazione di carbonio nei reattori di steam reforming deve essere prevenuta
 - La *Coke deposition* sui siti attivi del catalizzatore è il fenomeno che porta alla disattivazione del sistema catalitico
 - Il deposito di specie carboniose nei reattori tubolari può diventare così importante da causare l'otturazione delle sezioni di passaggio
 - ✓ Alte perdite di carico
 - ✓ Formazione di "hot spot"
- Ottimizzazione delle condizioni operative
 - L'eccesso di vapore (rispetto alle necessità stechiometriche) favorisce la soppressione del coke
 - ✓ I valori del rapporto H_2O/C di interesse tecnologico varia nel range 2.5-4.5
 - ✓ Gli idrocarburi più pesanti mostrano una maggiore tendenza a formare coke
 - L'eccesso di vapore favorisce anche una maggiore conversione di reforming
 - ✓ Si abbassa la pressione parziale degli idrocarburi



Misure di prevenzione per la deposizione di coke

- Curva limite esistenza nerofumo
 - Parametro fondamentale è n: steam/C
 - All'aumentare di n e di T si riduce la zona di esistenza del nero-fumo
- Condizioni per evitare la formazione di nerofumo
 - T > 800°C
 - Steam/C > 2
 - P = 20-30 atm
- Reazioni
 - CH₄ ↔ C + 2 H₂
 - C + H₂O ↔ CO + H₂
 - 2 CO ↔ C + CO₂

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

Methane slip

- ❑ La maggior parte delle applicazioni cui facciamo riferimento lavora ad alta pressione
 - Sintesi di metanolo (50-100 bar)
 - (soprattutto) sintesi di ammoniaca (100-300 bar)
- ❑ Molti reformer lavorano a pressioni decisamente superiori a quelle atmosferiche
 - Sebbene una maggiore pressione sfavorisca l'equilibrio termodinamico
 - I vantaggi sono superiori
 - ✓ Costi di compressione decisamente inferiori
 - ✓ Dimensioni del reformer ridotte
- ❑ La conversione del metano non è completa
 - Effetto collaterale inevitabile
 - Si usa un maggiore eccesso di vapore
 - Si spinge con la temperatura a valori massimi
 - ✓ Limite massimo dei materiali
- ❑ Materiale per i reattori tubolari
 - Pensati per resistere alla massima pressione, ma anche massima temperatura
 - ✓ La massima T interna non supera gli 850°C

Methane slip

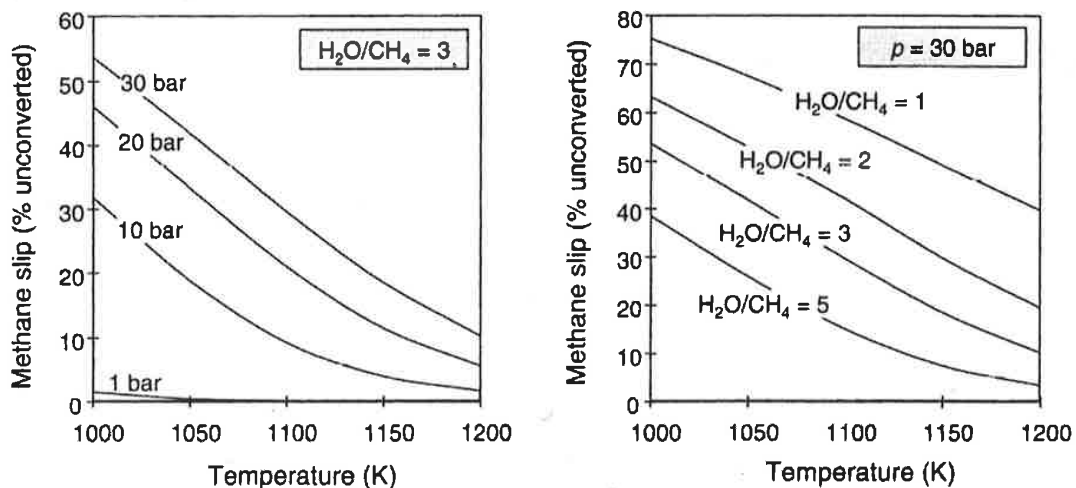
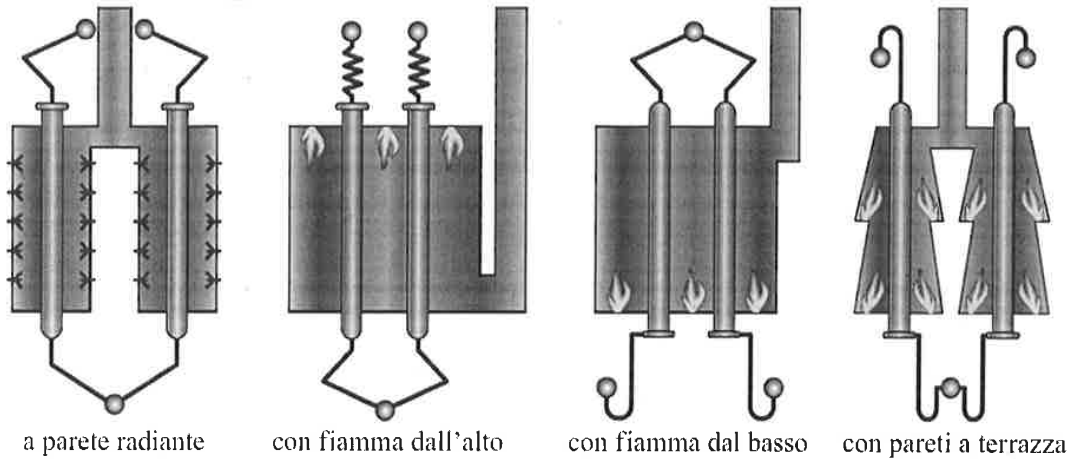


Figure 5.6 Effect of pressure (left) and steam-to-methane feed ratio (right) on methane slip as a function of temperature.

