



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PRINCIPI E IMPIANTI DI INGEGNERIA CHIMICA
“I. SORGATO”

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

PRODUZIONE DI METANOLO DA PETCOKE VIA
GASSIFICAZIONE. OTTIMIZZAZIONE DELLA QUALITÀ DEL
SYNGAS E SIMULAZIONE DEL LOOP DI SINTESI

Relatore: Prof. Alberto Bertucco

Correlatori: Ing. Guido Collodi
Ing. Maria Sudiro

Laureando: Davide Zarantonello

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Riassunto

Si riporta la descrizione dell'attività svolta nell'ambito di uno stage presso la società Foster Wheeler Italiana S.r.l. con sede a Corsico (MI). L'obiettivo è lo sviluppo di un modello di simulazione del processo di produzione di metanolo da petcoke.

Si analizzano dapprima i processi di delayed coking e di gassificazione per evidenziare le peculiarità della riqualificazione dei residui di raffineria a dare syngas.

L'analisi viene successivamente focalizzata sulla produzione di metanolo dal syngas così ottenuto, in un primo momento presentando i comuni processi industriali, successivamente sviluppando un modello di simulazione del processo.

Il modello è quindi validato con riferimento ai risultati di un impianto industriale già progettato e sulla base di questi dati si determinano i valori dei gradi di libertà.

Si presentano infine i risultati ottenuti e alcune analisi mirate a valutare l'effetto delle principali variabili operative e a migliorare l'efficienza energetica del processo stesso.

Indice

Introduzione	3
1 Produzione di <i>syngas</i> da residui di raffineria	5
1.1 Scopo della tesi	6
1.2 Delayed coking	6
1.2.1 Processo SYDEC SM	10
1.3 Gassificazione	11
1.3.1 Aspetti termodinamici	12
1.3.2 Tipologie di reattore	17
1.4 Trattamento del <i>syngas</i>	29
1.4.1 Purificazione mediante assorbimento con solvente	30
2 Produzione di metanolo da <i>syngas</i>	35
2.1 Aspetti termodinamici	35
2.2 Catalizzatori	38
2.3 Processi industriali	40
2.3.1 Processo Lurgi	41
2.3.2 Processo Johnson Matthey-Davy Process Technology	43
2.3.3 Processo Haldor Topsøe	45
2.3.4 Processo Mitsubishi	46
2.3.5 Processo Methanol Casale	48
2.4 Purificazione del metanolo	50
3 Modello del processo di sintesi di metanolo da <i>syngas</i>	53
3.1 Alimentazioni	53
3.2 Scelta delle apparecchiature e dei componenti	54

3.3	Sviluppo del modello	56
3.4	Scelta del modello termodinamico	58
3.5	Definizione dei sistemi reagenti	69
4	Validazione del modello	77
4.1	Sezione di <i>sour shift</i> e raffreddamento <i>syngas</i>	77
4.2	Sezione di compressione del <i>syngas</i>	80
4.3	Sezione di sintesi del metanolo	80
4.4	Sezione di purificazione del metanolo	83
5	Risultati delle simulazioni	89
5.1	Sezione di <i>sour shift</i> e raffreddamento <i>syngas</i>	89
5.2	Sezione di compressione del <i>syngas</i>	92
5.3	Sezione di sintesi del metanolo	94
5.4	Sezione di purificazione del metanolo	96
5.5	Effetto delle variabili principali sul <i>loop</i> di sintesi del metanolo	99
6	Analisi energetica del processo	105
6.1	Processo da gassificatore GE	105
6.2	Processo da gassificatore SHELL	114
	Conclusioni	125
	A Schemi di processo	127
	Bibliografia	141

Introduzione

La necessità di convertire il fondo del barile di greggio in prodotti di maggior valore economico è in costante aumento, si noti che tale residuo rappresenta una porzione notevole (dal 40% fino al 50-60% per i grezzi più pesanti) del barile e la sua conversione può incidere notevolmente sull'economia di raffineria. Esistono diversi tipi di residuo e diverse tecnologie per processarlo, una delle quali è il *delayed coking*, che presenta una notevole flessibilità relativamente alla qualità dell'alimentazione e per questo risulta una delle scelte preferite dalle raffinerie.

Il principale sottoprodotto del processo di *delayed coking* è il cosiddetto *petcoke*, materiale carbonioso che, in funzione dei trattamenti a cui è soggetto, può essere utilizzato nella produzione di anodi per l'industria dei metalli o, se di bassa qualità, come combustibile. La combustione (totale) può avvenire in caldaie a letto fluido circolante o in boiler tradizionali (tipo "Arch fired") mentre la combustione (ossidazione) parziale avviene in gassificatori e porta alla formazione di *syngas*, prodotto gassoso usato sia nella produzione di energia che di *chemicals*.

Proprio questo è stato lo spunto da cui ha preso corpo l'obiettivo del lavoro: simulare l'intero processo nell'ottica della produzione di metanolo da *syngas* ottenuto via gassificazione di *petcoke*. Si sono considerati due diversi *syngas*, formati dalla gassificazione di 100 ton/h di *petcoke* (assunta come base di calcolo) in gassificatori di tipo Shell e General Electric (GE). L'obiettivo si è tradotto nello sviluppo di un modello di simulazione del "processo metanolo" fedele alle comuni prestazioni industriali, per la cui realizzazione è stato utilizzato il simulatore di processo PROII™.

Nel primo capitolo si trattano gli aspetti generali della produzione di *syngas* da residui di raffineria. L'attenzione è rivolta dapprima al processo di *delayed coking* del quale è portato un esempio di applicazione industriale. Successivamente si descrive il processo

di gassificazione analizzandone sia gli aspetti termodinamici che le tipologie di reattore comunemente utilizzate. Si approfondisce infine lo stadio di purificazione del *syngas* mediante assorbimento fisico.

Nel secondo capitolo si presenta il processo di produzione di metanolo da *syngas*, si prendono in esame gli aspetti termodinamici delle reazioni di sintesi, le caratteristiche dei catalizzatori comunemente utilizzati e i principali processi industriali. Infine si riporta una nota riguardo la purificazione del metanolo per raggiungere i gradi di purezza commerciali.

Il terzo capitolo presenta il modello di simulazione sviluppato. L'attenzione è inizialmente rivolta alle due alimentazioni considerate, ai modelli di apparecchiature e allo schema concettuale di processo. Si è inoltre affrontato un approfondimento sul modello termodinamico adeguato alla descrizione del sistema in esame e sui sistemi reagenti.

Il quarto capitolo, a completamento del terzo, ha lo scopo di definire le condizioni imposte al simulatore al fine di validare il calcolo. A tale scopo si prendono come riferimento le prestazioni di un impianto metanolo già progettato (dati di proprietà della società).

Nel quinto capitolo si riportano, per ogni sezione del processo, i risultati delle simulazioni e, in aggiunta, è presentata l'analisi dell'effetto delle principali variabili operative sulle prestazioni della sezione di sintesi del metanolo.

A chiudere il lavoro, nel sesto capitolo, l'analisi energetica del processo viene condotta mediante la *Pinch Technology Analysis*. Attraverso questa tecnica si definiscono alcuni schemi di processo integrati dal punto di vista energetico. Gli schemi base e quelli integrati sono presentati in Appendice A.

Si desidera ringraziare la società Foster Wheeler Italiana S.r.l. e tutto il dipartimento di processo, in particolare l'ing. Luigi Bressan per l'opportunità offerta. Sincera gratitudine è inoltre rivolta all'ing. Guido Collodi per il costante supporto durante lo svolgersi del lavoro.

Capitolo 1

Produzione di *syngas* da residui di raffineria

L'interesse verso i residui di raffineria nasce dalla necessità di aumentare la resa del processo di raffinazione nei confronti dei prodotti leggeri, di maggior valore economico, nonché di sfruttare quella che risulta essere una percentuale rilevante del barile.

Con “residuo di raffineria” si intende solitamente il prodotto di fondo della colonna *vacuum* (colonna di distillazione del greggio operante in depressione): i maggiori problemi legati al suo utilizzo sono dovuti alla complessa composizione, ricca in metalli, zolfo e composti aromatici pesanti. Il trattamento dei residui sfrutta diverse tecnologie che possono essere classificate come in Tabella 1.1 [Rana e altri, 2007].

Tabella 1.1: *Classificazione delle tecnologie per la lavorazione dei residui di raffineria [Rana e altri, 2007].*

Non-catalytic processes	Catalytic processes
Solvent deasphalting	Residue fluid catalytic cracking (FCC)
Thermal	Hydroprocessing
Gasification	Fixed bed hydrotreating
Delayed coking	Fixed bed hydrocracking
Fluid coking	Slurry hydrocracking
Flexicoking	Ebullated bed hydrotreating
Visbreaking	Ebullated bed hydrocracking

La via considerata per il caso in esame è il processo termico di *delayed coking* che porta

alla produzione di *petroleum coke* (*petcoke*): questo costituirà l'alimentazione dello stadio di gassificazione per la produzione del gas di sintesi (*syngas*). In Figura 1.1 si mostra la via appena enunciata.

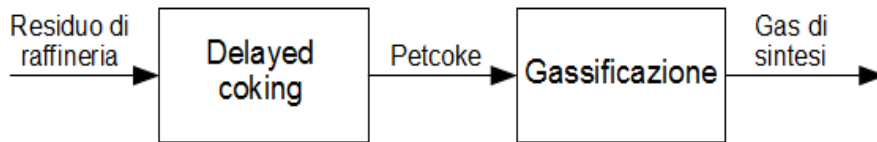


Figura 1.1: Schema a blocchi della produzione di syngas da residui di raffineria.

1.1 Scopo della tesi

Obiettivo di questo lavoro è studiare la sintesi di metanolo a partire da residui di raffineria. Ci si concentra in particolare sull'effetto della composizione dell'alimentazione allo stadio di sintesi nei confronti dell'economia globale di processo. Le fasi principali del processo sono la produzione di gas di sintesi (*syngas*) da gassificazione di residui di raffineria, il suo condizionamento, la sintesi di metanolo su letto catalitico e la sua purificazione. Ci si propone di simulare questi stadi, a meno del processo di gassificazione, con il software PROII™ con lo scopo di sviluppare uno strumento operativo per la progettazione di processo. Verranno prese in esame due tipologie di gassificatore. In questo primo capitolo sono descritti i diversi stadi del processo.

1.2 Delayed coking

Il *delayed coking* è un processo di *cracking* termico usato in raffineria per convertire i residui petroliferi (o miscele) in prodotti quali *kerosene*, *light gas oil* (LGO), *heavy gas oil* (HGO) e *petcoke*. Le caratteristiche di quest'ultimo, come evidenziato nel seguito, sono funzione delle condizioni operative e del tipo di alimentazione: grazie alla flessibilità concessa dal processo nei confronti di quest'ultima variabile, il *delayed coking* è una tecnica molto utilizzata industrialmente. In Figura 1.2 [Rodriguez-Reinoso e altri, 1998] è mostrata una rappresentazione schematica del processo.

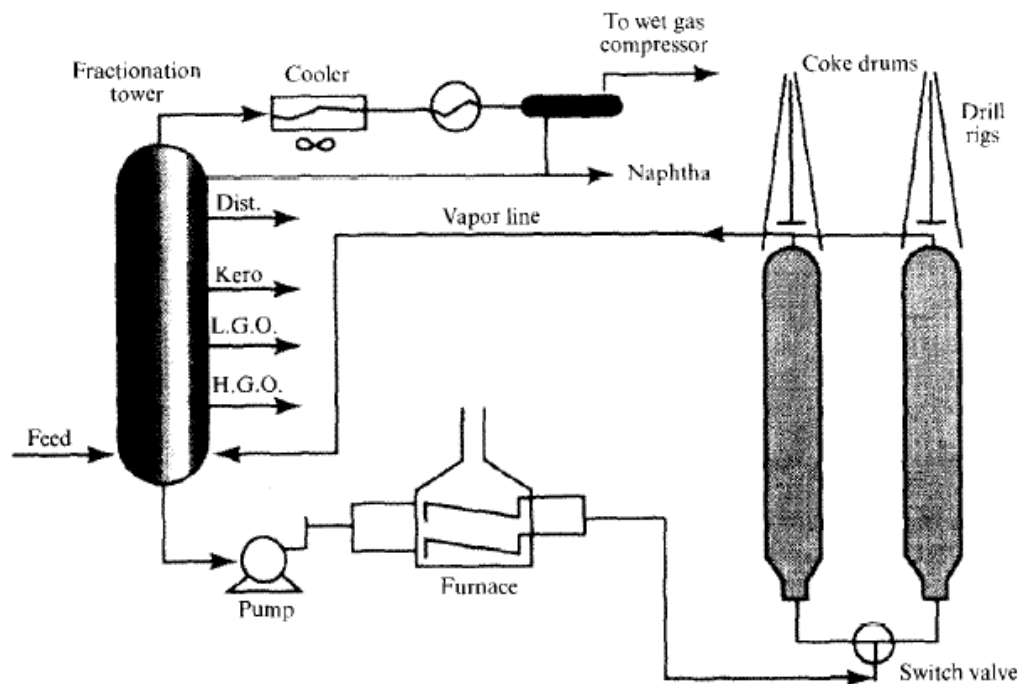


Figura 1.2: Schema del processo di delayed coking [Rodriguez-Reinoso e altri, 1998].

Dalla colonna frazionatrice del greggio (colonna di *topping* operante in depressione) si estraggono in testa i prodotti leggeri mentre al fondo il residuo a $\sim 350^{\circ}\text{C}$. Questo è inviato in una fornace prima di entrare nei serbatoi (*coke drums*) dove avviene il processo di *coking* vero e proprio. La funzione della fornace è di riscaldare la corrente di fondo della colonna frazionatrice ad una temperatura di circa 500°C per pochi minuti. In questo modo (garantendo cioè bassa temperatura e tempo di permanenza) si evita che il processo di *coking* abbia inizio nella fornace o nelle tubazioni di collegamento a valle della stessa. Dai serbatoi di *coking* si estrae dal fondo il prodotto solido (*petcoke*) e dalla testa una fase vapore ricircolata alla colonna frazionatrice.

Il processo di *coking* all'interno dei serbatoi è di natura discontinuo, lo si rende continuo utilizzando due o più serbatoi che operano in parallelo, mentre uno è in esercizio (ovvero si sta riempiendo di *coke*), l'altro è in rigenerazione (semplificando, si eseguono le fasi di raffreddamento, rimozione *coke* e riscaldamento). La fornace lavora invece in continuo e attraverso una valvola (*switch valve*) è possibile alimentare in modo alternato i due serbatoi: in questo modo si realizzano cicli produttivi che, nelle configurazioni più comuni, durano (per la sola fase di *coking*) 12 o 16 ore. Come detto in precedenza, in funzione

della qualità dell'alimentazione e delle condizioni operative (in particolare temperatura e pressione) si può ottenere un prodotto solido di qualità variabile. Le principali tipologie e relative applicazioni sono [Rana e altri, 2007]:

Anode coke: Carbone utilizzato, dopo processo di calcinazione, per produrre anodi per l'industria dell'alluminio. È necessario basso contenuto di asfaltene¹, metalli e acido solfidrico.

Needle coke: Carbone pregiato utilizzato per produrre anodi per l'industria dell'acciaio. È richiesta un'alimentazione ad elevata purezza e particolari accorgimenti operativi nelle fasi di *coking* e calcinazione.

Shot coke: Carbone di minor pregio utilizzato come combustibile. Può contenere maggiori percentuali di metalli e acido solfidrico.

In Tabella 1.2 [Meyers, 1986] si riassumono alcune composizioni tipiche dei materiali appena elencati.

Tabella 1.2: Proprietà tipiche di fuel coke e anode coke [Meyers, 1986].

	Fuel-grade green coke	Anode-grade calcined coke
Sulfur [wt%]	2.5-3.5	1.7-3.0
Ash [wt%]	0.1-0.3	0.1-0.3
Nickel [ppm]	N.D.	165-350
Vanadium [ppm]	200-400	120-350
Volatile matter [wt%]	9-12	<0.25
Bulk density [g/cm³]	N.D.	0.80
Real density [g/cm³]	N.D.	2.06

Il *petcoke* si forma durante la fase di riempimento dei serbatoi secondo un meccanismo diviso in quattro fasi: partendo dalla formazione di sfere di mesofase nella fase liquida si ha la crescita e la coalescenza delle stesse fino allo sviluppo di una mesofase omogenea in tutta la massa liquida, che poi si trasforma in fase carboniosa. Tutto questo avviene durante il riempimento del serbatoio, un processo schematizzato in Figura 1.3 [Rodriguez-Reinoso e altri, 1998].

¹Frazione di greggio ricca in metalli pesanti quali vanadio e nickel ma anche calcio, acido solfidrico, ossigeno e azoto.

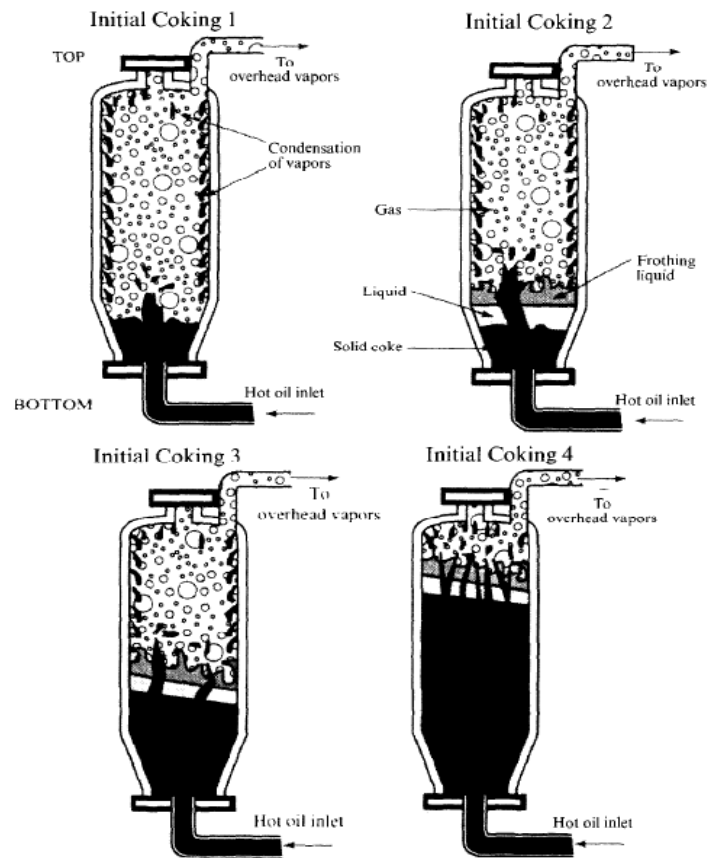


Figura 1.3: Rappresentazione delle fasi di riempimento dei serbatoi di coking [Rodriguez-Reinoso e altri, 1998].