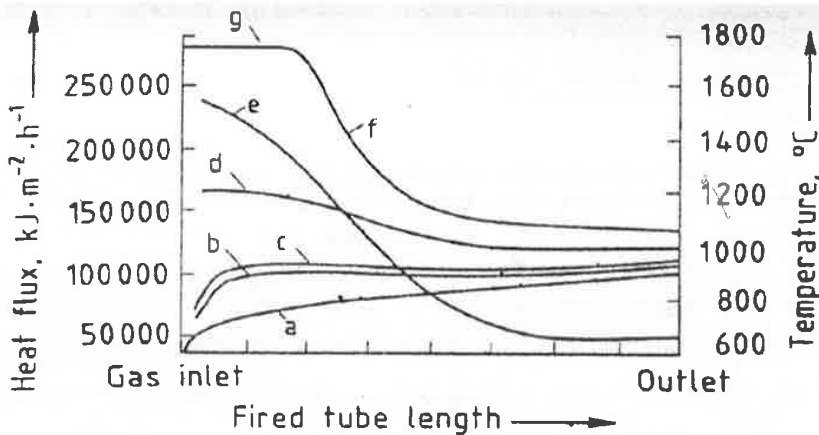
- ❑ Materiali innovativi possono spingersi fino a 1200K
- ❑ Il valore del methane slip resterà in ogni caso NON TRASCURABILE

Configurazioni Reattoristiche



- ❑ I sistemi di entrata e di uscita sono strutturati in modo da permettere l'espansione termica delle parti calde
 - Il gas di alimentazione è distribuito ai singoli tubi del reattore di reforming dalla testata di ingresso mediante connettori a spirale (detti pigtail)
- ❑ la configurazione dipende dal tipo di supporto del tubo e dalla temperatura del gas di alimentazione
 - Nel caso dei reattori realizzati per operare con le usuali temperature di ingresso, la sommità del tubo di reforming è connessa a un raccordo di ingresso a U disegnato in modo da assorbire l'espansione termica del tubo catalitico e quella della testata

Profilo termico



- lunghezza di 9 – 15 m
- diametro interno di 70–130 mm
- spessore di parete di 10–20 mm

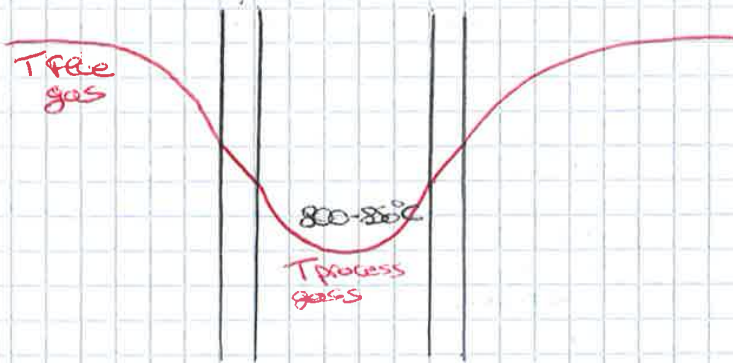
La perdita di carico a cavallo del tubo è normalmente compresa tra 1.5 e 5 bar

Figure 7. Approximate temperature profiles across a reformer

a) Reformed gas (average over tube cross section); b) Tube wall inside; c) Tube wall outside; d) Heater wall; e) Local heat flux; f) Flue gas; g) Flame

- ❑ Sono stati sviluppati codici di calcolo che forniscono i profili assiali di temperatura
- ❑ consentono di ottimizzare il progetto e l'esercizio del forno di reforming
 - un fattore importante è costituito dalla disposizione dei tubi (tube pitch)

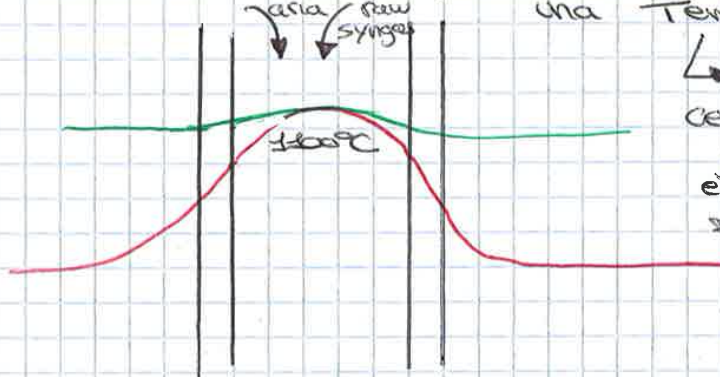
Nel reformer primario



$$Q = AU(T_{free, gas} - T_{process, gas})$$

Nel reformer secondario si alimenta ora con gas uscente dal reattore primario, in quantità largamente insufficiente a bruciare tutti i combustibili presenti (H_2, CH_4, CO_2)

In questo modo avrò un processo blandamente esotermico (aumentando la temperatura ma comunque i tubi sopportano una temperatura minore alla parete)



↳ posso usare anche materiali ceramici e farlo adiabatico
 è una vera e propria ossidazione parziale

Con questo reformer però brucia anche dei combustibili utili per la produzione di H_2 . Non otterrò più 4 molecole di H_2 per ogni molecola di CH_4 , ma di meno (poiché ho aggiunto aria). Mi permette però di arrivare a T maggiori nel tubo e convertire il 97% di CH_4 . Inoltre ho gas H_2 che mi servirà per la produzione di NH_3 (tanto N_2 è inerte nel secondo reformer):

Il catalizzatore deve essere più resistente ad alte temperature, sarà quindi meno attivo (Ni su α -allumina)

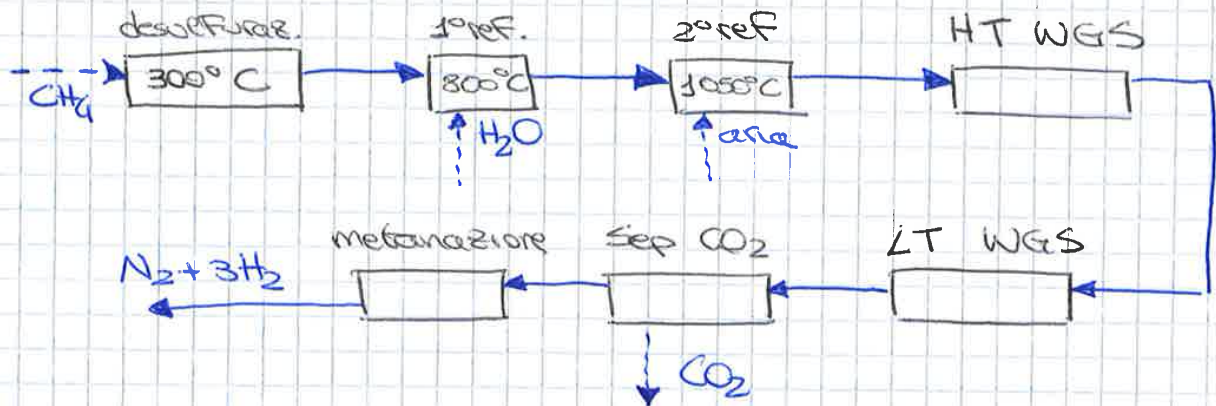
19/04

La concentrazione di CO_2 è minore (anche se ad alta T sposta la reazione di gas shift verso sinistra, ma un po' di CO_2 ce l'ho comunque)

Il reformer secondario è adiabatico. Il gas di processo entra visibilmente a alta T di uscita dal reformer primario. (senza un motorino)
 L'aria entra e viene distribuita con un distributore con fori e palette che gira, per una buona miscelazione (se si accumulasse potrei avere esplosioni).
 Non avviene fiamma, ma si scalda per reazioni radicaliche, per poi arrivare al letto catalitico

Come si vede dal grafico si vede come il metano sep dopo il secondo reformer $\Rightarrow T = 1050^\circ\text{C}$ e $P = 450 \text{ psic}$ ha una % CH_4 all'equilibrio residua di circa 1%

Vediamo l'intero processo



HT WGS \Rightarrow high temperature water gas shift
 LT WGS \Rightarrow low temperature water gas shift

La metanazione corrisponde a



In entrata al HT WGS avrà un'impurezza di CO e CO_2 , che però NON possono entrare nel processo di produzione di NH_3 perché NON devono entrare impurezze ossigenate (che disattiverebbero irreversibilmente il catalizzatore)

Usa quindi il processo inverso dello steam reforming riportando le piccole quantità di CO e CO_2 a CH_4 , che almeno sarebbe un'impurezza non ossigenata

- È assolutamente necessario che il rapporto H_2/N_2 sia 3:1. Come posso fare? Gestisco le portate con dei controllori, ma questo non mi garantisce che sia 3:1 (non può neanche essere 3,001:1!)

L'unica variabile che si può cambiare è la T di pre-riscaldamento dell'aria nel reformer secondario.

La portata dell'aria NON è una variabile

Ma perché non usare direttamente il reformer secondario per lo steam reforming? La portata di aria che faccio entrare non è abbastanza per far aumentare da T ambiente a 1000°C , e se aumento l'aria provo la combustione del metano

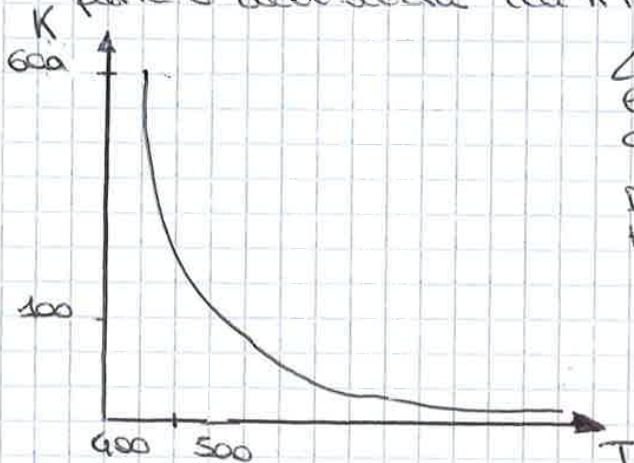
Conversione del CO (water gas shift)



blandamente esotermico

$$\Delta G^{\circ}_R = 0 \text{ a } T = 4400 \text{ K}$$

Il problema è che la reazione non è spostata da una parte o dall'altra (e la K non è così alta)



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

Di solito per aumentare il rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ (e aumentare così la resa) di solito si satura l'acqua. Più di 3-4 non si può ottenere

In uscita dal reformer

ALIMENTAZIONE

	Gas naturale	Nafta
Ar	0,18	0,16
H ₂	35,40	30,00
CO	8,08	7,65
CO ₂	4,92	6,25
N ₂	14,04	12,13
CH ₄	0,21	0,18
H ₂ O _(v)	37,20	43,63
TOT	100,03	100,00

uso un maggiore steam ratio poiché la nafta tende a depositarsi di più

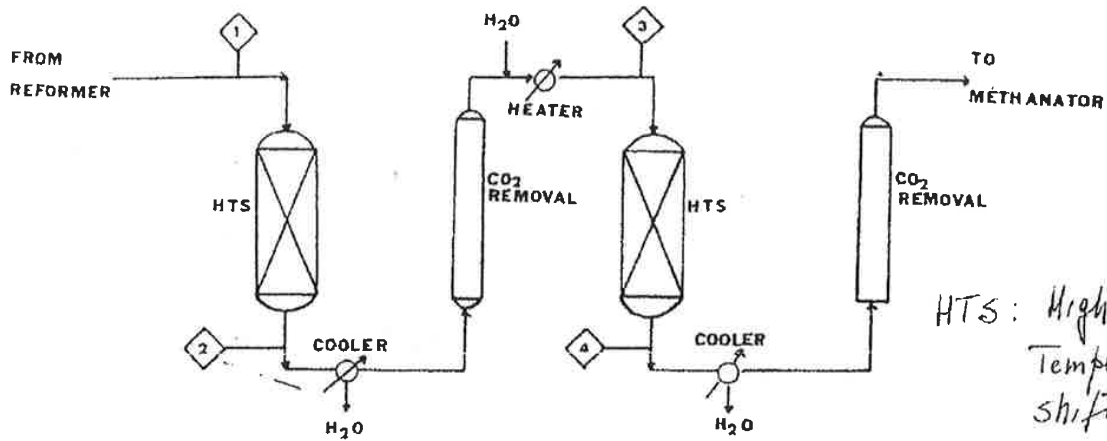
Non vogliamo far avvenire la reazione a più bassa T per avere conversione maggiore

Sistemi catalitici ad HT: $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$
range 360-530°C

campo di lavoro limitato inferiormente dalla scarsa attività catalitica e superiormente dal sintering del catalizzatore

Ma se usassi solo questo catalizzatore non arriverei ad un rapporto di CO non convertita troppo alta (a T=360°C K=18!)