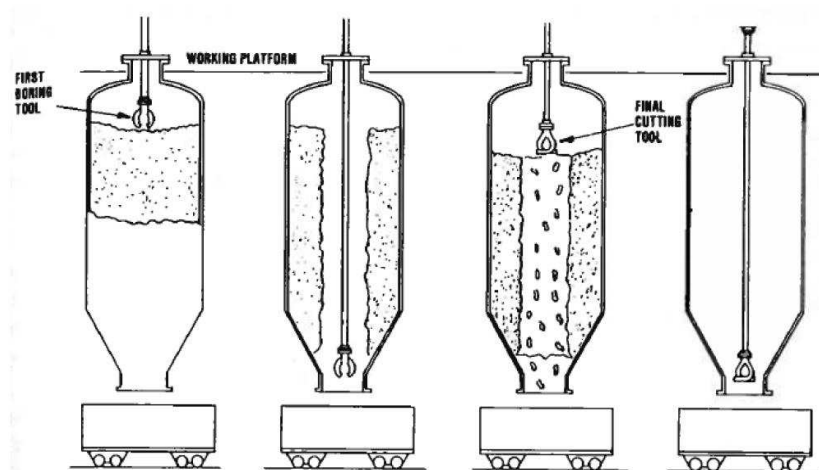


Figura 1.4: Rappresentazione della fase di decoking dei serbatoi di coking [Higman e van der Burgt, 2003].

Dopo la fase di esercizio, il serbatoio passa alla rigenerazione che prevede le seguenti operazioni: iniezione di vapore (per completare il *coking* della fase liquida in testa al serbatoio), raffreddamento con acqua, *decoking* e riscaldamento con vapore. In Figura 1.4 [Higman e van der Burgt, 2003] è schematizzata la fase di *decoking*: consiste in una perforazione iniziale della massa solida e successiva rimozione completa mediante testa rotante che inietta acqua ad alta pressione. In letteratura [Adams, 2010; Ellis e Christopher, 1998] sono presenti ulteriori approfondimenti impiantistici.

1.2.1 Processo SYDECSM

Un esempio di applicazione industriale del processo *delayed coking* è la tecnologia di proprietà della società Foster Wheeler, SYDECSM, che ricopre una posizione di rilievo nel mercato con numerose realizzazioni impiantistiche. L'alimentazione principale del processo è costituita dal prodotto di fondo della colonna *vacuum*, con la possibilità di aggiungere una piccola percentuale costituita dal fondo della colonna frazionatrice dell'impianto FCC (*Fluid catalytic cracking*). In Tabella 1.3 [Foster Wheeler, 2005] sono riportate le rese tipiche del processo in funzione di diverse alimentazioni.

Il petcoke ottenibile con il processo SYDECSM si divide in:

Fuel grade coke: Alimentazione con percentuali anche alte di zolfo e metalli pesanti. Bassa pressione e temperatura di esercizio. Ridotto riciclo della fase vapore dalla testa dei *coke drums* verso la colonna frazionatrice.

Speciality grade coke: Comprende *Anode* e *Needle coke*. Alimentazione più leggera, maggiore temperatura e pressione di esercizio. Alto riciclo della fase vapore dalla testa dei *coke drums* verso la colonna frazionatrice.

In Tabella 1.4 [Foster Wheeler, 2005] sono riportati alcuni valori tipici ottenuti dalla caratterizzazione dei prodotti sopra elencati.

Le apparecchiature fondamentali del processo sono le fornaci e i serbatoi di *coking*, le cui caratteristiche tecniche sono di proprietà della società Foster Wheeler e non possono essere riportate nel presente lavoro. In generale il diametro medio dei *coke drum*, relativo ad una produzione di 55000-60000 BPSD, è di circa 8.5 m [Foster Wheeler, 2005].

Si chiude la parte relativa al *delayed coking* con un importante esempio di applicazione

Tabella 1.3: Dati di resa del processo SYDECSM in funzione di diverse alimentazioni [Foster Wheeler, 2005].

	Orinoco Heavy	Merey Blend	Maya	Mixed Arabian
Gas [LV%]	5.36	5.52	5.58	5.2
C ₃ /C ₄ [LV%]	7.04	7.66	7.08	6.64
Naphtha [LV%]	14.07	16.71	13.5	12.64
LCGO [LV%]	28.38	20.79	20.81	31.24
HCGO [LV%]	28.48	20.79	20.81	31.24
Coke [wt%]	32.44	35.77	39.8	30.91
Sulfur (in coke) [wt%]	4.65	3.96	6.02	6.39

Tabella 1.4: Caratterizzazione dei prodotti del processo SYDECSM. (a) caratteristiche fuel coke, (b) caratteristiche anode coke [Foster Wheeler, 2005].

(a) Fuel coke		(b) Anode coke		
			Green	Calcined
VCM [wt%]	< 12			
Moisture [wt%]	8-12	VCM, dry basis [wt%]	8-12	0.3
HGI [-]	35-70	Sulfur [wt%]	< 3.0	< 3.0
Sulfur [wt%]	3.5-7.0	Ash [wt%]	< 0.3	< 0.3
		Nichel [ppmv]	< 200	< 200
		Vanadium, [ppmv]	< 200	< 200
		HGI [-]	80	-

industriale; si riporta inoltre in Tabella 1.5 [Foster Wheeler, 2005] una composizione tipica di *petcoke* ottenuto con il processo SYDECSM.

1.3 Gassificazione

La gassificazione è un processo di conversione di un combustibile solido, liquido o gassoso in un gas, spesso identificato come *syngas*, costituito prevalentemente da idrogeno e monossido di carbonio. Questo prodotto può essere utilizzato (dopo opportune purificazioni/condizionamenti) direttamente come combustibile, convertito in altri combustibili o impiegato come reagente in sintesi chimiche. Il processo di gassificazione è basato su

Tabella 1.5: *Analisi elementare di un fuel coke prodotto dal processo SYDECSM [Foster Wheeler, 2005].*

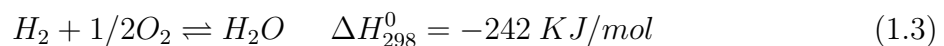
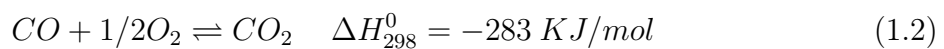
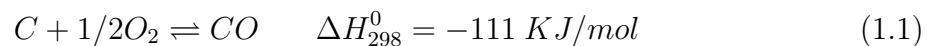
Basis: 10VCM, 5 wt% S, Dry	
C	88
H	3.8
S	5
N	1.65
O	1.20
Ash	0.35
HHV [Btu]	15580
LHV [Btu]	15460

reazioni di ossidazione parziale che utilizzano come agenti ossidanti (presenti in difetto in quanto l'ambiente è riducente) ossigeno (puro o aria) o vapore, in funzione della particolare applicazione. Le possibili alimentazioni del processo sono molte: gas naturale, residui pesanti di raffineria, carbone o biomasse.

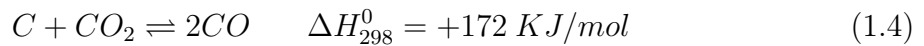
1.3.1 Aspetti termodinamici

Nel processo di gassificazione i fenomeni principali sono simili per i diversi tipi di alimentazione, per cui ha senso studiare la termodinamica relativa al solo processo di gassificazione del carbone, salvo poi evidenziare separatamente l'influenza della specifica alimentazione. La temperatura di esercizio è solitamente compresa tra gli 800 e i 1800°C, in funzione dell'intervallo di rammollimento delle ceneri; in queste condizioni le cinetiche sono tali da poter considerare, per la maggior parte dei processi, le reazioni in condizioni di equilibrio. La gassificazione del carbone prevede numerose reazioni, le principali sono elencate di seguito [Higman e van der Burgt, 2003].

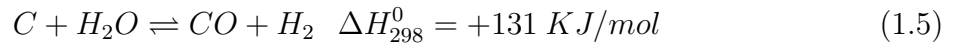
Reazioni di combustione:



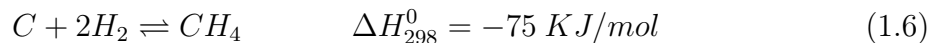
Reazione di Boudouard:



Reazione di *steam gasification*:

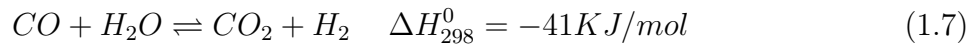


Reazione di metanazione:

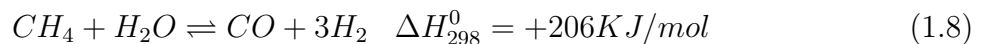


A partire dalle reazioni 1.4, 1.5 e 1.6, si possono ricavare altre due reazioni:

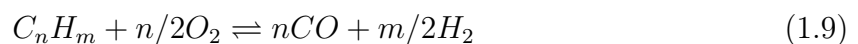
Reazione di *shift* del monossido di carbonio (*water gas shift*):



Reazione di *steam reforming* del metano:



Nel caso di alimentazioni reali (anche il carbone contiene idrogeno) la reazione globale può essere scritta come (nel caso del carbone $m=n=1$):



In precedenza (cfr. Tabella 1.5) si è visto che nella composizione tipica di *petcoke* da *delayed coking* sono presenti altre specie quali azoto, ossigeno e zolfo. Lo zolfo può essere convertito a H_2S e COS , l'azoto a NH_3 e HCN : tali composti sono prodotti in ridotta quantità e non hanno effetti rilevanti sul processo di purificazione [Higman e van der Burgt, 2003]. Si deve in ogni caso porre attenzione al loro effetto nei confronti dei trattamenti a valle, che possono richiedere la loro completa rimozione. Studi sulla gassificazione del *petcoke* presenti in letteratura [Nagpal e altri, 2005; Sudiro e altri, 2010] hanno fatto uso del sistema di reazioni appena presentato ottenendo buoni risultati nelle simulazioni condotte.

Una volta presentata la chimica del processo di gassificazione è opportuna una valutazione degli effetti delle variabili operative pressione e temperatura. L'applicazione industriale di questo processo è condotta ad una pressione compresa tra i 10 e i 90 bar

in virtù del risparmio generato, in termini energetici, per la compressione e la riduzione delle dimensioni delle apparecchiature. La scelta della pressione operativa è comunque legata ad altre considerazioni, quali la pressione di esercizio delle apparecchiature a valle del gassificatore e il costo di approvvigionamento dell'ossigeno. Nel caso ad esempio in cui il *syngas* viene usato in un ciclo combinato per la produzione di energia (processo IGCC), la pressione richiesta in turbina è di circa 20 bar, perciò il gassificatore può essere esercito ad una pressione leggermente superiore (sufficiente a sopperire alle perdite di carico). Nel caso invece in cui il *syngas* sia inviato alla sintesi di ammoniaca (condotta a pressione $\leq 130-180$ bar) queste considerazioni si scontrano con l'impossibilità tecnica di condurre la gassificazione a pressioni così elevate e con le complicazioni legate all'uso dell'agente ossidante ad alta pressione. In generale l'effetto della pressione sulle prestazioni del processo può essere analizzato con riferimento alle Figure 1.5 e 1.6 [Higman e van der Burgt, 2003], relative al caso di gassificazione di carbone. Entrambi i grafici si riferiscono ad una temperatura di esercizio di 1000°C , una condizione in cui si nota l'aumento della frazione molare nel *syngas* delle specie CO_2 e CH_4 (cfr. Figura 1.5) all'aumentare della pressione operativa. Di conseguenza (cfr. Figura 1.6) la resa in *syngas* (rapporto $(\text{H}_2 + \text{CO})/\text{Feed}$) si riduce e il potere calorifico aumenta (a causa dell'aumento della concentrazione in metano).

Per quanto riguarda la temperatura, la scelta è funzione delle caratteristiche delle ceneri (in particolare della loro temperatura di rammollimento) e del tipo di gassificatore scelto (maggiori dettagli nel seguito). L'effetto della temperatura sul prodotto di reazione è valutato considerando le Figure 1.7 e 1.8 [Higman e van der Burgt, 2003]. Gli andamenti riportati sono relativi ad una pressione operativa di 30 bar: in queste condizioni è necessario operare ad una temperatura superiore ai 1300°C in modo da ridurre la formazione di CO_2 e CH_4 .

Per la gassificazione è possibile utilizzare ossigeno oppure aria come agente ossidante. La scelta ricade solitamente sulla prima alternativa in modo da avere un maggior potere calorifico residuo (non si ha consumo di energia per scaldare la frazione di azoto presente nell'aria) e non avere un *syngas* diluito in azoto. L'impiego di ossigeno porta però ad un aumento dei costi legato alla produzione dello stesso. Come si vedrà nel seguito vi sono diverse alternative industriali che utilizzano entrambi gli agenti ossidanti.

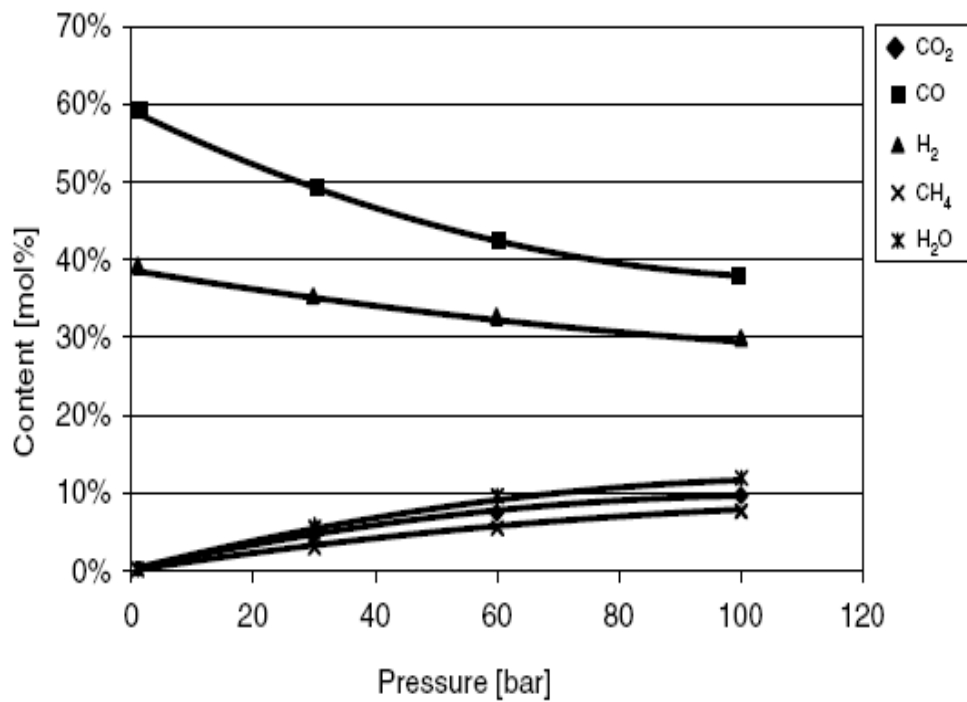


Figura 1.5: Effetto della pressione operativa sulla composizione del syngas in uscita [Higman e van der Burgt, 2003].

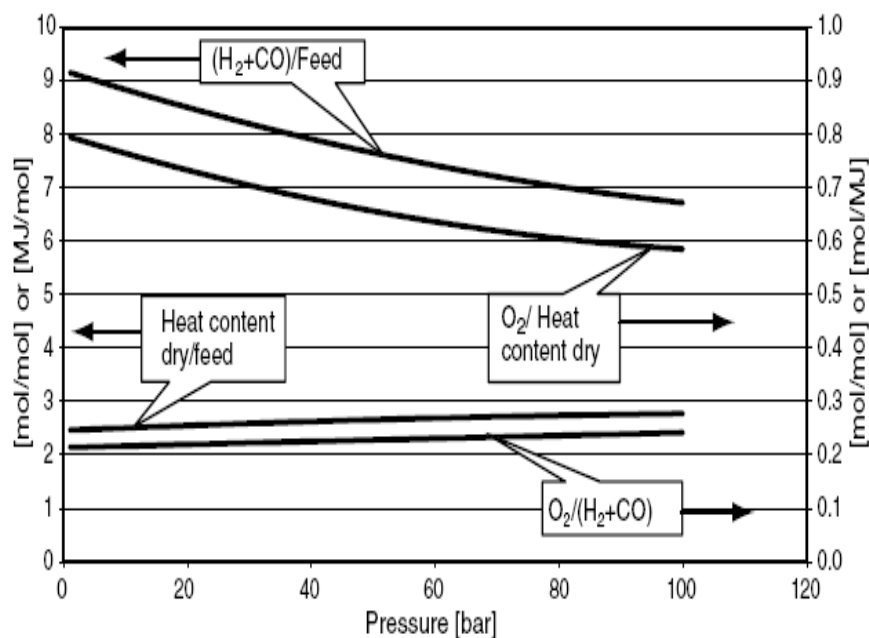


Figura 1.6: Effetto della pressione operativa su alcuni rapporti caratteristici [Higman e van der Burgt, 2003].