Configurazioni / 1



HTS: High Temperature Shift

50 ÷ 800
10 ÷ 430

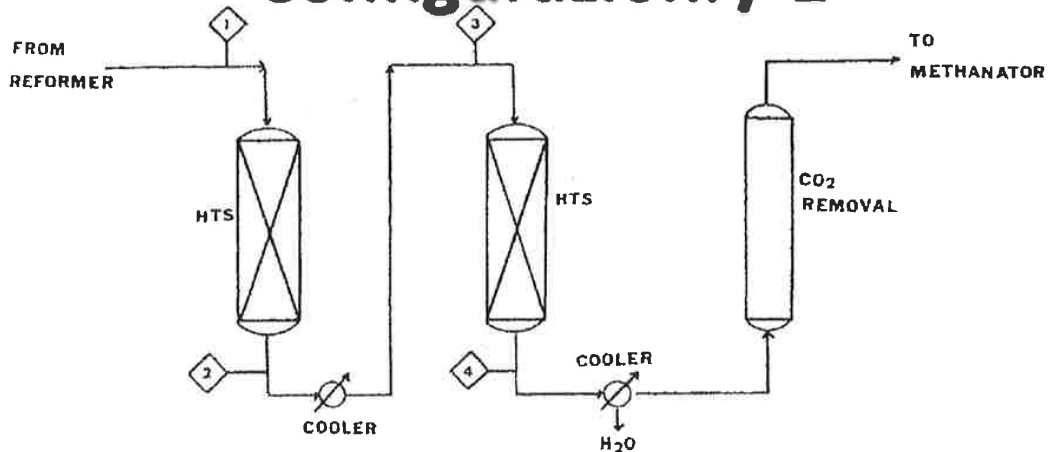
Typical Operating Conditions	1	2	3	4
Dry Gas Comp - Mole %				
H ₂	56-58	60-62	71-73	73-74
CO	11-13	1.6-2.5	1.9-3.0	0.15-0.30
CO ₂	9-11	17-18	0.1-0.5	0.25-0.8
N ₂ , AR, CH ₄	BAL.	BAL.	BAL.	BAL.
H ₂ O / Dry Gas Ratio	0.6-1.2	-	0.3-0.8	-
Temperature, °F	650-750	750-800	620-680	650-700
Pressure, PSIG	10-400	10-400	10-400	10-400

BAL: Tutte indicazioni riferisce a composiz. che possono si 100 h potate considerate

FIG. 1. Schematic flow diagram. CO conversion system employing two beds of HTS catalyst with CO₂ removal between beds.

AMMONIA

Configurazioni / 2



Typical Operating Conditions	1	2	3	4
Dry Gas Comp - Mole %				
H ₂	50-58	54-62	54-62	55-63
CO	10.1-13.7	1.7-2.3	1.7-2.3	0.70-0.96
CO ₂	7.4-9.9	15.9-16.5	15.9-16.5	16.3-18.0
N ₂ , AR, CH ₄	BAL.	BAL.	BAL.	BAL.
H ₂ O / Dry Gas Ratio	0.67-1.07	0.55-0.90	0.55-1.11	0.53-1.07
Temperature, °F	650-765	800-850	620-650	640-670
Pressure, PSIG	150-400	150-400	150-400	150-400

FIG. 2. Schematic flow diagram. CO conversion system employing two beds of HTS catalyst with cooling only between beds.

69

Purificazione del gas di sintesi

Impurezze

- CO₂ (veleno per la sintesi di NH₃)
- CO (veleno per la sintesi di NH₃)
- H₂O (veleno per la sintesi di NH₃)
- H₂S, COS, ... (veleni per catalizzatori)

meno presente nell'ox parziale

se voglio fare il metanolo CH₃OH non devo togliere perché CO è addirittura un reagente per questa reazione

L'eliminazione avviene per assorbimento (con eliminazione di CO₂, H₂S, composti zolfoati) con un processo continuo

ass. del componente gassoso in un solvente seguito dalla rigenerazione del solvente (⇒ liquido) ⇒ a circuito chiuso

non deve essere un costo di servizio (lo devo comprare) e neanche un costo di smaltimento

Ci sono due tipi di **assorbimento** (gas-liq)

Fisico

segue la legge di Henry a basse P parziali

$$P_{CO_2} = H \cdot x_{CO_2}$$

conveniente nel caso di rimozione di impurità da correnti ad alta pressione

conviene effettuare la rigenerazione del solvente per flash (riduzione di P) e alzando la T

facciamo assorbire la CO₂ all'acqua (acqua gasata) preferendo la da un'altra

risorsa idrica? Potremmo ma poi non possiamo re-immettere H₂O + CO₂ nel lago ⇒ va rigenerata

quantitativamente poco importante come assorbimento (conviene **da bi** bisogno di portate enormi)

+ ECONOMICO

chimico

capacità di assorbim. superiore a basse P

limite: saturazione del solvente

CO₂ → carbonati

trasferimento di materia accelerato in presenza di reazione chimica in fase liquida (mi servono meno piatti che in quello fisico)

rigenerazione per **rebbling**

Se il componente disciolto è legato chimicamente al solvente, depressurizz. il sistema viene rilasciato (meno gas)

02/05 e solvente non è solo H₂O

+ EFFICACE

anche se in realtà si sciolle le primo termine di un'espansione di Taylor (e usato a base p)

anche 1:1

Rimozione della CO₂ dal syngas

- ❑ Componente indesiderato
 - Avvelena catalizzatore di sintesi di ammoniaca
 - ✓ Deve essere ridotto fino a circa 10 ppm (o meno)
 - Presente anche nell'aria a concentrazione dell'ordine dei 400ppm
- ❑ Usi
 - Fino a qualche anno fa veniva rimosso nel syngas e scaricato in atmosfera
 - ✓ Pratica ora meno seguita per via della problematica dell'effetto serra
 - Produzione di urea (CO(NH₂)₂)
 - ✓ Importante fertilizzante
 - ✓ La CO₂ deve essere pura (almeno al 98%)
 - Refrigerante
 - Bevande effervescenti
- ❑ Concentrazioni tipiche
 - SR: 15-20%
 - POX: 22-25%

Ventaglio di potenziali soluzioni per la separazione della CO₂

- ❑ Passaggio di stato
 - La CO₂ sublima a 194.5 K
 - ✓ L'idrogeno bolle a 20.3K, l'Ar a 87.3K, l'N₂ a 77K e il CO a 81K
 - Spesa energetica rilevante
 - ✓ Processo economicamente non conveniente
- ❑ Processi di assorbimento
 - Ass. fisico
 - ✓ Principalmente con acqua
 - Ass. chimico
 - ✓ Etanolamine
 - ✓ Carbonati a caldo
- ❑ Proprietà della molecola
 - Acidità



73

ottima rigenerazione ma costosa

rebaling => si vuole portare a bollitura la soluzione per far uscire e assorbimento chimico (facendo delle bolle del gas che era stato assorbito) su una specie di distillazione si usa vapore a bassa pressione o calore sensibile di correnti di scarico a T suff. alte

Come solvente si usa acqua (quando viene prodotta a monte e richiesta a valle) o solventi organici (se il gas deve essere essiccato)

In ogni caso il solvente non deve essere corrosivo (costo dei materiali) stabile chimicamente e termodinamicamente (perdite del solvente) e non tossico (per manipolazione e stoccaggio).

stripping => "la legge di Henry per gli ingegneri" faccio una corrente e poi mando un gas inerte (aria) in contro corrente facendola gorgogliare con portate e la y_{CO_2} tende a essere quella di CO_2 desiderata.

$$P_{tot} y_{CO_2} = P_{CO_2} = H_{CO_2} x_{CO_2}$$

Come se avessi fatto il vuoto senza compiere lavoro per farlo!

problema: CO_2 molto diluita (tutte le applicazioni di recupero di CO_2 richiedono una corrente pura di CO_2)

Una volta rimosso, per cosa si usa la CO_2 ?

Fino a qualche anno fa veniva rimosso dal syngas e scaricato in atmosfera (ora non più per effetto serra)

Si può produrre urea ($CO(NH_2)_2$) che è un'importante fertilizzante: MA la CO_2 deve essere purissima almeno al 98% o come refrigerante o nelle bevande effervescenti.

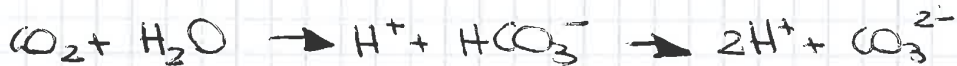
Concentrazioni tipiche: SR -> 15-20% a seconda dell'idrocarburo
POX -> 22-25%

Potrei separarlo per passaggio di stato ma costa.

Per l'assorbimento fisico si usa H_2O (vediamo questo) e metanolo.

Per l'assorbimento chimico con etanolammine e carbonati a caldo

CO_2 è blandamente acida:



ottenere una miscela con CO_2 solido: problema perché difficile da rimuovere

03/05

Separazione e purificazione della CO₂

Processi di assorbimento fisico

- Lavaggio con acqua
 - ↑ impianto semplice
 - ↑ solvente economico
 - ↑ non occorre fornire calore nella rigenerazione del solvente
 - ↑ preferito al chemi-assorbimento con solventi organici per alte pressioni parziali di CO₂
 - ↓ perdita di H₂
 - ↓ grosse quantità di acqua in ciclo
 - ↓ elevata energia di pompaggio
 - ↓ scarsa efficienza di rimozione (gas trattati contenenti ancora 1 % CO₂)
- Processo Rectisol
 - ✓ utilizza metanolo freddo come solvente
 - ✓ La bassa viscosità fino a -75°C favorisce lo scambio di materia e calore
 - ✓ Ridotta portata di ricircolazione del solvente
- Processo Purisol
 - ✓ richiede una unità di refrigerazione per mantenere bassa la T di assorbimento
 - ✓ impiega come solvente N-metil-pirrolidone (NMP)
 - ✓ Elevata selettività per H₂S e permette di produrre un gas ricco in H₂S (50%) a partire da raw gas con rapporto CO₂/H₂S molto elevato (> 100/1)
 - ↓ La solubilità di COS nei solventi organici è molto inferiore a quella di H₂S; COS deve subire idrolisi preventivamente
 - ↑ Lavora a temperature moderate (-15/20°C) e può ridurre la CO₂ a tenori di 1000 ppm

Schema "base" di principio

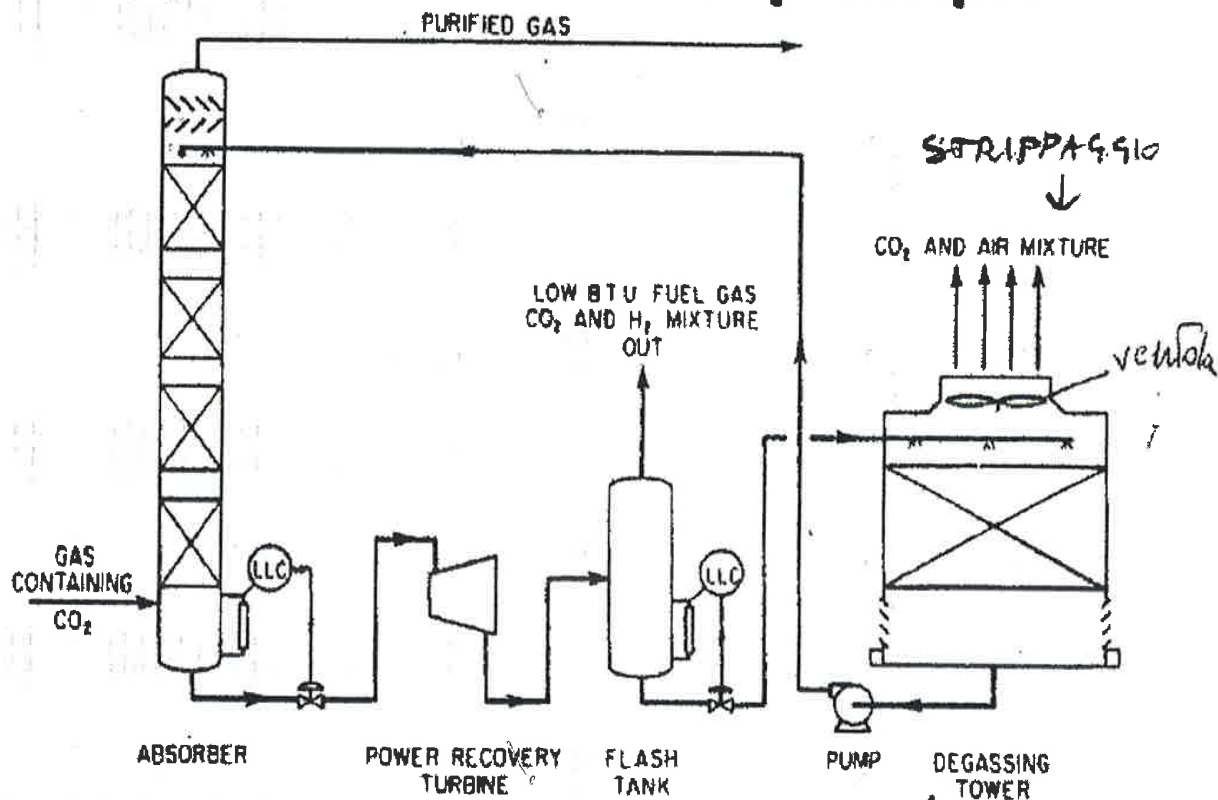


FIG. 16-1. Simplified flow diagram of process for absorption of carbon dioxide from gas streams with water.