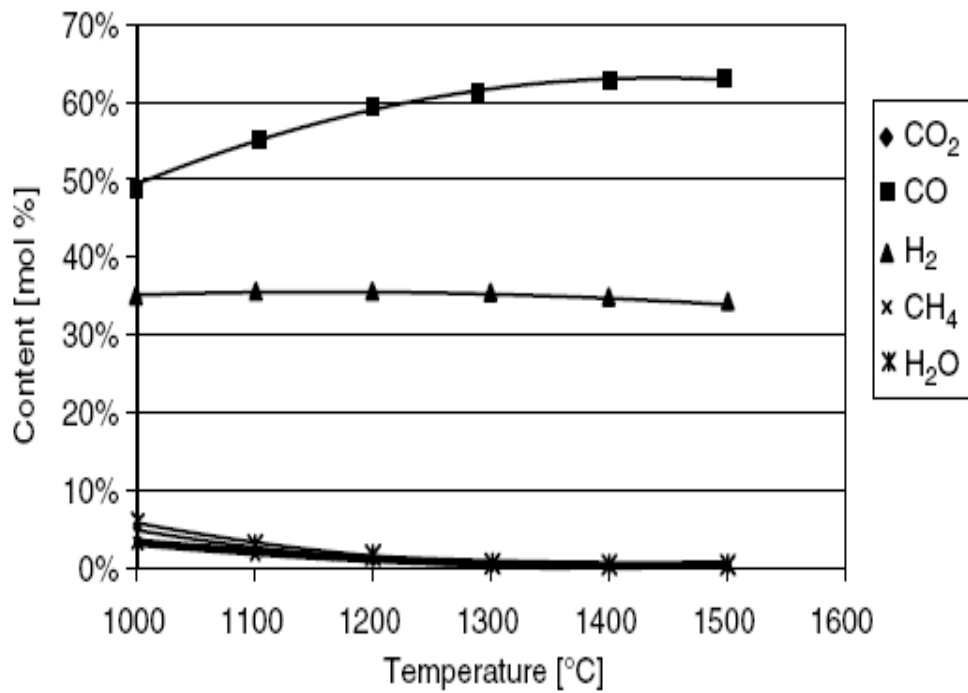


Figura 1.7: Effetto della temperatura operativa sulla composizione del syngas in uscita [Higman e van der Burgt, 2003].

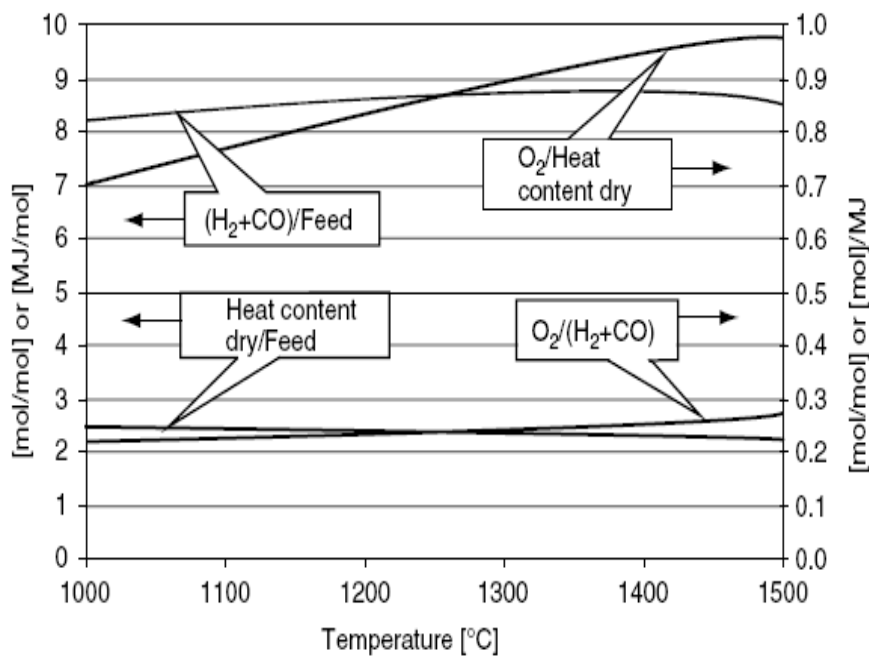


Figura 1.8: Effetto della temperatura operativa su alcuni rapporti caratteristici [Higman e van der Burgt, 2003].

1.3.2 Tipologie di reattore

Nella realizzazione pratica dei processi di gassificazione si utilizzano diverse tipologie di reattore, che possono essere classificate in funzione del regime di flusso realizzato:

- reattori a letto mobile;
- reattori a letto fluidizzato;
- reattori a letto trascinato.

Segue una breve descrizione, finalizzata ad individuare la migliore strategia per la gassificazione di *petcoke*.

Reattori a letto mobile

Questo tipo di reattore è stato il primo ad essere sviluppato e applicato alla gassificazione del carbone. Sono state progettate diverse varianti in funzione della configurazione di flusso: *downdraft*, *updraft*, *cross current* e *open core*. La prima è la più comune, caratterizzata dal letto di combustibile solido (alimentato dall'alto, pezzatura 5-50 mm) che scende lentamente con il procedere della gassificazione. Dal basso, in controcorrente, viene alimentato l'agente ossidante (ossigeno e vapore) con una portata tale da realizzare un elevato tempo di permanenza (15-30 minuti). Il profilo di temperatura all'interno del reattore è rappresentato in Figura 1.9 [Higman e van der Burgt, 2003] ed è solitamente compreso tra i 400-500 e i 1000°C. Dall'alto verso il basso si possono individuare quattro zone che corrispondono ai diversi stadi della gassificazione: essiccazione, devolatilizzazione (o pirolisi), gassificazione e combustione. Il gas in uscita è a bassa temperatura (300-500°C) e per questo contiene tar² e idrocarburi leggeri. Di conseguenza è solitamente necessario uno stadio di purificazione prima di procedere con le operazioni successive.

Tra le varie realizzazioni industriali, la più importante è il processo Lurgi dry ash (e relative varianti) in cui la gassificazione è condotta alla pressione di ~30 bar. Le caratteristiche principali di questo processo sono:

- ridotto consumo di ossigeno;
- elevato consumo di vapore (per controllare la temperatura);

²Composti aromatici e poliaromatici con massa molecolare superiore al benzene.

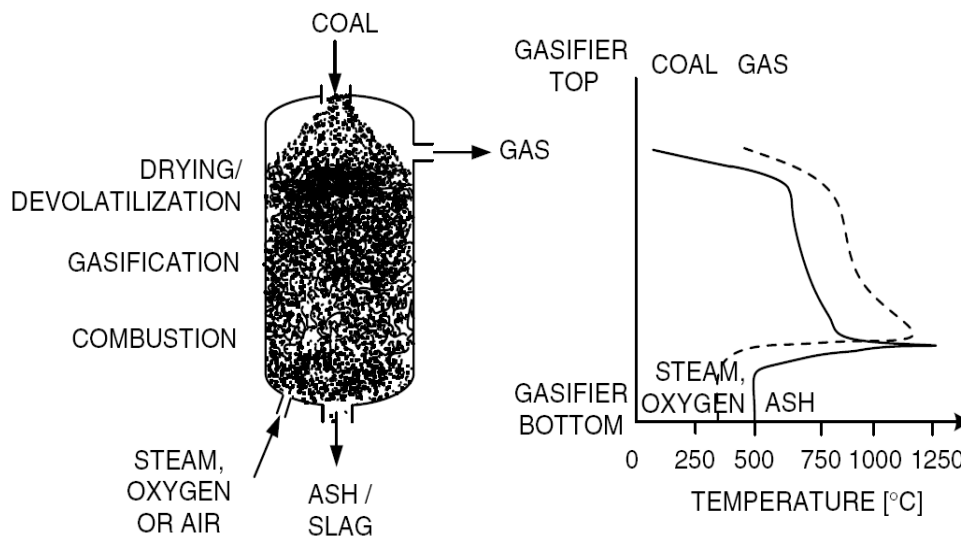


Figura 1.9: Rappresentazione di un reattore a letto mobile (downdraft) con relativi profili di temperatura delle fasi solida e gassosa [Higman e van der Burgt, 2003].

- produzione di vapore mediante recupero termico nel reattore (camicia di raffreddamento);
- ridotta capacità massima del reattore (nella configurazione più sviluppata, può raggiungere le 1000 ton/giorno [Foster Wheeler, 2010]);
- elevato contenuto di impurezze nel *syngas*, quali tar, fenolo e idrocarburi leggeri (in particolare metano, >10%mol [Foster Wheeler, 2010]).

In generale, la quasi totalità degli impianti esistenti non utilizza questo tipo di reattore per la gassificazione del *petcoke*. In letteratura si trovano però lavori [Nagpal e altri, 2005] che dimostrano la possibilità teorica del loro impiego con l'alimentazione in esame. Lo sviluppo del picco di temperatura nella parte bassa del reattore (cfr. Figura 1.9) rende in ogni caso necessario uno studio dettagliato dell'apparecchiatura.

Reattori a letto fluidizzato

In questo tipo di reattori si possono realizzare principalmente due regimi di flusso al variare della velocità della corrente di agente ossidante. In particolare, all'aumentare di tale velocità si raggiunge dapprima la condizione di letto bollente e successivamente

quella di letto circolante. In questo sistema quindi, le particelle di carbone e di cenere sono sospese in un flusso gassoso alimentato dal fondo che va verso la parte superiore del reattore. La corrente di agente ossidante svolge quindi il doppio ruolo di reagente e di mezzo sospendente. In Figura 1.10 [Higman e van der Burgt, 2003] è presente una tipica rappresentazione del sistema: si riporta soltanto lo schema relativo ad un regime di flusso (letto bollente) in quanto l'obiettivo è di analizzare e giustificare le condizioni di esercizio medie di questa tipologia di reattori (a letto fluidizzato) senza scendere nei dettagli delle singole applicazioni.

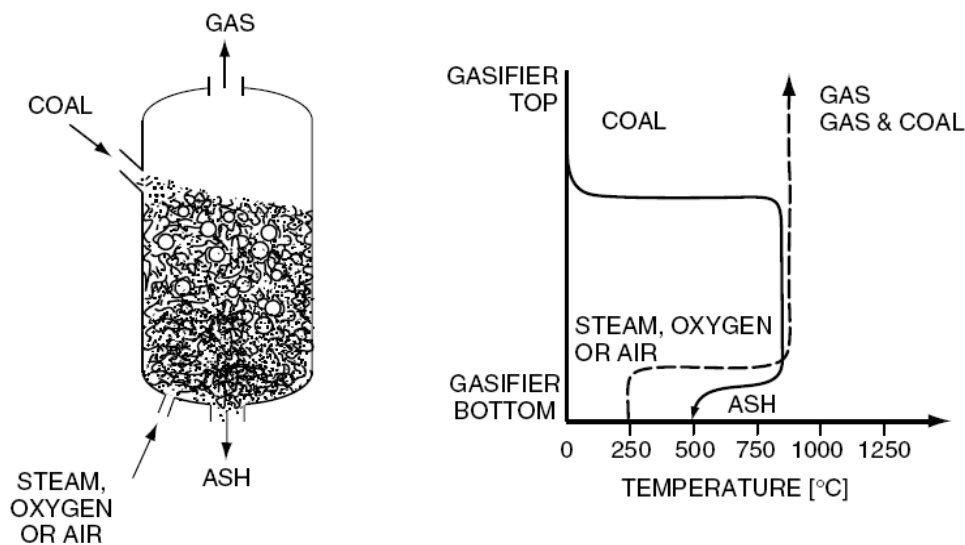


Figura 1.10: Rappresentazione di un reattore a letto fluidizzato (bollente) con relativi profili di temperatura delle fasi solida e gassosa [Higman e van der Burgt, 2003].

In Figura 1.10 si nota l'andamento pressoché uniforme della temperatura all'interno del reattore, caratteristica comune ai sistemi caratterizzati da un elevato mescolamento interno. La maggior parte del solido contenuto nel reattore è cenere che esce con la corrente di *syngas*. Se la temperatura di esercizio sale, superando quella di rammollimento della cenere (950-1100°C nel caso di alimentazione costituita da carbone), si registra l'agglomerazione delle particelle con conseguente aumento delle dimensioni e discesa verso il fondo del reattore. Questa condizione può causare problemi di rimozione della cenere, un'operazione che avviene mediante una griglia sul fondo e un ciclone in testa al reattore. Al contrario, una temperatura troppo bassa porta ad un aumento dei tar presenti nel *syngas*. Nelle realizzazioni comuni si alimentano particelle di dimensioni di 10mm

(per evitare un eccessivo carico al sistema di abbattimento polveri ed evitare problemi di stabilità del letto) e si realizzano tempi di permanenza dai 10 ai 50 secondi. Si elencano le principali realizzazioni industriali di reattori a letto fluidizzato.

Reattori a letto circolante Lurgi - Foster Wheeler I reattori a letto circolante più diffusi a livello industriale sono quelli sviluppati dalle aziende Lurgi e Foster Wheeler: entrambi sfruttano lo stesso principio salvo differire nei dettagli tecnici. In Figura 1.11 [Higman e van der Burgt, 2003] si vede lo schema del reattore Lurgi. Per quanto riguarda la gassificazione di *petcoke*, nessuno dei due reattori è utilizzato estensivamente a livello industriale, dove trovano invece applicazione per quanto riguarda la gassificazione di biomassa.

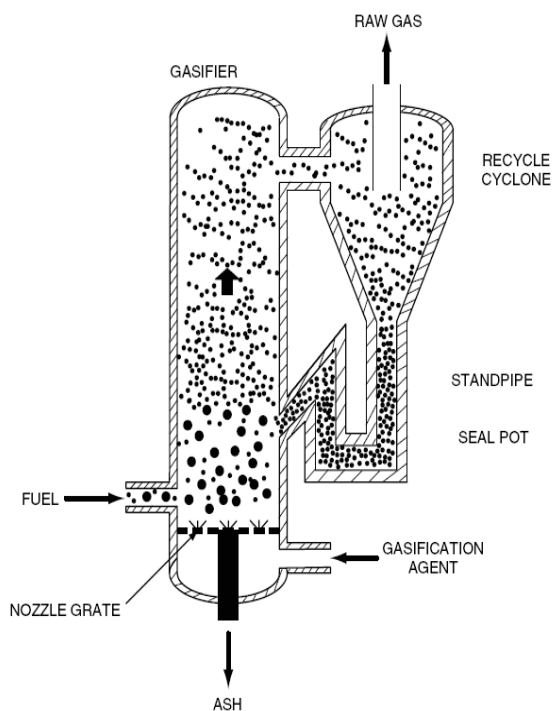


Figura 1.11: Schema del reattore a letto circolante Lurgi [Higman e van der Burgt, 2003].

Reattore a doppio letto SilvaGas[®] La differenza concettuale dei reattori a doppio letto rispetto agli altri è legata al modo di fornire il calore necessario al processo endotermico di gassificazione. L'idea è di trasferire il *char* prodotto dalla gassificazione ad un combustore dove avviene la reazione con aria, e di trasferire l'energia sviluppata al

gassificatore mediante ricircolazione di un solido inerte (solitamente sabbia). Esistono diversi esempi di impianto (allo stato di progettazione o esercizio) che fanno uso di uno o due reattori operanti in regime di letto fluidizzato. Uno dei principali vantaggi di questo sistema è legato alla possibilità di usare come agente ossidante aria senza inquinare il gas prodotto. Un esempio di sistema con due reattori è il processo SilvaGas[®] rappresentato in Figura 1.12 [Higman e van der Burgt, 2003]. Maggiori dettagli tecnici si trovano in letteratura [Kasper, 2009; Paisley e altri, 2001].

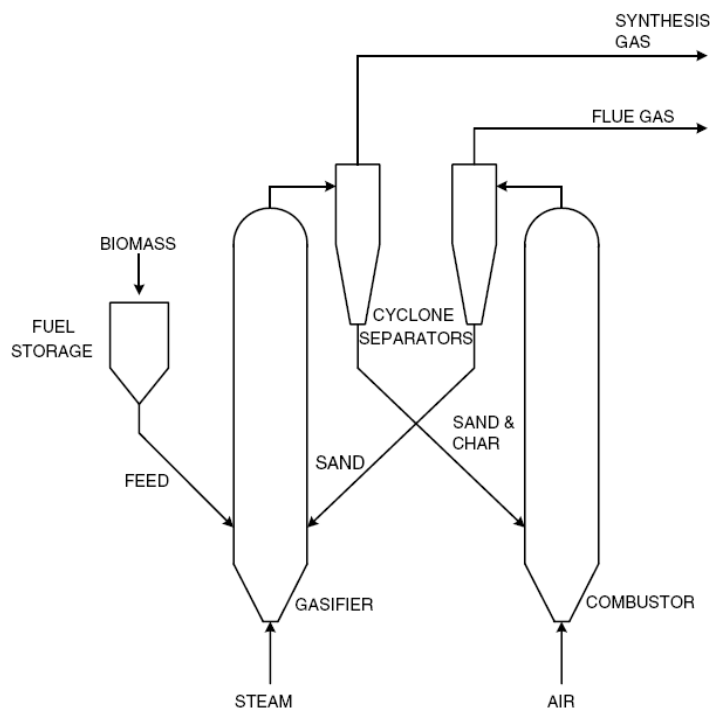


Figura 1.12: Schema del reattore a doppio letto SilvaGas[®] [Higman e van der Burgt, 2003].

Ci si vuole focalizzare in questa sede sulla valutazione dell'applicabilità della tecnica al processo in esame. Attualmente i reattori a doppio letto sono usati soltanto a livello di impianti dimostrativi per la gassificazione di biomassa, anche se esistono studi basati sull'applicazione di questa tecnica in sistemi alimentati a *petcoke* [Sudiro e altri, 2010]. In generale però, diversi autori [Paisley e altri, 2001; Sudiro e altri, 2010] sono lontani dal ritenere pienamente soddisfacente lo stato attuale dello sviluppo di questo tipo di gassificatori: i problemi sono sostanzialmente riconducibili alla difficoltà di fornire tutto il calore necessario allo stadio di gassificazione. La necessità di sistemi esterni per la

fornitura di energia aumenta i costi di esercizio del processo, che rimane a tutt'oggi la principale causa della sua mancata diffusione.

Reattori a letto trascinato

In questo tipo di gassificatori l'alimentazione fluisce in equicorrente con l'agente ossidante (ossigeno e vapore) realizzando ridotti tempi di permanenza nel sistema (0.5-5 sec). I sistemi a letto trascinato lavorano ad una temperatura tale da portare le ceneri allo stato rammollito, solitamente tra i 1300 e i 1500°C. In queste condizioni si ha la decomposizione delle frazioni più pesanti (quali i tar), un'elevata conversione del carbonio (>99%) e una ridotta frazione di metano nel gas prodotto. Le pressioni di esercizio sono variabili, a seconda dell'applicazione industriale, tra i 20 e i 70 bar. In Figura 1.13 [Higman e van der Burgt, 2003] si mostra una rappresentazione del sistema.

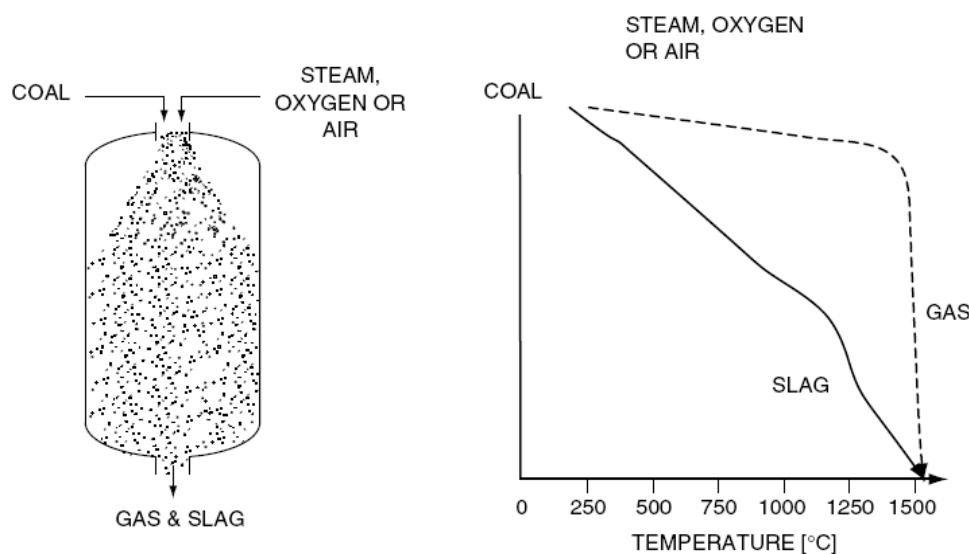


Figura 1.13: Rappresentazione di un reattore a letto trascinato con relativi profili di temperatura delle fasi solida e gassosa [Higman e van der Burgt, 2003].

Rispetto ai reattori visti in precedenza (cfr. Figure 1.9 e 1.10) si nota l'omogeneità della temperatura all'interno del reattore, grazie all'elevata turbolenza, come nel caso di reattore a letto fluidizzato, ma una maggior temperatura dei gas in uscita. A tal fine sono necessarie maggiori quantità di agente ossidante. Una delle caratteristiche principali di questi reattori è la capacità di trattare diverse tipologie di alimentazioni, sia solide sia liquide, una volta che siano state atomizzate in modo da raggiungere una dimensione

caratteristica adeguata al tipo di flusso realizzato. In Tabella 1.6 [Chang e altri, 2005] è riportato l'effetto del tipo di alimentazione sulla composizione del *syngas* prodotto attraverso un generico reattore a letto trascinato.

Tabella 1.6: *Composizione del syngas prodotto dall'ossidazione parziale di diverse alimentazioni in un generico reattore a letto trascinato [Chang e altri, 2005].*

	Natural gas	Naphtha	Fuel oil	H-oil bottoms	Vacuum residue
Consumption rates (per thousand of dry product gas)					
Hydrocarbon [lb]	17.2	19.4	20.6	22.6	21.9
Steam/Water [lb]	-	4.9	10.5	9.2	6.8
Oxygen [scf]	248.0	239.0	243.0	288.0	256.0
Representative syngas composition [mol%, dry basis]					
CO	35.0	45.3	48.6	50.6	51.7
H ₂	61.1	51.2	45.5	43.4	43.1
CO ₂	2.6	2.7	5.1	5.0	3.2
CH ₄	0.3	0.7	0.2	0.3	0.2
N ₂ + Ar	1.0	0.1	0.3	0.3	0.2
H ₂ S + COS	-	-	0.3	0.4	1.6
H ₂ /CO	1.75	1.13	0.94	0.86	0.83

Le alte temperature operative e la grande superficie specifica dell'alimentazione solida rendono estremamente veloci le cinetiche di reazione. Le diverse alternative commerciali si differenziano in funzione dello stato dell'alimentazione, del tipo di isolamento del reattore, del sistema di alimentazione dei reagenti e della strategia di recupero termico. L'alimentazione può essere secca o umida: nel primo caso si alimenta mediante trasporto pneumatico, nel secondo si effettua il pompaggio di una sospensione acquosa dell'alimentazione. Il recupero termico può essere fatto mediante *quench* interno con acqua o attraverso uno scambiatore esterno, un'alternativa che permette la produzione di vapore a media-alta pressione. Il primo sistema da un lato consente un abbattimento primario delle polveri dal gas in uscita (prima dei trattamenti a valle), dall'altro risulta utile se si vuole favorire, a valle, la reazione di *water gas shift*, per aumentare il rapporto H_2/CO . Il secondo sistema comporta però una maggiore efficienza energetica. Per le caratteristiche appena presentate, in particolare per flessibilità dell'alimentazione, elevata conversione ed ottima qualità del gas prodotto, questa tipologia di gassificato-

ri è industrialmente la preferita per la gassificazione di *petcoke*. In Tabella 1.7 [Foster Wheeler, 2010] sono sintetizzate le caratteristiche principali dei gassificatori presentati. Gli schemi ed il confronto dei principali reattori a letto trascinato (e relativi processi) utilizzati a livello industriale sono in Figura 1.14 (Shell), in Figura 1.15 (General Electric, GE) e in Figura 1.16 (Conoco-Phillips) [Chang *e altri*, 2005].

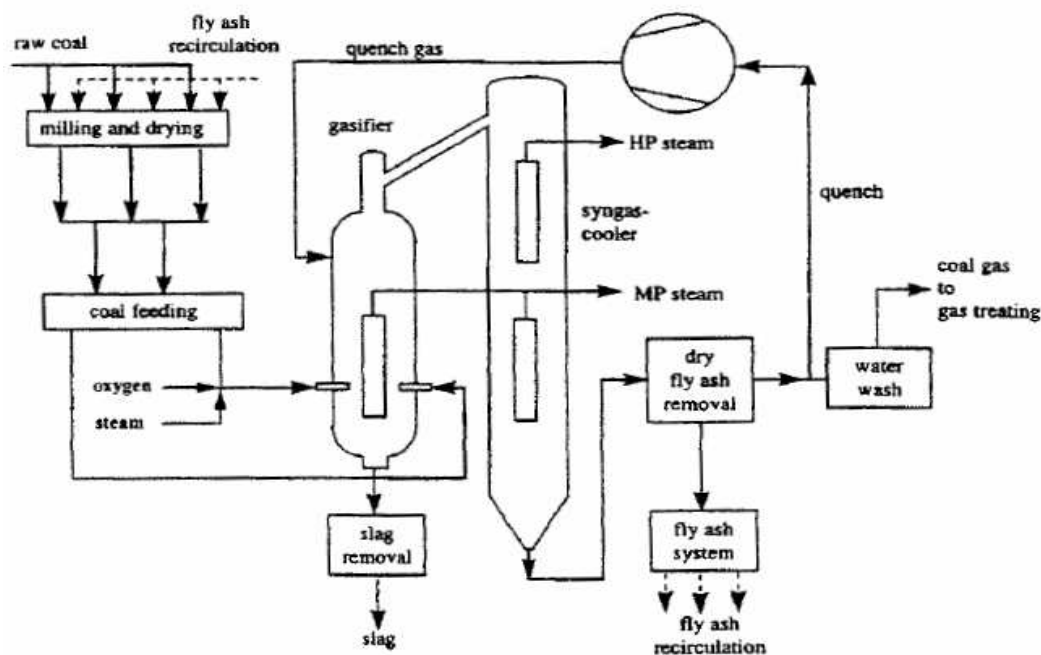


Figura 1.14: Schema del processo di gassificazione a letto trascinato Shell relativo al caso di alimentazione solida [Chang *e altri*, 2005].

Il processo Shell utilizza un'alimentazione secca trasportata da una corrente di azoto: questo limita la pressione massima di esercizio a circa 30-40 atm. Il processo GE utilizza invece un'alimentazione umida: questo permette l'esercizio ad una pressione di circa 90 atm e quindi una riduzione del volume delle apparecchiature. Per quanto riguarda il processo Conoco-Phillips, l'alimentazione è umida ma la particolare forma "a T" del reattore non consente una pressione operativa superiore a 35 atm.

In generale il consumo di ossigeno è maggiore nei gassificatori che operano con alimentazione umida.

Per quanto riguarda le caratteristiche del materiale da trattare, i gassificatori alimentati a secco (Shell) possono ricevere anche correnti di bassa qualità, ricche in ceneri. Anche il processo Conoco-Phillips può trattare tali alimentazioni ma commercialmente utilizza

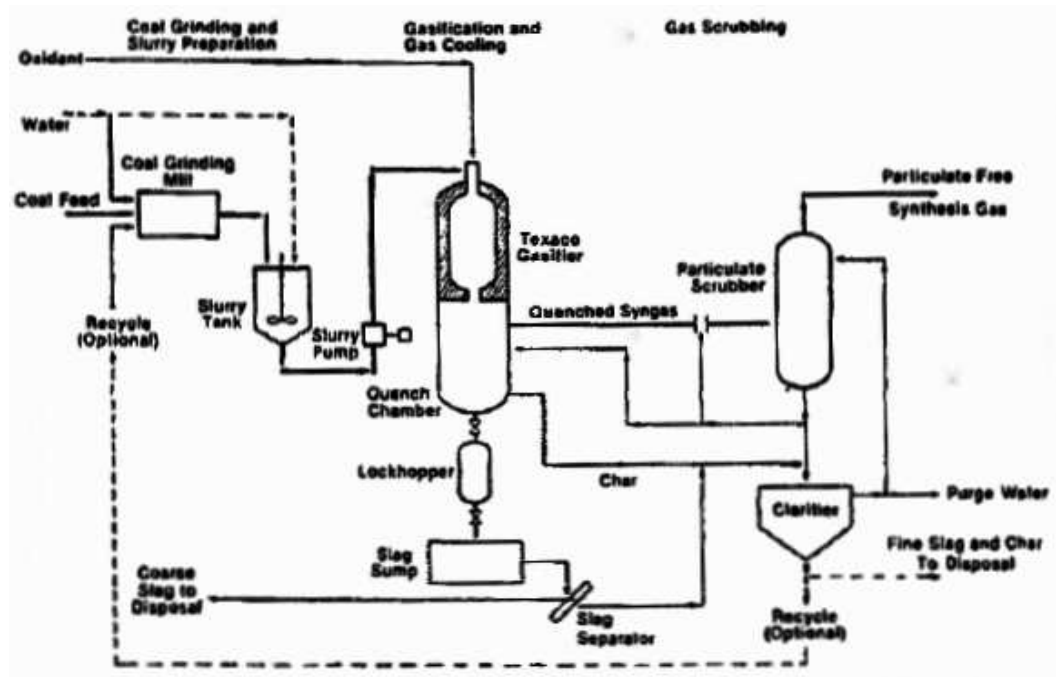


Figura 1.15: Schema del processo di gassificazione a letto trascinato
General Electric [Chang e altri, 2005].

solo materiale di più alta qualità e lo stesso vale per il processo GE. In Figura 1.16 si nota come nel processo Conoco-Phillips in gassificatore è strutturati in due stadi: nel primo si ha la gassificazione di parte dell'alimentazione mentre la rimanente frazione è inviata direttamente alla parte superiore del reattore. Da qui si sviluppa la maggior parte delle ceneri, che vengono separate in testa e riciclate al primo stadio, dove sono facilmente gasificate. Il calore necessario al secondo stadio è quindi fornito dal primo. Solo il processo GE preferisce l'uso del *quench* interno come forma di recupero termico mentre gli altri due operano solitamente attraverso scambio indiretto. Un riepilogo del confronto effettuato ed alcuni dettagli aggiuntivi sono in Tabella 1.8 [Chang e altri, 2005]

In questa sede non sono discussi altri processi a letto trascinato quali il processo Siemens e Uhde PRENFLO™, che di fatto non sono diffusi a livello industriale o comunque ricoprono rilevanza minore rispetto ai precedenti.

Nel caso di interesse della gassificazione di *petcoke*, un'analisi delle tecnologie più diffuse al livello industriale permette di individuare nei reattori a letto trascinato l'opzione migliore. Tra quelli elencati il processo GE vanta il maggior numero di realizzazioni industriali, per cui viene preso come riferimento per lo stadio di gassificazione. In Tabella 1.9 [Chang e altri, 2005] sono elencate alcune composizioni tipiche del *syngas* prodotto

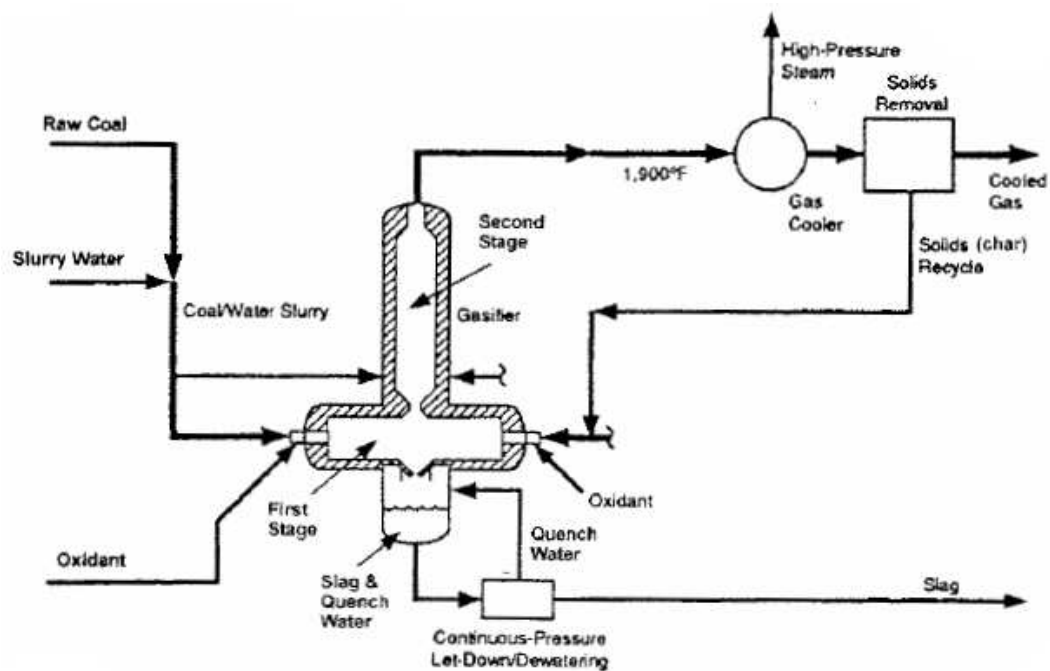


Figura 1.16: Schema del processo di gassificazione a letto trascinato
 Conoco-Phillips [Chang e altri, 2005].

in funzione dell'alimentazione: si sottolinea in particolare il caso di alimentazione *petcoke* (*delayed coke*). Nella successiva fase di simulazione si valuterà l'effetto del tipo di gassificatore sull'economia del processo di sintesi di metanolo confrontando un gassificatore GE con uno Shell (nel seguito maggiori dettagli).

Tabella 1.7: *Principali caratteristiche a confronto dei processi di gassificazione a letto mobile, fluidizzato e trascinato [Foster Wheeler, 2010].*

	Fixed bed	Fluidized bed	Entrained flow
Unit capacity [MWth, equiv]	Up to 350	Up to 700	Up to 1100
Cold gas efficiency = Thermal power (TP) syngas / TP coal	Low	Medium	High
Feedstock type	Lignite, bit.coal, anthracite, petcoke, wastes, mix of biomass	Lignite, bit.coal, anthracite, coke, biomass, wastes	Lignite, bit.coal, anthracite, petcoke, oils, mix of biomass
Fuel size range [mm]	5-50	0.5-5	< 0.5(dry feed) < 50(slurry)
Ash content limits	No limitation	No limitation	< 25% preferred
Heat recovery duty	Low	Medium	High
Residence time [min]	> 1 min	< 1 min	« 1 min
Pressure [bar]	30	1 - 30	> 65
Temperature [°C]	Low (400-600)	Medium (900-1000)	High (>1300)
Oxigen consumption	Low	Medium	High
Steam consumption	High	Medium	Low
Fly ash	Yes	Yes	Yes
Slag	No, except for British Gas-Lurgi	No	Yes
Miscellaneous	Hydrocarbon liquids in raw gas	Extensive char recycling	Large amount of sensible heat energy in the hot raw gas
Number of units in commercial operation	High	Low	High
Capital cost	Low	Medium	High

Tabella 1.8: *Principali caratteristiche a confronto dei processi di gasificazione a letto trascinato Shell, General Electric e Conoco-Phillips [Chang e altri, 2005].*

Process	Shell	Conoco-Phillips	GE
Type of process	O ₂ -blown entrained-flow	O ₂ -blown entrained-flow	O ₂ -blown entrained-flow
Commercial status	Commercial in IGCC	Commercial in IGCC	Commercial in H ₂ and synthesis gas production and IGCC
Fuel feeding system	Dry, pulverized, via lock hoppers	Pumpable water slurry	Pumpable water slurry
Suitable fuels	Lignite-bituminous coals, petroleum coke	Lignite-bituminous coals, petroleum coke	Bituminous coal, sub-bituminous coals, petroleum coke, certain wastes
Gasifier vessel design	Cylindrical, waterwall	Cylindrical T-shape and 2-stage with recycle of recovered char	Cylindrical, hot wall
Temperature [°F]	2500-3000	1900-2700	2300-2700
Maximum pressure [psi]	500-600	500 (currently) 1000 (future)	1300
Ash produced as Syngas cooling options	Vitrified slag	Vitrified slag	Vitrified slag
–Heat recovery	Radiant water-tube waste heat boiler (WHB)	Fire-tube WHB (which has ~ 1/4 the capital cost of a water-tube WHB)	Water-tube WHB available, but not GE's preferred option
–Direct water quench	Available, but not preferred by Shell	Not used	The preferred and commonly used option
Particulates removal	Ceramic candle filters after WHB	Stirred metal candle filters after WHB	Quench or water scrub
Recovery of entrained char from hot raw syngas	Partial, with recycle to gasifier	High recovery & recycle to gasifier	Partial is possible, but difficult with quench

Tabella 1.9: *Composizione tipica di syngas prodotto con processo GE al variare del tipo di alimentazione [Chang e altri, 2005].*

	Natural gas	Illinois No. 6 coal	Delayed coke	Fuel coke
Consumption rates (per thousand of dry product gas)				
Hydrocarbon [lb]	17.2	20.8	~25	~25
Steam/Water [lb]	-	10.2	~15	~15
Oxygen [scf]	248.0	285.0	~300	~300
Representative syngas composition [mol%, dry basis]				
<i>CO</i>	35.0	47.4	52.7	53.9
<i>H₂</i>	61.1	36.4	32.8	27.9
<i>CO₂</i>	2.6	12.9	12.2	15.1
<i>CH₄</i>	0.3	0.1	0.2	0.1
<i>N₂ + Ar</i>	1.0	1.9	0.6	0.5
<i>H₂S + COS</i>	-	1.2	1.5	2.5
<i>NH₃ + HCN</i>	-	0.1	-	-
<i>HCl</i>	-	-	-	-
<i>H₂/CO</i>	1.75	0.77	0.62	0.52

1.4 Trattamento del *syngas*

Prima di essere usato come alimentazione delle sezioni a valle, il *syngas* prodotto deve essere trattato. Si usano i termini *AGR* (*Acid Gas Removal*) e purificazione in modo intercambiabile per indicare la rimozione dei composti non desiderati dalla corrente gassosa. E' necessario rimuovere le frazioni acide (in particolare *H₂S* e altri composti dello zolfo) per proteggere i catalizzatori dei processi a valle, per aumentare la purezza del prodotto e per ragioni ambientali (aumentare la sostenibilità del processo). Il trattamento del *syngas* ottenuto da gassificazione di alimentazioni pesanti è complicato dal gran numero di impurezze presenti quali *COS*, *HCN*, *NH₃*, *HCl*, altri composti idrocarburici e alogenati nonché ceneri e metallo carbonili. La scelta della sequenza di operazioni necessarie per il trattamento del syngas deve essere frutto della valutazione di aspetti quali:

- purezza e composizione richiesta al *syngas*;

- composizione del gas prodotto dal gassificatore;
- selettività di abbattimento;
- costo del processo;
- efficienza dei recuperi termici e di solvente;
- complicazioni operative.