Separazione di CO₂ con acqua

□ Vantaggi

- semplicità
- Costi di investimento

□ Svantaggi

- Altissime portate di ricircolo
 - ✓ *Costi di esercizio importanti*
- Prestazioni di rimozione insufficienti
 - ✓ *A rapporti L/G "ragionevoli" (quindi insufficienti ad approssicare le condizioni di equilibrio in testa) la pressione parziale di CO₂ residua è superiore a quanto consentito nella sintesi di ammoniaca*
 - Necessità di ulteriori processi di abbattimento
 - ✓ *Perdita di selettività ad alte pressioni*
- umidificazione della miscela
 - ✓ *Attorno a 30°C la tensione di vapore dell'acqua è ca. 40 mbar*

Purificazione dell'H₂ per assorbimento chimico

□ Lavaggi alcalini

- Le basi che possono essere utilizzate devono essere solubili in acqua
 - ✓ *dar luogo a formazione di carbonati/bicarbonati solubili e facilmente decomponibili*
 - ✓ *caratterizzate da basso costo, e da bassa volatilità*

□ Lavaggio a caldo con K₂CO₃ (solo per CO₂)

- Il processo con carbonato a caldo (HP) è stato applicato con successo nella rimozione di CO₂ dal 1960

$$\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{KHCO}_3$$
- Costi di investimento inferiori a quelli dell'etanolammine

□ Lavaggio con etanolammine

- ↑ Il principale vantaggio è costituito dalla elevata capacità di assorbimento (CO₂/ammina = 1/1)

HO-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	monoetanolammina (MEA)
(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ -NH	dietanolammina (DEA)
(HO-CH ₂ -CH ₂) ₃ -N	trietanolammina (TEA)
- ↑ Processo FLEXSORB di Exxon-Mobil

□ Processi chimico-fisici

- Utilizzano come solvente una miscela costituita da un componente con azione fisica ed un componente con azione chimica, con i seguenti vantaggi:
 - ✓ *capacità assorbente superiore a quella del processo fisico*
 - ✓ *velocità di assorbimento superiore per effetto della reazione chimica (sono richiesti meno stadi di assorbimento)*

Sappiamo quindi che $P_{CO_2} = 1630 X_{CO_2}$

Se raggiungessimo l'equilibrio termodinamico:

$$P_{CO_2} = 5 \text{ bar} = 1630 X_{CO_2} \text{ (al fondo della colonna)}$$

$$\Rightarrow X_{CO_2} = 0,3\%$$

Il primo salto di pressione lo faccio con una turbina che mi fa lavoro meccanico.

Si passa poi a un serbatoio in cui avviene un flash, che rilascia un gas con CO_2 e H_2 . Nell'acqua rimane tutto:

$$P_{CO_2} = 1 \text{ bar} = 1630 X_{Flash} \Rightarrow X_{Flash} = 0,0613\%$$

Ma poiché avevamo anche H_2 , al fondo della colonna avremo

$$P_{H_2} = 26 \text{ bar} = 71000 X_{H_2} \Rightarrow X_{H_2} = 0,033\%$$

Ma quindi per ogni 8 molecole di CO_2 , una è di H_2 (perché i 4/5 desorbano se avessi $P_{CO_2} = 1 \text{ bar}$).
E quindi dopo il flash, nell'acqua rimane

$$P_{H_2} = 0,11 \text{ bar} = 71000 X_{H_2, flash} \Rightarrow X_{H_2, flash} = 0,00015\%$$

In sostanza dal flash esce un low BTU (gas a basso potere calorifero) con una composizione di $\frac{1}{9} H_2$ e $\frac{8}{9} CO_2$ (il H_2 annegato in CO_2)

↳ miscela non buona per essere recuperata come combustibile (possibile "non guadagno")

↳ completeremo il sistema per cercare di avere una miscela combustibile, da poter usare

Possiamo comunque comunque assumere che nell'acqua non rimanga H_2 e quindi rifacciamo i calcoli

$$P_{CO_2} = 0,189 \text{ bar} = 1630 X_{CO_2, flash} \Rightarrow X_{CO_2} = 0,0115\%$$

Procedo poi a uno stripping poiché se usassi l'acqua gasi avrei poi l'equilibrio

$$y_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{tot}} = \frac{0,189}{40} = 0,47\% \Rightarrow \text{MALE}$$

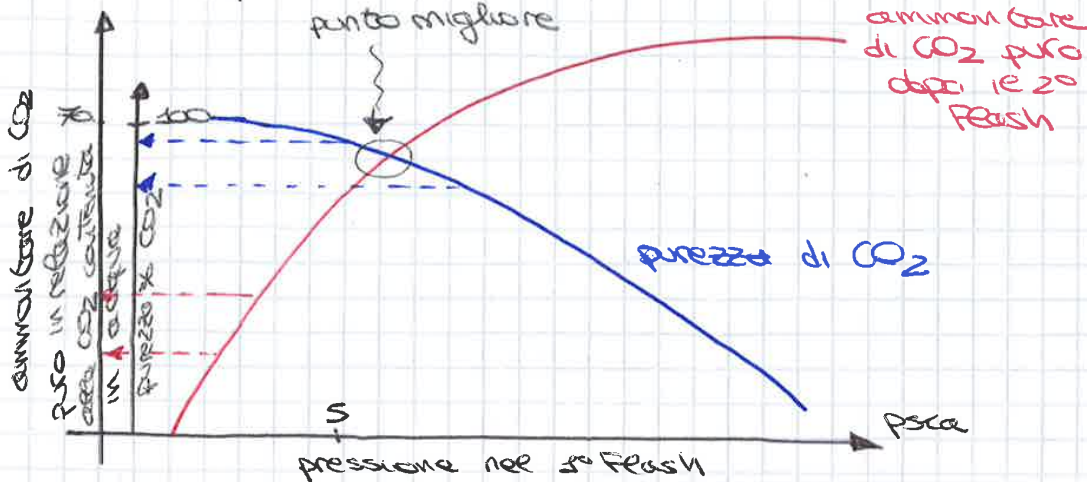
Con lo stripping ottengo

$$P_{CO_2} = 6100 \text{ ppm} \cdot 1 \text{ atm} = 1630 X_{CO_2, str.} \Rightarrow X_{CO_2} = 0,000374\%$$

che è la concentrazione necessaria

ottengo così l'eq. termodinamica $y_{CO_2} = \frac{6 \cdot 10^4}{40} = 10^{-5}$

Quindi in realtà potrei recuperare CO₂ puro dal secondo flash (dato che praticamente non ho H₂), ma non è così.