Le tecniche utilizzate per la purificazione sono principalmente lavaggi con solvente che, a seconda della sua natura, si distinguono in lavaggi chimici, fisici e chimico-fisici. Altri trattamenti possibili sfruttano il fenomeno dell'adsorbimento (*Pressure Swing Adsorption*, *Temperature Swing Adsorption*, Setacci molecolari) o usano membrane selettive. Ogni categoria presenta diverse soluzioni operative: in questa sede ci si concentra sul trattamento di *syngas* prodotto da gassificazione di *petcoke* senza dilungarsi sulle altre tecniche di purificazione per le quali si rimanda alla letteratura [Chang e altri, 2005; Higman e van der Burgt, 2003].

1.4.1 Purificazione mediante assorbimento con solvente

Il trattamento del *syngas* prodotto da gassificazione di carbone o residui petroliferi in pressione è solitamente condotto mediante assorbimento fisico. L'utilità di questa tecnica è legata alla solubilità delle componenti acide nel solvente, che è favorito, in condizioni di alta pressione parziale delle specie e bassa temperatura. Il gas di sintesi in esame contiene principalmente due composti da eliminare (cfr. Tabella 1.9), H_2S e COS , facilmente rimovibili con un solvente fisico. Per quanto riguarda la CO_2 è necessario il suo condizionamento, come si vedrà nel seguito.

Oltre agli aspetti termodinamici legati all'equilibrio di fase delle specie da assorbire, i solventi fisici sono preferiti per la facilità di recupero che comporta minori richieste energetiche. In funzione del solvente utilizzato diversi sono i processi diffusi a livello commerciale, fra cui si focalizza l'attenzione sul processo Rectisol, che utilizza metanolo puro refrigerato come solvente: le tipiche temperature operative sono comprese tra i -30 e i $-60^\circ C$. In queste condizioni l'equilibrio di assorbimento (cfr. Figura 1.17 [Kasper, 2009]) risulta estremamente favorito e assicura buone prestazioni. La spesa per mantenere il

sistema alla temperatura di esercizio e le complicazioni impiantistiche risultano essere, però, punti a sfavore di questa alternativa.

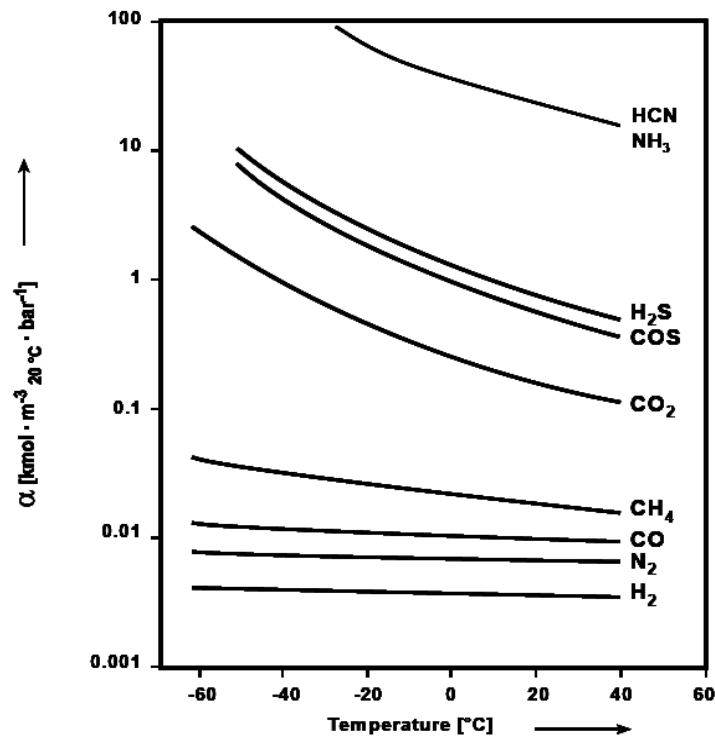


Figura 1.17: *Equilibrio di assorbimento in metanolo di diverse specie [Kasper, 2009].*

La struttura generale del processo si basa su una sezione di separazione di H_2S (insieme al quale viene assorbito anche COS) e una per la CO_2 . Nella realizzazione pratica questo può essere compiuto in un singolo stadio di assorbimento o, più comunemente, in due colonne separate (cfr. Figura 1.18). In ogni caso una frazione di *syngas* è inviata alla sezione di *CO-shift* dove avviene anche la reazione di idrolisi del COS a H_2S . L'obiettivo è ottenere un *syngas* che rispetti i seguenti rapporti (valori comunemente richiesti dai fornitori di impianti metanolo):

- $(H_2 - CO_2)/(CO + CO_2) = 2.03$ (modulo metanolo, base molare);
- $CO_2 = 2.5 - 3.5 \text{ \%mol}$;
- $H_2S < 0.1 \text{ ppm}$;
- Inerti = contenuto minimo.

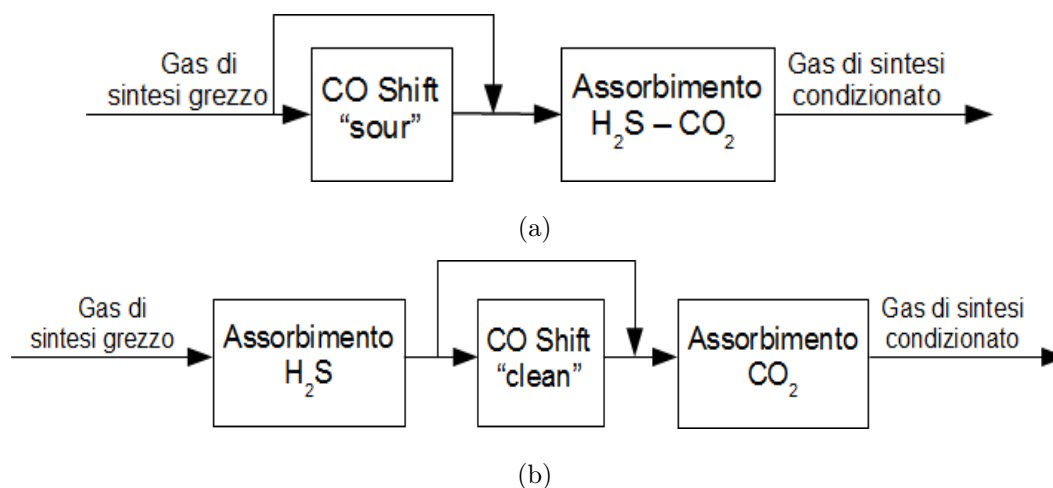


Figura 1.18: Schema a blocchi del sistema di purificazione del syngas secondo processo Rectisol: (a) processo a uno stadio; (b) processo a due stadi.

Per quanto riguarda la concentrazione di H_2S , l'abbattimento ottenuto con il processo Rectisol, e in generale con i processi di assorbimento, può non essere sufficiente per la protezione dei letti catalitici utilizzati nelle sintesi a valle. Per questo motivo industrialmente si inseriscono delle "guardie" costituite da letti catalitici che consentono l'abbattimento dell' H_2S fino a 10-20 ppb vol.

Una rappresentazione del processo a due stadi relativo all'impianti di produzione di metanolo in Figura 1.19 [Higman e van der Burgt, 2003]. Il gas in ingresso è inviato alla colonna di assorbimento dell' H_2S dal cui fondo si estrae la corrente di solvente di lavaggio. Questa è inviata ad un serbatoio di *flash* dalla cui testa si ricicla una corrente gassosa ricca in H_2S , CO_2 e H_2 , mentre dal fondo la corrente di metanolo è inviata alla colonna di rigenerazione, dove si produce una corrente gassosa ricca in H_2S . La corrente in uscita dalla testa della colonna di assorbimento dell' H_2S è divisa in due frazioni secondo un rapporto dettato dalla composizione finale desiderata. Una delle due subisce dapprima la reazione di *CO shift* (eq.1.7), viene poi inviata nella colonna di assorbimento della CO_2 , per essere infine riunita con l'altra frazione. In questo modo si soddisfa il cosiddetto "modulo metanolo". La colonna di abbattimento della CO_2 opera a $-60^\circ C$ ed è alimentata da due correnti di metanolo: una derivante dalla sezione di *flash* a valle della colonna di assorbimento dell' H_2S , l'altra dalla colonna di rigenerazione del metanolo. Il solvente prelevato dal fondo è inviato, per la rigenerazione, ad una colonna di *flash* multistadio,

dalla quale si ottiene il solvente che può essere riciclato in testa alla prima colonna.

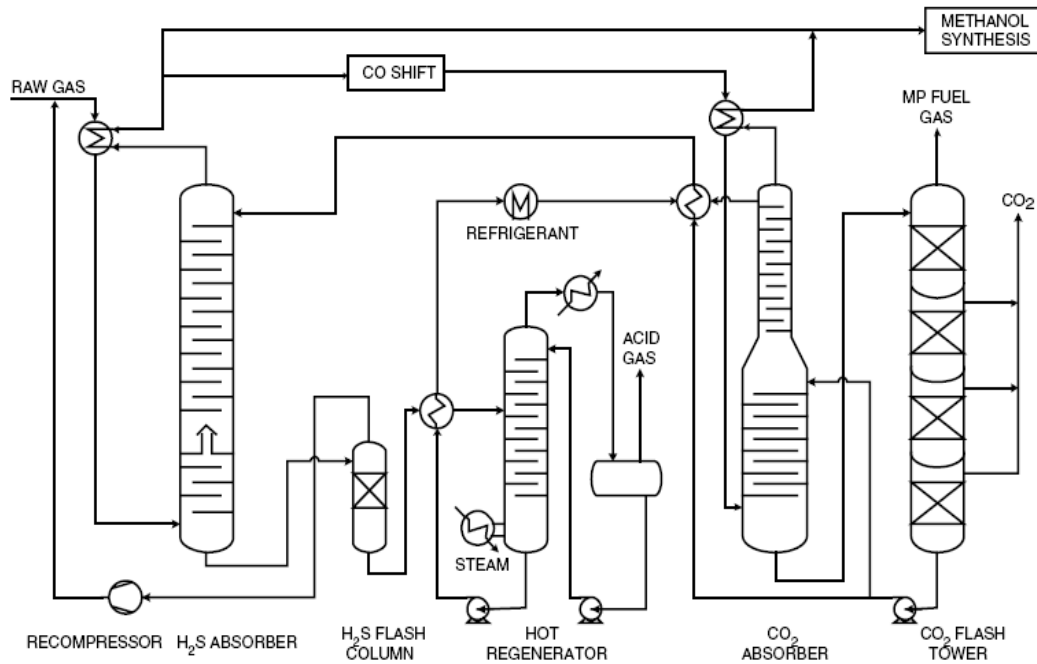


Figura 1.19: Schema del processo di purificazione del syngas Rectisol a due stadi [Higman e van der Burgt, 2003].

Il processo appena presentato assicura ottime prestazioni a scapito però di una notevole complicazione impiantistica. Si deve considerare inoltre che, in generale, i più comuni sistemi di purificazione mediante assorbimento sono in grado di realizzare abbattimenti attorno al 99% rispetto all' H_2S e al 90% rispetto alla CO_2 [Sadhukhan e altri, 2010]. Per questo motivo nelle successive simulazioni si considererà un sistema a singolo stadio con abbattimenti fissati e regolazione della frazione di syngas inviato alla sezione di *CO shift* in funzione del tenore in CO_2 desiderato in ingresso alla sezione di sintesi del metanolo. Si fa infine notare che, a livello applicativo, l'influenza del tipo di alimentazione del gassificatore sulla composizione di syngas inviato alla sintesi metanolo è limitato, i trattamenti a monte della sintesi infatti, sono in grado di condizionare opportunamente il gas di sintesi fino a renderlo idoneo ai diversi processi.

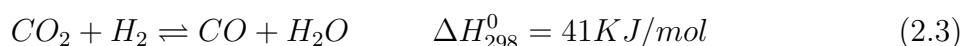
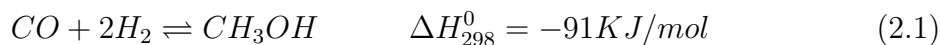
Capitolo 2

Produzione di metanolo da *syngas*

La sintesi del metanolo è uno dei principali processi della chimica industriale, largamente studiato e documentato in letteratura. Obiettivo di questo capitolo è presentare un confronto tra i principali processi industriali evidenziandone le caratteristiche, con lo scopo di acquisire le basi per la definizione di uno schema di processo che verrà simulato nel seguito. Si apre prima una parentesi sugli aspetti termodinamici legati alla sintesi, quindi si illustrano le caratteristiche dei catalizzatori e si presentano i processi più importanti. Infine si discute brevemente la purificazione del metanolo.

2.1 Aspetti termodinamici

Le reazioni di sintesi sono solitamente condotte in fase gassosa su di un catalizzatore eterogeneo, dato che il *syngas* è costituito principalmente, come visto in precedenza, da una miscela di idrogeno, monossido di carbonio e anidride carbonica (cfr. Tabella 1.9). Le principali reazioni coinvolte sono:



Si noti come la reazione 2.2 è la somma delle reazioni 2.1 e 2.3, per cui si considerano queste ultime due come indipendenti. Le composizioni all'equilibrio si possono calcolare

a partire dalla risoluzione delle equazioni che descrivono l'equilibrio chimico delle due equazioni indipendenti:

$$K_{ideal.rev.shift} = \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{CO_2}P_{H_2}} \quad (2.4)$$

$$K_{ideal.met.synth.} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}P_{H_2}^2} \quad (2.5)$$

dove:

K_i : costante di equilibrio della reazione i ;

P_k^j : pressione parziale della specie k elevata al coefficiente stechiometrico j .

Introducendo le fugacità delle singole specie, è possibile scrivere le costanti di equilibrio come prodotto della costante di equilibrio riferita alle pressioni parziali e di quella riferita ai coefficienti di fugacità.

$$K_{real.rev.shift} = \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{CO_2}P_{H_2}} \frac{\phi_{CO}\phi_{H_2O}}{\phi_{CO_2}\phi_{H_2}} \quad (2.6)$$

$$K_{real.met.synth.} = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}P_{H_2}^2} \frac{\phi_{CH_3OH}}{\phi_{CO}\phi_{H_2}^2} \quad (2.7)$$

dove:

ϕ_k : coefficiente di fugacità della specie k , che può essere ricavato utilizzando un'equazione di stato.

Per giustificare la scelta delle condizioni operative è opportuno analizzare gli andamenti della resa in metanolo al variare di temperatura e pressione. In Figura 2.1 [Skrzypek e altri, 1995] è rappresentato l'andamento della conversione di equilibrio per la reazione 2.1 (ξ_1^{eq}) e per la reazione 2.3 (ξ_2^{eq}), al variare della pressione operativa. In Figura 2.2 [Skrzypek e altri, 1995] gli stessi andamenti di Figura 2.1 sono relativi ad una diversa composizione del *syngas*.

Come si nota in Figura 2.1, ξ_1^{eq} aumenta all'aumentare della pressione mentre l'effetto è opposto nei confronti della temperatura. L'aumento della composizione iniziale di CO provoca un aumento della conversione ξ_1^{eq} (cfr. Figura 2.2). Per quanto riguarda la conversione ξ_2^{eq} si ha un effetto analogo rispetto alla pressione ed alla temperatura, ma opposto per quanto riguarda la variazione della composizione del *syngas*: l'aumento della frazione molare di CO infatti, riduce il valore di ξ_2^{eq} al punto da portarla a valori negativi

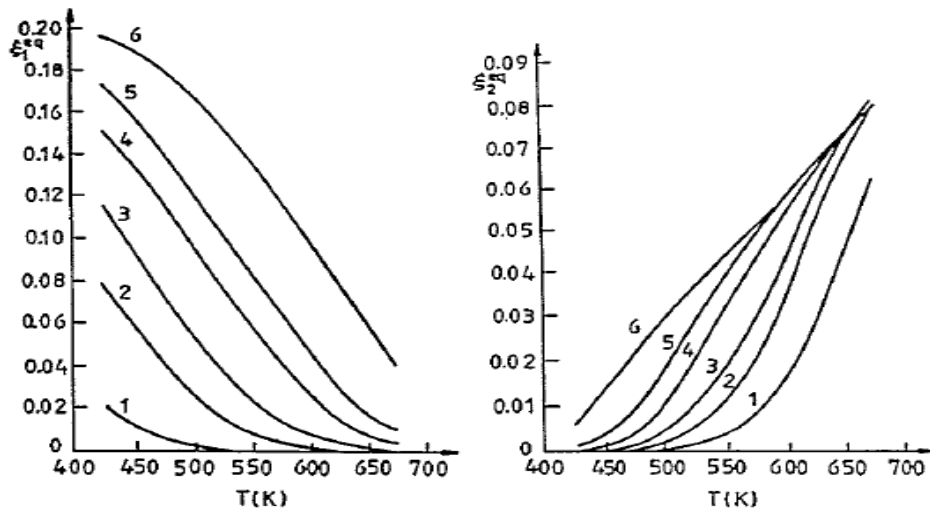


Figura 2.1: Conversione all'equilibrio relativa alla reazione 2.1 (ξ_1^{eq}) e alla reazione 2.3 (ξ_2^{eq}) ($x_{CO}^0 = 0$, $x_{CO_2}^0 = 0.2$, $x_{H_2}^0 = 0.70$): (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa [Skrzypek e altri, 1995].

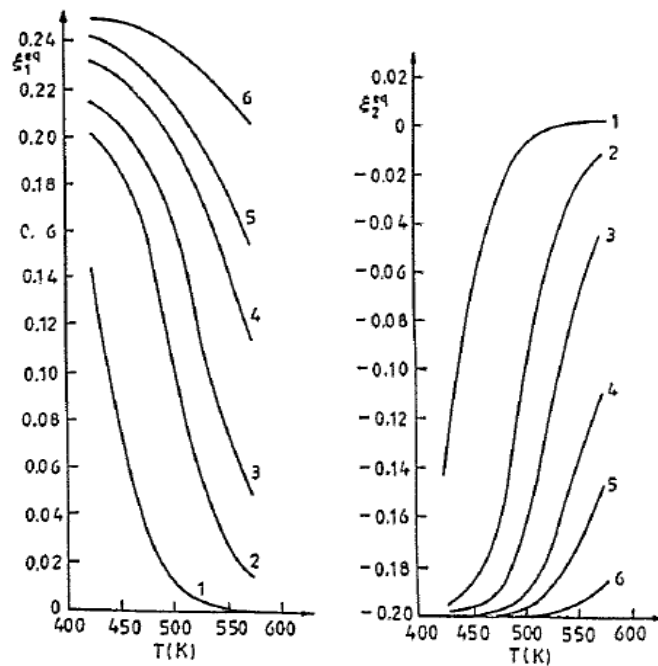


Figura 2.2: Conversione all'equilibrio relativa alla reazione 2.1 (ξ_1^{eq}) e alla reazione 2.3 (ξ_2^{eq}) ($x_{CO}^0 = 0.20$, $x_{CO_2}^0 = 0.05$, $x_{H_2}^0 = 0.70$): (1) 0.5 MPa; (2) 2.5 MPa; (3) 5 MPa; (4) 10 MPa; (5) 15 MPa; (6) 30 MPa [Skrzypek e altri, 1995].

(ovvero di favorire la reazione di *water gas shift*). In Figura 2.3 [Skrzypek e altri, 1995] si riporta l'andamento della concentrazione di equilibrio del metanolo nel prodotto liquido in funzione della composizione di alimentazione e della temperatura. Nei grafici trovano conferma le conclusioni tratte riguardo alle Figure 2.1 e 2.2.

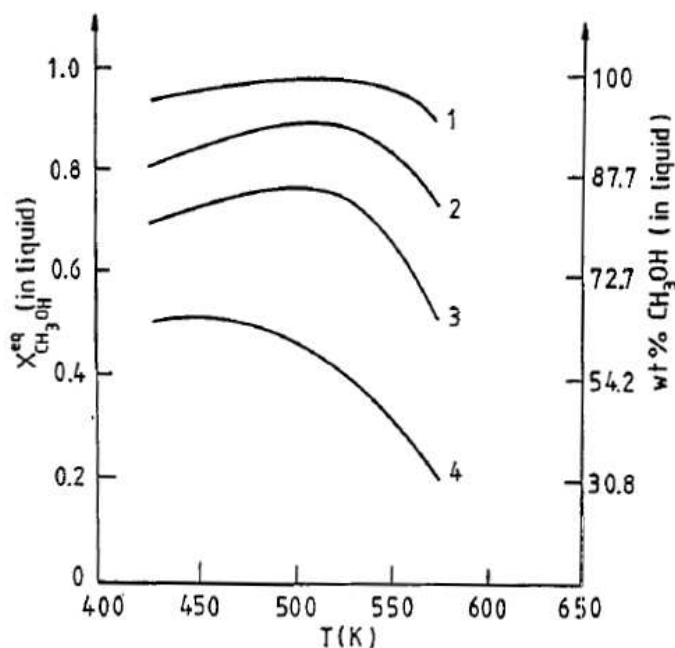


Figura 2.3: Concentrazione all'equilibrio del metanolo nel prodotto liquido in funzione della composizione di alimentazione e della temperatura ($P = 5\text{MPa}$): (1) $x_{CO}^0 = 0.20$, $x_{CO_2}^0 = 0.05$, $x_{H_2}^0 = 0.70$; (2) $x_{CO}^0 = 0.10$, $x_{CO_2}^0 = 0.05$, $x_{H_2}^0 = 0.70$; (3) $x_{CO}^0 = 0.05$, $x_{CO_2}^0 = 0.05$, $x_{H_2}^0 = 0.70$; (4) $x_{CO}^0 = 0$, $x_{CO_2}^0 = 0.05$, $x_{H_2}^0 = 0.70$ [Skrzypek e altri, 1995].

Dalle figure presentate si comprende bene perchè di solito si opera con $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$ e $P = 60\text{--}90$ bar: in queste condizioni si garantisce una buona conversione del *syngas* e quindi una minor ricircolazione di gas non reagito.

2.2 Catalizzatori

I catalizzatori attualmente utilizzati sono costituiti di rame, ossido di zinco e allumina ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Lo sviluppo di questi catalizzatori ha permesso l'esercizio in condizioni meno severe rispetto al passato (catalizzatori a base di ossidi di zinco e cromo), quando

si operava la sintesi a ~ 300 bar e $\sim 300^\circ\text{C}$. Commercialmente sono disponibili diversi catalizzatori che agiscono secondo lo stesso meccanismo di reazione [Skrzypek *e altri*, 1995] ma forniscono prestazioni differenti in termini di velocità di disattivazione, conversione, selettività e flessibilità rispetto alla composizione del *syngas* in alimentazione. In Tabella 2.1 [Topsoe, 2010a] sono riportati alcuni dati relativi al catalizzatore MK-121 usato nel processo Haldor Topsøe (si veda il paragrafo 2.3.3).

Tabella 2.1: *Proprietà chimico-fisiche del catalizzatore MK-121 usato nel processo Haldor Topsøe [Topsoe, 2010a].*

Tablet form catalyst	
CuO [wt%]	> 55
ZnO [wt%]	21–25
Al ₂ O ₃ (wt%)	8–10
Graphite, carbonates, moisture	Balance
Standard size [mm]	6 x 4
Operating temperature [°C]	200–310
Normal operating pressure [bar]	40–120

Il miglioramento introdotto da questi catalizzatori, in termini di esercizio in condizioni più blande, si scontra però con l'aumento di sensibilità nei confronti degli agenti inquinanti presenti nel *syngas*. Come visto in precedenza (cfr. Tabella 1.5), l'alimentazione del gassificatore può contenere uno spettro di elementi oltre a carbonio e idrogeno (oltre a quelli presenti in tabella si possono avere tracce di metalli, zolfo, cloro e metallo carbonili). Durante la fase di purificazione del *syngas* si registra un notevole abbattimento degli inquinanti ma, data l'elevata sensibilità del catalizzatore, è sufficiente una loro presenza in tracce per ridurne l'attività. In letteratura sono pubblicati studi sull'effetto che gli inquinanti contenuti nel *syngas* hanno sull'attività del catalizzatore. In particolare, nel lavoro di Quinn *e altri* [2004] si qualificano come veleni per il catalizzatore sostanze quali (in ordine decrescente di effetto sul catalizzatore) AsH_3 , CH_3Cl , CH_3SCN , CS_2 , COS , PH_3 , CH_3F . Per contro, vi sono sostanze azotate che non influiscono in modo rilevante sull'attività del catalizzatore, fra cui CH_3NH_2 , CH_3CN e HCN (per quest'ultima specie si teorizza l'idrogenazione a metilammina nelle normali condizioni operative). Come visto nel paragrafo §1.4, nelle normali condizioni operative non si registrano rilevanti problemi causati dalla composizione dell'alimentazione. Per tutelarsi da eventuali complicazioni di

questo tipo si utilizzano delle “guardie” costituite da letti catalitici a base di rame che completano l’abbattimento prima di entrare nel reattore. La produzione di metanolo su questi letti catalitici è minima, tanto che l’innalzamento di temperatura conseguente è tipicamente inferiore a 5°C [Topsoe, 2010a].

In generale la selettività garantita dai catalizzatori a base di rame, ossido di zinco e allumina è estremamente elevata: si mostrano in Tabella 2.2 [Matthey, 2005] alcuni dati di composizione dei principali sottoprodotti ottenuti con un catalizzatore usato industrialmente (Katalco™, processo Johnson Matthey Catalyst & Davy Process Technology, paragrafo §2.3.2).

Tabella 2.2: *Dati di composizione relativi ai principali sottoprodotti di sintesi del metanolo relativi al catalizzatore Katalco™ usato nel processo JM & DPT [Matthey, 2005].*

Specie	Composition [ppmw]
Ethanol	200
N-propanol	71
N-butanol	71

2.3 Processi industriali

In questa sezione si presentano i principali processi di produzione del metanolo operanti a livello industriale, che sono frutto dell’evoluzione dei catalizzatori nel corso degli ultimi decenni. In generale il processo produttivo può essere rappresentato come in Figura 2.4.

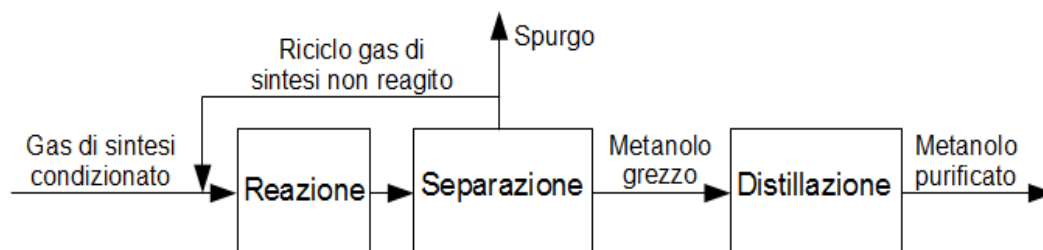


Figura 2.4: *Schema a blocchi del processo di produzione di metanolo da syngas.*

Il punto critico della sintesi, data la forte esotermicità delle reazioni che avvengono sul catalizzatore, è la gestione della temperatura. Per questo motivo, e per mantenere alta la selettività, si opera in modo da realizzare una bassa conversione per passaggio. Con riferimento alla Figura 2.4, dopo il reattore si ha la separazione di fase con riciclo e spurgo del *syngas* non reagito e invio del metanolo alla sezione di purificazione. Da un punto di vista generale, i vari processi industriali sono accomunati dalla struttura di base appena presentata salvo poi differire nei dettagli tecnici quali il reattore utilizzato, il sistema di controllo della temperatura, i blocchi di separazione e purificazione e il sistema di recuperi termici. In questo senso si sono sviluppate diverse strutture del sistema di reazione che può far uso di un singolo reattore isoterma (scelta più comune), di una serie di reattori adiabatici (realizzata praticamente con un reattore multi-letto), di un reattore con alimentazioni multiple (con *quench* interno, non più usato) o di una combinazione dei precedenti. Per ogni processo verrà analizzata l'alternativa scelta. Come ultima nota si sottolinea che nella presentazione delle alternative si parte dal *syngas* purificato (cfr. Figura 2.4); si noti che i processi presentati sono stati sviluppati utilizzando come materia prima gas naturale, per cui lo schema completo prevede l'aggiunta di un blocco preliminare di *reforming* del gas naturale. Esistono tuttavia realizzazioni impiantistiche alimentate a carbone, di più recente costruzione. Nel presente lavoro quindi, seguendo la strada del *delayed coking* dei residui di raffineria e successiva gassificazione a produrre *syngas*, si confrontano le alternative industriali rispetto al blocco di reazione.

L'attuale panorama industriale vede la presenza di un ridotto numero di licenziatari che si dividono la maggioranza delle realizzazioni industriali. I principali sono:

- Lurgi;
- Johnson Matthey Catalyst (JM) & Davy Process Technology (DPT);
- Haldor Topsøe;
- Mitsubishi.

2.3.1 Processo Lurgi

Il processo Lurgi MegaMethanol[®] è basato sul cosiddetto “reattore combinato” che è stato sviluppato e brevettato per migliorare l'economicità dei processi di produzione del

metanolo su larga scala. In Figura 2.5 [Lurgi, 2010] è riportato uno schema del reattore. Sintetizzando, il reattore è un sistema costituito da due fasci tubieri, il primo ha lo scopo di effettuare una conversione parziale del *syngas* ad alta temperatura e basso tempo di permanenza, il secondo completa la conversione. La pressione di esercizio è di circa 70 bar.

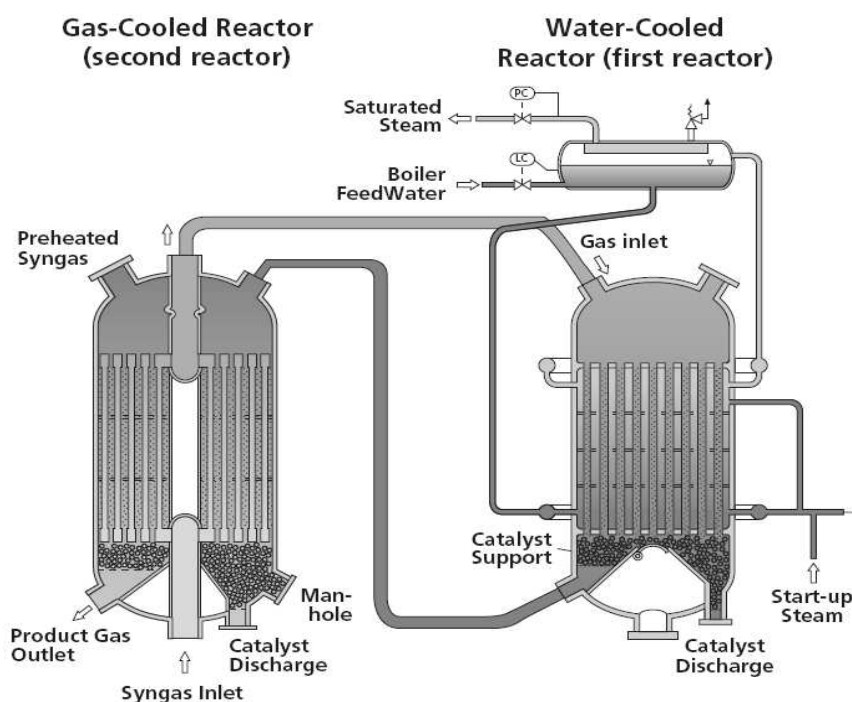


Figura 2.5: Schema del reattore usato nel processo Lurgi MegaMethanol[®] [Lurgi, 2010].

Nel primo stadio il *syngas* è convertito a metanolo in un sistema raffreddato ad acqua che consente la produzione di vapore, ed il catalizzatore, sistemato all'interno dei tubi, poggia su un letto di materiale inerte. La miscela acqua-vapore generata dal calore liberato dalla reazione viene estratta dalla testa del fascio tubiero. La pressione della fase vapore è utilizzata per fissare la temperatura di reazione (240°C): in questo modo si garantisce l'isotermicità che permette l'ottenimento di resa e selettività elevate, con un ridotto rapporto di riciclo. La corrente gassosa in uscita dal primo reattore è inviata al secondo, anch'esso costituito da un reattore a fascio tubiero: in controcorrente il *syngas* di alimentazione si preriscalda prima di entrare nel primo fascio tubiero. Nel secondo reattore la velocità di reazione (e di conseguenza il calore liberato) è inferiore: questo porta ad una continua riduzione della temperatura all'interno del reattore che si traduce in un aumento

della conversione. Per quanto riguarda il ciclo dell'acqua di raffreddamento, dal corpo cilindrico essa è inviata al fondo del fasciame del primo reattore, dove il calore di reazione ne causa la vaporizzazione e quindi a una produzione netta di vapore. In generale questi reattori sono di dimensioni modeste grazie all'elevata differenza di temperatura tra i due lati dello scambiatore.

In uscita dal reattore si ha una corrente gassosa contenente metanolo, vapore, *syngas* non reagito, inerti e tracce di sottoprodotti, che è inviata al separatore di fase dove si ha la condensazione del metanolo e il riciclo (previo necessario spurgo per controllare la frazione di inerti) del *syngas* non reagito. I principali vantaggi del processo Lurgi MegaMethanol[®] sono legati all'ottenimento di un'alta conversione, un elevato tempo di vita del catalizzatore, un'alta efficienza energetica (legata alla produzione di vapore ad alta pressione) e un'alta capacità d'impianto (5000 ton/giorno) [Nexant, 2008]. Il tutto si ottiene con una riduzione dei costi grazie al minor volume di catalizzatore necessario.

2.3.2 Processo Johnson Matthey-Davy Process Technology

Johnson Matthey Catalyst è un'azienda che deriva (a seguito di diverse acquisizioni) da ICI, prima produttrice di catalizzatori e impianti di metanolo a bassa pressione (1996). Nel 2006, dall'unione tra Johnson Matthey Catalyst e Davy Process Technology (acquisita dalla prima), nasce il processo in oggetto, che risulta essere un'evoluzione dell'originario processo ICI. Per il processo in esame sono disponibili diversi reattori, di cui sono elencati i più importanti. Le condizioni operative sono $T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 80$ bar [Nexant, 2008].