Che mostra che all'aumentare della pressione (necessario per far uscire CO₂) aumenta la CO₂, ma impedisce all'H₂ di uscire ottenendo una purezza minore.

Assorbimento fisico → lavaggi alcalini

→ lavaggi a caldo con K₂CO₃

problema: è un sale insolubile e precipita se non scaldati

→ lavaggi con etanolammine

Ma perché non usare l'acqua con una base dentro?

Si genera il carbonato, ma poi non riesco più a eliminare CO₂ e devo ricomprare la base e usare altra acqua = non sostenibile

base che si genera è troppo forte

10/05

si può usare per piccole quantità poiché ho performance alte e poco carbonato di scarto

Si può usare quindi (magari) alla fine di un altro processo (tipo il lavaggio con acqua)

ma solo se ho 1000 ppm di CO₂ circa altrimenti produco troppo carbonato

L'assorbimento di scarto è favorito dalle basse T, ma in questo caso useremo del carbonato a caldo



Poiché è reversibile posso cambiare P e T e spostare l'equilibrio

I carbonati però hanno una solubilità bassa in acqua.

Le curve rappresentano le limite di massima conversione di CO₂ prima che il sale precipiti

La concentrazione dei sali, con il decorrere della reazione, varia.

Esempio di gestione: T=200°F 40% equivalente → convertito al massimo il 70%

Ad alte Temperature la conversione è bassa, ma maggiore solubilità (riesco a tenere più carbonati nell'acqua)

Si usano range di T dagli 80°C al 120°C con le 40% di K₂CO₃

Equilibrio termodinamico

$f_t = 0.3048 m$

$1 \text{ US Gal} = 3.785 \text{ L}$

- 284°F - 140°C
- 266°F - 130°C
- 248°F - 120°C
- 230°F - 110°C

➤ $1 \text{ st.ft}^3/\text{Gal} = 6.2 \text{ st.m}^3/\text{m}^3$

Range delle ascisse

- Zero: assenza di bicarbonato
- 12 st.ft³/Gal: tutto il K₂CO₃ è stato convertito in KHCO₃

✓ I valori di CO₂ in soluzione di equilibrio con 6-7 atm di P_{CO2} non superano i 10-10.5 SCF/GAL

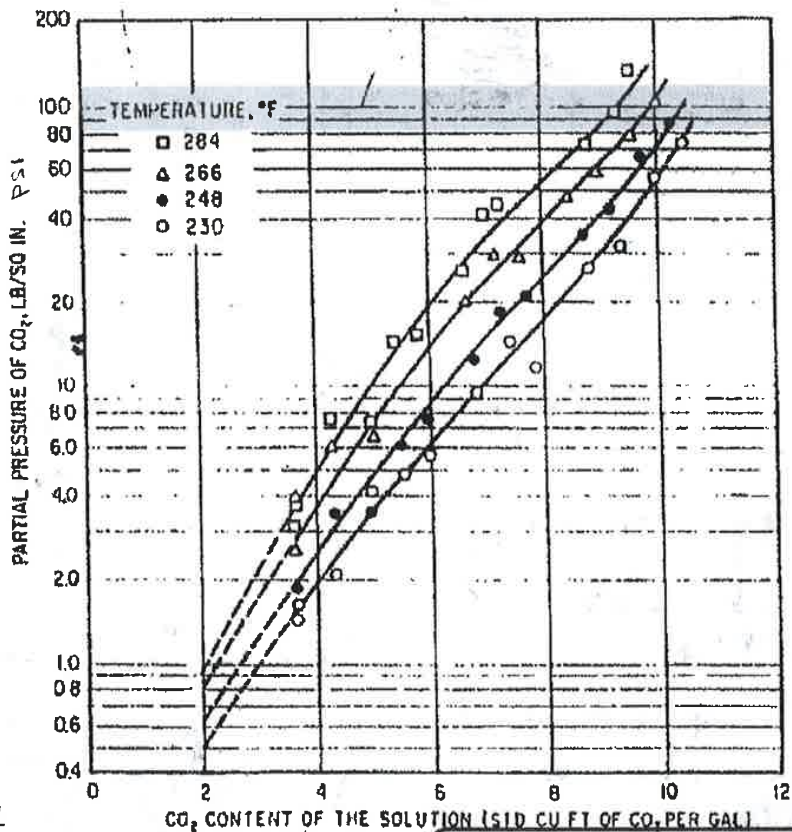


Fig. 5-15. Equilibrium pressures of CO₂ over K₂CO₃ solution (40 per cent equivalent K₂CO₃). (Data of Henson, Field, and Haynes.)

Con pressioni parziali a noi utili (5-6 bar di CO₂) abbiamo 50-60 m³ gas / m³ di liq

Vediamo se sono tanti...

$$x_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{H_{CO_2}} = \frac{5 \text{ bar}}{1600 \text{ bar}} \approx 0,003$$

se abbiamo 1 l di H₂O → 1 kg di H₂O → n_{H₂O} = 55,6 mol

allora n_{CO₂} = 0,003 · 55,6 = 0,1668 mol

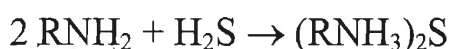
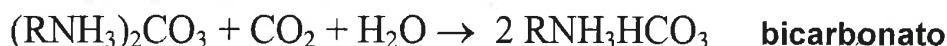
$$V = \frac{nRT}{P} - (25^\circ\text{C}) = 4 \text{ l}$$

Etanolammine

- Il gruppo ossidrilico aumenta la solubilità in acqua e riduce la tensione di vapore

- MEA: HO-CH₂-CH₂-NH₂
- DEA: (HO-CH₂-CH₂)₂-NH
- TEA: (HO-CH₂-CH₂)₃-N

- Il gruppo amminico conferisce basicità alla soluzione acquosa



- Rigenerazione

- Aumentando la temperatura del solvente o riducendo la pressione l'addotto si decompone e la soluzione amminica viene rigenerata

- MEA

- Preferibile per il maggior potere assorbente e i costi, ma è più volatile

Confronto col processo a carbonati caldi

- Forte esotermicità

- Circa 20 kcal/mol di CO₂ assorbita
- Problemi di innalzamento termico

- Solubilità

- Non è un problema

- Equilibrio

- Reazione esotermica reversibile
- Forti limiti termodinamici ad alta T
 - ✓ Campo di T di interesse: 25-60°C
 - ✓ Pressione: 20-30 bar

- Prestazioni simili a KOH

- ...ma processo reversibile
- Spese di esercizio decisamente inferiori al processo basato sull'idrossido

- Schema di processo

- Molto simile a quello dei carbonati caldi
- Il problema della solubilità dei carbonati è sostituito da quello delle elevate volatilità

Termodinamica

- ❑ Concentrazione della soluzione di MEA
 - da progettare in relazione alle condizioni operative nel syngas da purificare
- ❑ Purificazione ottenibile
 - Fissata la concentrazione di MEA, si ottiene conoscendo la pressione
- ❑ A 5 bar di CO₂ (3800 mmHg)
 - Si assorbono tra 5 e 6 st.ft³/Gal
 - ...ed invece con soluzioni povere di CO₂ (nemmeno poverissime) la pressione parziale di equilibrio è dell'ordine di 0.1 mmHg

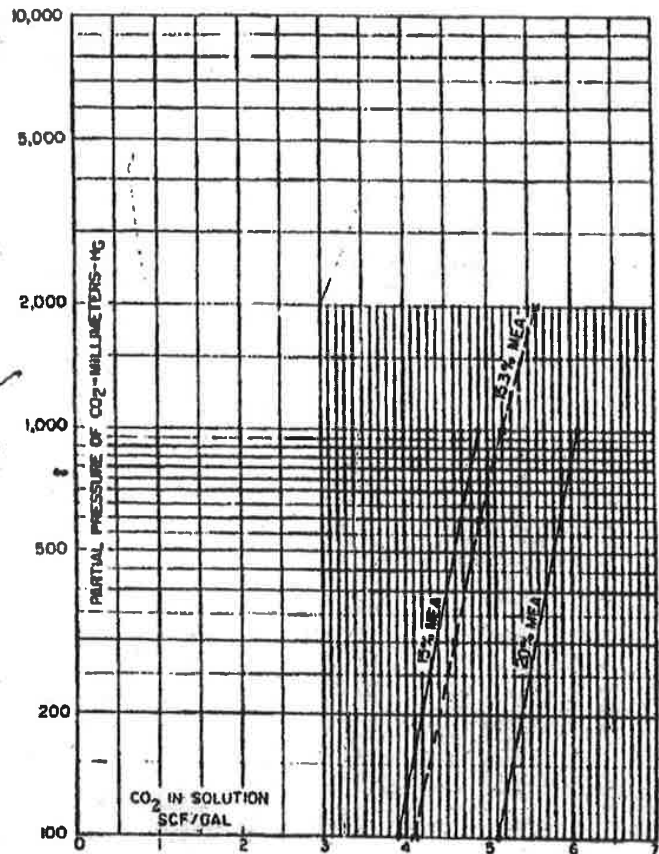


FIG. 2. Partial pressure of CO₂ over MEA solutions: --- Muson and Dodge [4]; — Jones, Prong, and Clayton [5].

Temperatura di rigenerazione

- ❑ I dati sono normalizzati per la percentuale di MEA in soluzione
- ❑ Ad alte T la rigenerazione è molto spinta
 - A 150°C le concentrazioni di CO₂ residua sono attorno a 0.01-0.02 SCF/GAL

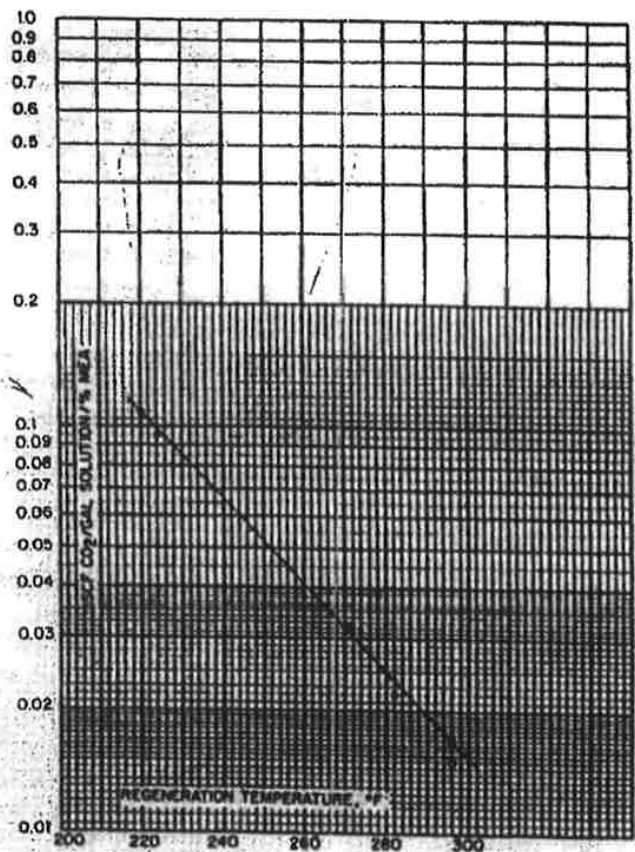


FIG. 3. Typical variations of CO₂ content in lean MEA solutions with regeneration temperature (Lead and Wood [10]).

Ammine terziarie

- ❑ **molti vantaggi**
 - minore tensione di vapore
 - minore calore di reazione
 - maggiore stabilità
 - maggiore selettività ad H₂S in presenza di CO₂
- ❑ **concentrazioni**
 - Più alte (30-50% wt.)
 - La capacità di assorbimento arriva a 0.8 moli di gas acido/mole TEA
 - ✓ (con apparecchiature in acciaio al carbonio)
- ❑ **ammine con impedimenti sterici**
 - Recentemente proposte
 - portano alla formazione di carbonati poco stabili, per l'assorbimento selettivo di H₂S e per la rimozione combinata di H₂S e CO₂.
 - Il principale vantaggio è costituito dalla elevata capacità di assorbimento
 - ✓ CO₂/ammina = 1/1 (Processo FLEXSORB di Exxon-Mobil)

ELIMINAZIONE COx RESIDUA (METANAZIONE)

Noi vedremo praticamente solo la metanazione
perché il passaggio con azoto liquido è molto costoso

La metanazione si basa sulla reazione inversa dell
steam reforming

↳ ha senso solo se ho poco da rimuovere (altrimenti
è semplice ed economica uso dell' H_2 che voglio
produrre)

Dobbiamo avere concentrazioni basse anche perché l'aumento
supereremmo troppo calore (es: 1% di CO aumento
di temperatura = $70^\circ C$)

Si usa un catalizzatore a 2 nichel supportato, $P=35 \text{ bar}$ e
 $T=250-350^\circ C$