Tube cooled converter È un reattore che usa il *syngas* in alimentazione per controllare la temperatura nel letto catalitico. In Figura 2.6 [DPT, 2010] si schematizza il reattore. L'alimentazione entra dal fondo a circa 140°C e sale preriscaldandosi all'interno dei tubi fino a circa 240°C . Raggiunta la cima del reattore il gas di sintesi scorre nel verso opposto attraversando il letto catalitico e in questa fase avviene la reazione. Il calore di reazione viene rimosso dal gas in ingresso e si ottiene un buon sfruttamento del catalizzatore. La produttività di questo reattore si attesta attorno a 2000 ton/giorno [Nexant, 2008].

Radial flow converter In questo reattore il catalizzatore è posizionato esternamente rispetto ai tubi all'interno dei quali scorre acqua di raffreddamento. In Figura 2.7 [DPT, 2010] è riportata una rappresentazione del reattore. Il *syngas* è alimentato dal basso nel

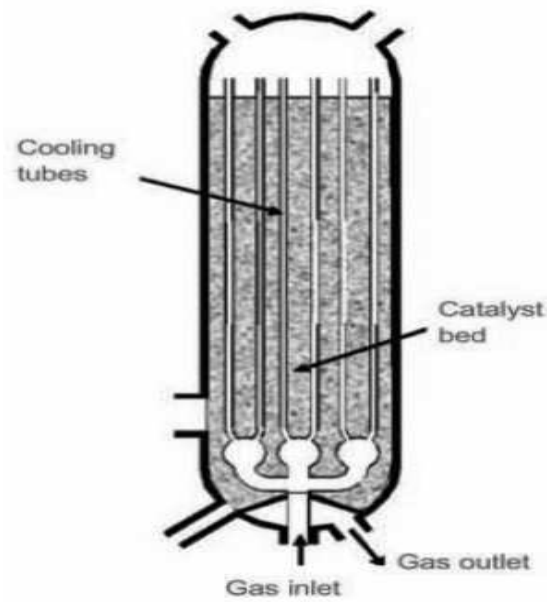


Figura 2.6: Schema del “Tube cooled converter” usato nel processo JM-Davy [DPT, 2010].

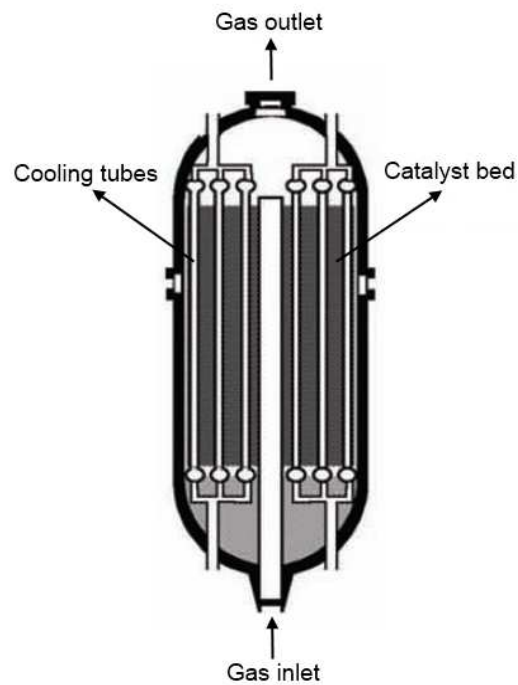


Figura 2.7: Schema del “Radial flow converter” usato nel processo JM-Davy [DPT, 2010].

tubo forato centrale, e da lì fluisce radialmente verso l'esterno attraverso il letto catalitico. Il calore liberato dalla reazione permette la produzione di vapore all'interno dei tubi di raffreddamento. La temperatura operativa può quindi essere controllata fissando la pressione del vapore generato all'interno dei tubi.

Questa soluzione permette un ottimo sfruttamento del catalizzatore ed è applicabile in impianti di grandi dimensioni, anche perchè la capacità del reattore può essere aumentata agendo sull'altezza del reattore (e quindi sulla lunghezza del fasciame). Con la configurazione radiale si riducono inoltre le perdite di carico attraverso il letto, anche se un limite è imposto sul diametro del fascio tubiero, a causa delle dimensioni disponibili per la piastra tubiera. Si può ovviare a questo problema ricorrendo ad una configurazione alternativa a piastre (cfr. paragrafo 2.3.5). La produttività di questo reattore è in linea con il *Tube cooled converter* (2000 ton/giorno) [Nexant, 2008].

Axial flow converter E' simile al precedente e in particolare la temperatura è ancora controllata dal calore latente del fluido di raffreddamento (in questo caso acqua). In Figura 2.8 [DPT, 2010] è schematizzato il reattore. In generale consente un buon controllo della temperatura, ma lo spessore dei tubi deve essere ridotto per garantire un sufficiente scambio termico: questa condizione costituisce un limite rispetto alla capacità del reattore, che non può superare le 1500 ton/giorno [Nexant, 2008].

2.3.3 Processo Haldor Topsøe

Questo processo si basa sull'utilizzo del cosiddetto "*Boiling Water Reactor*" (BWR), ovvero un fascio tubiero con il catalizzatore disposto all'interno dei tubi. Nel fasciame l'acqua di raffreddamento provvede al controllo della temperatura del sistema, garantendo così l'esercizio isoterma (240°C [Petersen e altri, 2010]) del reattore. La pressione di esercizio è di circa 100 bar. Si ottiene in questo modo un'elevata conversione per passaggio e quindi un ridotto riciclo di *syngas* non reagito. Gli svantaggi principali legati all'uso di questo reattore sono dovuti alla complessità della progettazione meccanica ed al costo elevato. Per impianti di grosse dimensioni si può prevedere una configurazione in parallelo di più BWR.

Una variante è costituita dall'inserimento di un letto catalitico adiabatico prima del BWR (detto "*adiabatic top layer*"): in questo modo si ha un miglior sfruttamento del cataliz-

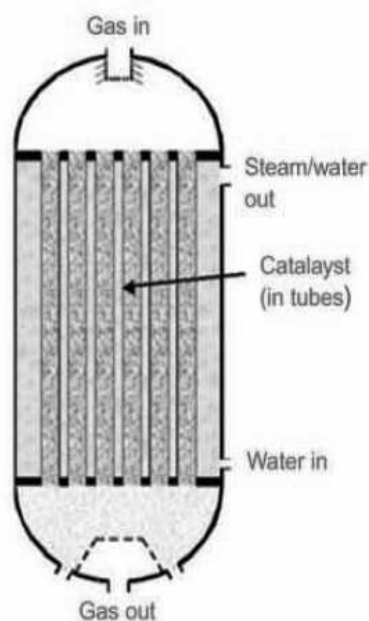


Figura 2.8: Schema dell' "Axial flow converter" usato nel processo JM-Davy [DPT, 2010].

zatore in quanto il fascio tubiero è usato per la sola rimozione del calore di reazione e non (seppur in minima parte) per il preriscaldamento del *syngas*. In Figura 2.9 [Petersen e altri, 2010] si presenta un confronto tra i profili operativi di un BWR con e senza letto catalitico preliminare.

L'installazione del letto catalitico preliminare riduce il volume di catalizzatore necessario e il costo del reattore di circa il 15-25%. La capacità massima del reattore con "adiabatic top layer" può aumentare fino al 20% [Petersen e altri, 2010] e raggiungere 5000 ton/giorno [Nexant, 2008].

2.3.4 Processo Mitsubishi

Il processo metanolo operato da Mitsubishi è una tecnologia prodotta dall'unione tra Mitsubishi Gas Chemical (MGC) e Mitsubishi Heavy Industries (MHI). Nel corso dello sviluppo del processo si è utilizzato dapprima un reattore adiabatico di tipo multi-letto, per poi passare all'attuale "Mitsubishi superconverter" (SPC) (rappresentato in Figura 2.10 [Nexant, 2008]).

Il reattore SPC è costituito da uno scambiatore di calore a fascio tubiero, dove ogni tubo è in realtà costituito da due tubi concentrici di diverso diametro. Nella corona cir-

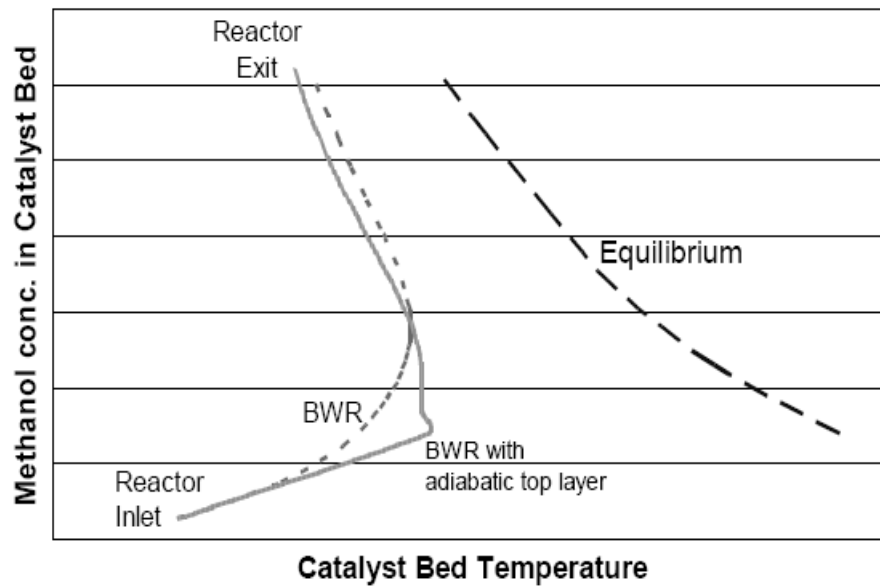


Figura 2.9: Profili di temperatura e di concentrazione del metanolo nel reattore BWR con e senza “adiabatic top layer” [Petersen e altri, 2010].

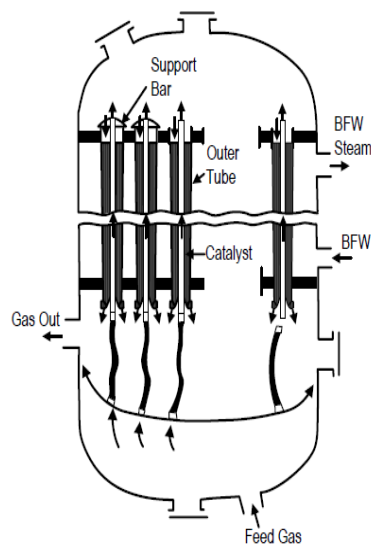


Figura 2.10: Schema reattore “Mitsubishi superconverter” [Nexant, 2008].

colare è posizionato il catalizzatore. Con questo sistema si riesce a garantire l'esercizio isoterma della reazione. La principale limitazione di questo tipo di impianto riguarda la capacità produttiva che non può superare le 2500 ton/giorno, un limite che è legato alla difficoltà nella rimozione del calore di reazione per portate superiori. Le condizioni operative sono negli intervalli $T=200-300^{\circ}\text{C}$, $P=50-150$ bar [Nexant, 2008].

Lo sviluppo del processo ha portato all'introduzione del reattore a letto fluido che utilizza il catalizzatore macinato (particelle del diametro di $50-60\ \mu\text{m}$) e sospeso dal *syngas* [Matsumoto e altri, 1997]. In questo caso il calore di reazione è sottratto attraverso un banco di tubi affacciati all'interno del reattore nei quali scorre il fluido di raffreddamento. Allo stato attuale però, questo tipo di reattore non è diffuso a livello industriale, dove si preferisce il reattore SPC.

2.3.5 Processo Methanol Casale

Methanol Casale è nata nel 1994 ed è una delle quattro aziende indipendenti del gruppo Casale. Attualmente sono disponibili due tipologie di impianto in funzione della taglia (≤ 3000 ton/giorno o $3000-10000$ ton/giorno). La caratteristica principale di questo processo è il reattore a flusso assiale-radiale chiamato "*Isothermal Methanol Converter* (IMC)" (cfr. Figura 2.11 [Casale, 2010]) che prevede un sistema di raffreddamento a piastre inserite nel letto catalitico. Al loro interno scorre il fluido di raffreddamento che può essere il *syngas* fresco in alimentazione, acqua o un altro fluido di scambio.

I principali vantaggi legati all'uso di questo reattore sono dovuti alla capacità di rimuovere il calore da parti differenti del letto in modo indipendente: risulta quindi possibile esercitare la sintesi in modo da realizzare il profilo termico che garantisce la maggior velocità di reazione. Lo stadio ultimo di sviluppo consente la conversione di 7000 ton/giorno in un singolo reattore. Le condizioni operative sono $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=80$ bar [Nexant, 2008]. In generale quindi, è possibile aumentare notevolmente l'efficienza di utilizzo del catalizzatore e quindi ridurre il volume necessario. Si noti che la configurazione a piastre non impone limiti alle perdite di carico, allo spessore dei tubi o al diametro del fasciame (in questa configurazione non è presente una piastra tubiera). Data l'importanza industriale e la rilevanza tecnica di questo reattore si riporta un esempio di applicazione.

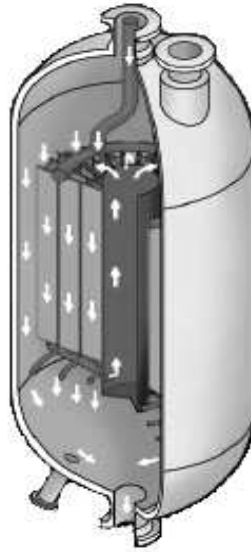


Figura 2.11: *Schema del reattore IMC usato nel processo Methanol Casale [Casale, 2010].*

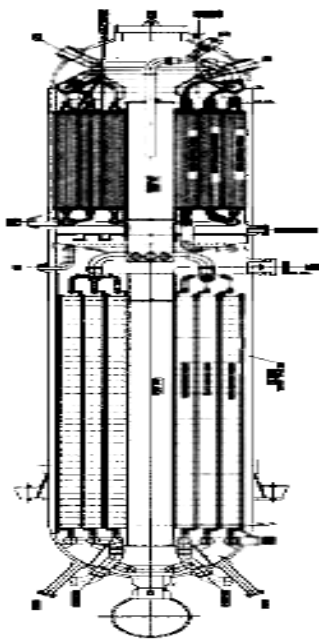


Figura 2.12:
*Reattore IMC
a doppio letto.*

In Figura 2.12 [Talarico e Capetti, 2006] si mostra uno schema del reattore IMC usato nel processo metanolo situato in un complesso petrolchimico in Iran (Bandar Dayyer). Nel reattore sono presenti due letti catalitici caratterizzati da diversi *duty*: il primo è un letto a flusso assiale dove il calore di reazione è rimosso producendo vapore, il secondo è a flusso assiale-radiale e il calore di reazione è rimosso preriscaldando il *syngas* in alimentazione. Questa configurazione consente l'uso di un singolo reattore per un impianto da 7000 ton/giorno e permette una minor ricircolazione di *syngas* non reagito, con conseguente riduzione dei costi operativi. Viene presentata in conclusione la Tabella 2.3 che raccoglie le principali caratteristiche dei processi presentati.

Tabella 2.3: Confronto tra i principali processi commerciali di produzione del metanolo.

	Lurgi	JM Davy	Haldor Topsøe	Mitsubishi	Casale
T [°C]	240	250	240	200-300	300
P [bar]	70	80	100	50-150	80
Tipo reattore	isoterma	isoterma	isoterma	isoterma	isoterma
Capacità [ton/giorno]	5000	1500 - 2000	5000	2500	7000

2.4 Purificazione del metanolo

Commercialmente il metanolo è venduto in base a specifiche di composizione. Quelle di riferimento sono statunitensi, “*U.S. federal grade specification O-M-232e*”, secondo le quali il metanolo si classifica in tre livelli di purezza: *fuel grade*, *grade A* e *grade AA*. Il metanolo di maggior interesse deve soddisfare alla seconda specifica se usato come solvente, alla terza se costituisce un reagente in una sintesi successiva. In Tabella 2.4 [Cheng e Kung, 1994] è riportata la composizione del metanolo secondo la specifica *grade AA*.

Tabella 2.4: Composizione del metanolo *grade AA* secondo U.S. standard [Cheng e Kung, 1994].

Component	Grade AA
Ethanol [mg/kg]	< 10
Acetone [mg/kg]	< 20
Total acetone and aldehyde [mg/kg]	< 30
Acid (as acetic acid) [mg/kg]	< 30
Color index [APHA ¹]	< 5
Sulfuric acid test [APHA]	< 30
Boiling point range [°C]	1
Dry residue [mg/L]	< 10
Density (20°C) [g/cm ³]	0.79
Permanganate number [min]	> 30
Methanol content [wt%]	> 99.85
Water content [wt%]	< 0.1

¹American Public Health Association

Poichè il metanolo in uscita dal reattore contiene acqua e impurezze che devono essere rimosse prima dello stoccaggio del prodotto, si utilizza un treno di colonne di distillazione per purificarlo. E' sufficiente una sola colonna per soddisfare la specifica *fuel grade*, due o tre unità per ottenere la specifica *grade AA*. Il numero di colonne e la struttura del sistema di separazione sono funzione dei sottoprodotti generati nella reazione (si possono avere esteri, eteri, chetoni, aldeidi, alcoli superiori e idrocarburi paraffinici), che dipendono dall'età del catalizzatore e delle condizioni operative.

La prima colonna di qualunque treno di distillazione è detta "colonna di *topping*", opera a bassa pressione (2–3 atm) ed ha lo scopo di eliminare le frazioni più leggere (eteri, chetoni e aldeidi) nonché i gas disciolti in fase liquida (in particolare idrogeno, metano, monossido di carbonio e azoto). Il fondo del *topping* è purificato in una o due colonne successive. In Figura 2.13 [Cheng e Kung, 1994] si ha uno schema della purificazione del metanolo a due colonne, che usa una singola colonna di purificazione (indicata come *refining column*) del fondo del *topping* per separare il metanolo dall'acqua e dagli alcoli superiori (indicati come *fusel oil*). Questa colonna richiede numerosi piatti per garantire una buona separazione etanolo-metanolo. Si tratta di un punto critico della separazione perchè la più frequente causa di fuori specifica è proprio l'eccesso di etanolo nel prodotto (oltre i 10 ppm indicati in Tabella 2.4). Il metanolo è estratto qualche piatto sotto alla testa della colonna in quanto il prodotto più leggero è usato come riflusso. L'acqua estratta al fondo va al trattamento prima dello scarico.

Nel sistema a tre colonne (Figura 2.14) il fondo del *topping* passa prima attraverso una colonna in pressione e poi in una atmosferica. L'aumento dei costi d'impianto legati all'uso di un sistema a tre colonne deve essere valutato in relazione alla riduzione del calore necessario ai ribollitori e quindi ai costi operativi.

Al termine di questa analisi sul processo di sintesi del metanolo, si passa alla simulazione del processo basata su una struttura ispirata dalle Figure 2.4 e 2.14.

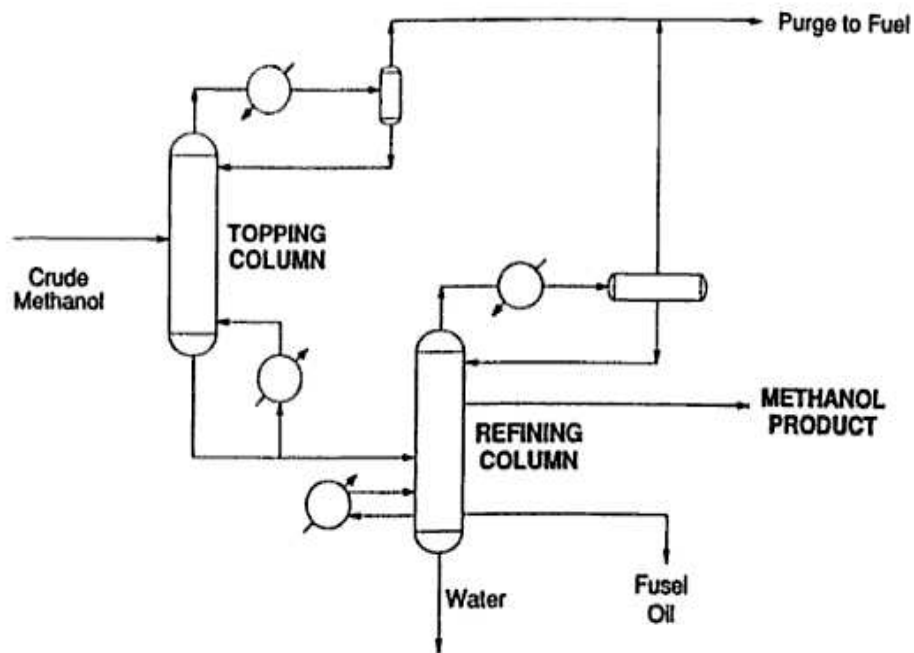


Figura 2.13: Schema della purificazione del metanolo a due colonne [Cheng e Kung, 1994].

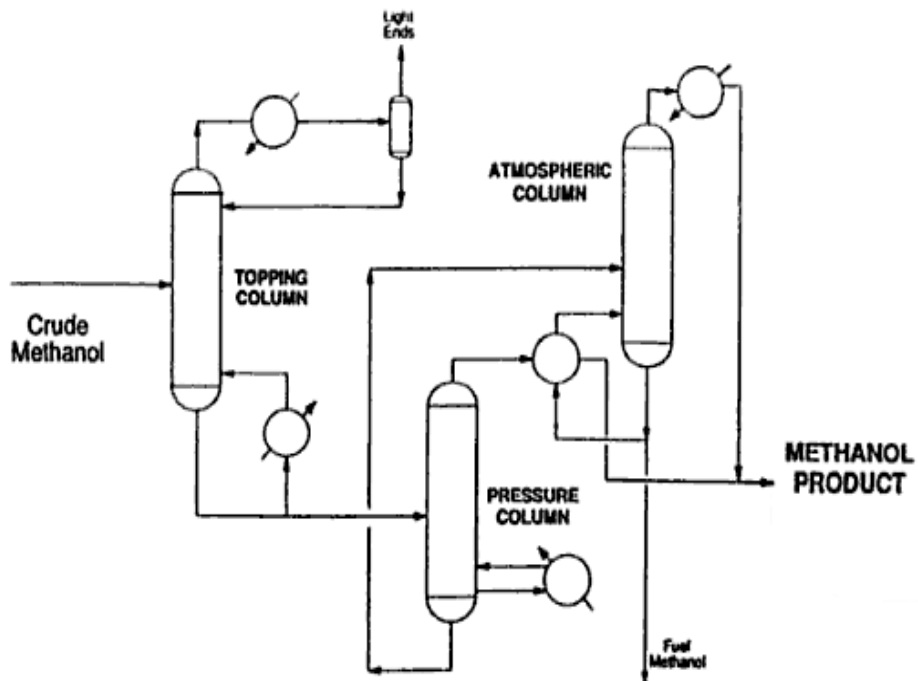


Figura 2.14: Schema della purificazione del metanolo a tre colonne [Cheng e Kung, 1994].

Capitolo 3

Modello del processo di sintesi di metanolo da *syngas*

In questo capitolo viene presentato il modello sviluppato per la simulazione della sintesi di metanolo da *syngas*, con particolare attenzione agli equilibri fisici e chimici, ai modelli di apparecchiature e alle condizioni operative. Come anticipato al paragrafo §1.1, sono presi in esame due *syngas* diversi, ottenuti dalla gassificazione di *petcoke* in gassificatori GE (letto trascinato con alimentazione umida) e Shell (letto trascinato con alimentazione secca). La validazione del modello, che verrà descritta nel Capitolo 4, è fatta sulla base di dati a disposizione della società relativi ad un progetto di impianto metanolo che impiega un gassificatore di tipo Shell alimentato a carbone. Nel corso del lavoro si è dapprima sviluppata una configurazione base del processo, per poi studiare una serie di recuperi termici mirati all'aumento dell'efficienza energetica del processo. La presentazione del processo fa riferimento alla configurazione base, a cui viene riferita la numerazione delle correnti nel paragrafo §3.3.

Tutti i risultati sono stati ottenuti con il simulatore di processo PROII™ ver. 8.3.

3.1 Alimentazioni

Si riassumono in Tabella 3.1 le caratteristiche delle alimentazioni relative ai due casi considerati: esse sono relative al *syngas* ai limiti di batteria, ovvero quello prodotto dal gassificatore e raffreddato a monte producendo vapore. Si considera come base di

calcolo un'alimentazione ai gassificatori di 100 ton/h di *petcoke*, caratteristica di impianti industriali di taglia media.

Tabella 3.1: Alimentazioni considerate nelle simulazioni di processo.

	Gassificatore GE	Gassificatore SHELL
Portata <i>petcoke</i> [kg/h]	100000	100000
Portata <i>syngas</i> [kg/h]	511609	232648
T [°C]	235	130
P [bar]	60	43
Composizione [%mol]		
H_2	14.05	26.32
N_2	0.33	0.65
CO	20.71	55.55
Ar	0.49	0.064
CH_4	0.020	0.020
CO_2	6.92	8.53
H_2S	0.78	1.48
COS	0.030	0.16
H_2O	56.67	7.22

Come si nota in Tabella 3.1, i *syngas* presi in esame sono diversi tra loro, sia in termini di composizione, sia rispetto alle condizioni di temperatura e pressione a cui sono disponibili. Nel corso della presentazione dei risultati, si andranno a legare tali differenze ai risultati ottenuti. Si noti fin d'ora la grande differenza in termini di contenuto d'acqua: il gassificatore GE utilizza uno *scrubber* per il raffreddamento del *syngas* prodotto e questo comporta che il gas in alimentazione è pressochè saturo d'acqua.

3.2 Scelta delle apparecchiature e dei componenti

Apparecchiature Lo sviluppo del *flowsheet* ha richiesto la scelta dei modelli di apparecchiature presenti nella libreria del simulatore. I modelli scelti sono:

- *Mixer*: unità che combina due o più correnti dello stesso tipo in un'unica corrente;
- *Splitter*: unità che divide una corrente in alimentazione in più correnti dello stesso tipo (di materia, calore o lavoro) secondo un rapporto specificato;

- *Flash*: unità che separa una corrente in alimentazione in una corrente gassosa e una liquida le cui caratteristiche sono determinate secondo il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore (o liquido-liquido-vapore);
- *Stream calculator*: unità che divide una corrente in ingresso in più correnti a seconda della frazione assegnata ad ogni componente;
- *Valve*: unità che simula una valvola di controllo, una volta fissata la pressione della corrente in uscita (o la perdita di carico imposta dalla valvola stessa), calcola l'equilibrio sia termico che di fase della corrente in uscita;
- *Pump*: unità che calcola le variazioni di pressione e temperatura risultanti dal pompaggio di fluidi incomprimibili;
- *Compressor*: unità che simula compressori e turbine e restituisce la potenza meccanica assorbita;
- *Equilibrium reactor*: unità che simula un sistema reagente e calcola la distribuzione di prodotti e reagenti attesi in condizioni di equilibrio chimico e/o di fase mediante inserimento di una legge di equilibrio;
- *Gibbs reactor*: unità che simula un sistema reagente e calcola la distribuzione di prodotti e reagenti attesi in condizioni di equilibrio chimico e/o di fase mediante minimizzazione dell'energia di Gibbs (metodo di Gibbs);
- *Shortcut*: unità per la definizione preliminare dei parametri necessari alla simulazione di una colonna di distillazione rigorosa;
- *Distillation*: è un modello rigoroso per simulare diverse separazioni multistadio liquido-vapore e liquido-liquido.

Componenti I componenti necessari per la simulazione dei sistemi analizzati sono tutti presenti nella banca dati del simulatore: H_2 , N_2 , CO , Ar , CH_4 , CO_2 , H_2S , COS , CH_3OH , CH_3CH_2OH e H_2O .

3.3 Sviluppo del modello

Il modello sviluppato considera come punto di partenza la corrente gassosa in uscita dalla sezione di gassificatore, che deve essere condizionata in modo da poter costituire l'alimentazione alla sezione di sintesi. Come schematizzato in Figura 3.1 le sezioni simulate sono le seguenti:

- condizionamento di parte del *syngas* mediante reazione di *CO-shift* (cfr. eq.1.7) su letto catalitico e successivo raffreddamento;
- compressione del *syngas*;
- sintesi di metanolo su letto catalitico;
- purificazione del metanolo.

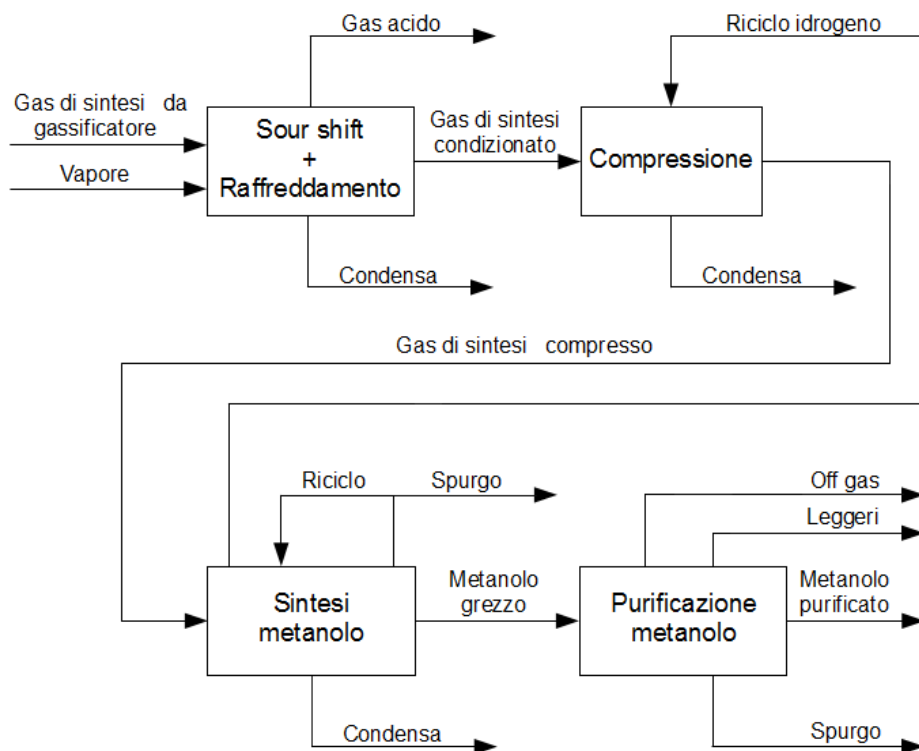


Figura 3.1: Schema a blocchi del modello di simulazione della sintesi di metanolo.

Lo schema di Figura 3.1 è del tutto generale e ha l'obiettivo di individuare le sezioni principali del modello che saranno analizzate: in Appendice A sono riportati gli schemi

di processo relativi a ciascuna sezione. Le Figure A.1 e A.2 si riferiscono rispettivamente ai casi Shell e GE, con differenze che saranno giustificate nel seguito.

Sezione di *sour shift* e raffreddamento *syngas* Nelle Figure A.3 e A.4 sono riportati gli schemi di processo della sezione di *Sour shift* e raffreddamento *syngas* per i casi Shell e GE. Entrambi gli schemi seguono la strategia di condizionamento presentata in Figura 1.18(a), che comprende uno stadio di reazione ed uno di rimozione dei gas acidi (indicato con *AGR unit*). I dettagli sul reattore di *shift* e sulle condizioni operative saranno presentati nel seguito.

Gassificatore Shell Si consideri la Figura A.3. La corrente di *syngas* in alimentazione (101) viene divisa in modo che solo una parte (201) passi attraverso il reattore. Alla corrente 201 viene addizionato del vapore (100) a dare la corrente 204, e l'alimentazione così ottenuta viene preriscaldata nello scambiatore E-201 e inviata al reattore. Il prodotto di reazione (206) è ad alta temperatura (reazione esotermica) e viene unito alla corrente 210 a dare la corrente 211. Tale corrente, una volta raffreddata per rimuovere l'acqua presente, viene inviata alla sezione di rimozione dei gas acidi, da cui si ottiene il gas di sintesi 106. La corrente 108 è costituita dalla fase acquosa condensata dal *syngas*, la 107 è formata dai gas acidi separati (CO_2 e H_2S). Come ultima nota si evidenzia che parte dell'energia termica sottratta alla corrente 206 viene utilizzata per la produzione di vapore saturo negli scambiatori E-202 (vapore saturo a 30 bar, $T^{sat} = 235^\circ C$) e E-203 (vapore saturo a 4.5 bar, $T^{sat} = 149^\circ C$). I dettagli sulla produzione di vapore saranno presentati più avanti.

Gassificatore GE Si considera in questo caso la Figura A.4. L'unica variazione rispetto al caso precedente si ha nella gestione dell'alimentazione. A valle del gassificatore questo gas viene raffreddato mediante *quench* con acqua, la cui frazione nel *syngas* è sufficiente alla conduzione della reazione di *shift*. Non è pertanto necessaria l'alimentazione aggiuntiva di vapore.

Sezione di compressione del *syngas* In Figura A.5 è riportato lo schema della sezione di compressione del *syngas* condizionato. La corrente 106 viene inviata ad un separatore di condensa, e la fase vapore (301) è unita ad una corrente di riciclo (113) che è costituita da idrogeno puro ottenuto dalla sezione di sintesi di metanolo.

Sezione di sintesi del metanolo In Figura A.6 è mostrato lo schema di processo della sezione di sintesi, analogo per entrambe le alimentazioni. Il *syngas* condizionato, raffreddato e compresso (109) viene unito alla corrente di riciclo del gas non reagito (411) a dare la corrente 401. Quest'ultima, una volta preriscaldata fino alla temperatura di reazione nello scambiatore E-401, è inviata al reattore di sintesi. Il prodotto (403) è ad alta temperatura e viene raffreddato per separare il prodotto desiderato (metanolo) mediante condensazione nello scambiatore E-402. La corrente bifasica così formata (404) è inviata ad un separatore di condensa ad alta pressione (*HP separator*) da cui si estraggono le correnti 116, ricca in prodotto, e 405, costituita dagli inerti, dalle specie non reagite e dai pesanti in equilibrio liquido-vapore alle condizioni operative. La corrente 405 deve essere riciclata previo spurgo (corrente 406) per evitare l'accumulo di inerti. La corrente 406 viene inviata all'unità di separazione dell'idrogeno (*PSA unit*) con l'obiettivo di recuperare parte dell'idrogeno presente. In questo modo si ottengono la corrente 113 (idrogeno puro), che viene riciclata al compressore dell'alimentazione (K-301), e la corrente 114, effettivo spurgo gassoso della sezione di sintesi. Come ultima nota si evidenzia che il calore sviluppato dalla reazione è smaltito producendo vapore saturo a 30 bar ($T^{sat} = 235^{\circ}\text{C}$).

Sezione di purificazione del metanolo Si consideri la Figura A.7. La corrente 116 è costituita da metanolo grezzo che deve essere purificato. Tale operazione viene eseguita in colonne di distillazione secondo uno schema in linea con quello presentato in Figura 2.13. La distillazione è condotta a bassa pressione, perciò la corrente 116 subisce una laminazione in V-501. La corrente bifasica che si crea (501) viene separata in un separatore di condensa a bassa pressione (*LP separator*) da cui si formano le correnti 117 e 502. La seconda viene inviata alle colonne a valle dalle quali si estraggono le correnti 118 (gas leggeri), 119 (metanolo purificato) e 120 (soluzione acquosa dei sottoprodotti di reazione).

3.4 Scelta del modello termodinamico

La scelta del modello termodinamico adeguato alla descrizione del sistema in esame ha richiesto un approfondimento particolare.

I risultati che si presentano sono relativi al *syngas* in alimentazione prodotto dal gassificatore GE. Le pressioni operative sono elevate in tutto il processo (40-90 bar) a meno della sezione di purificazione, per cui la maggior parte delle specie si trovano condizioni super-

critiche. Vengono riportati in Tabella 3.2 i valori di temperatura critica (T_c) e pressione critica (P_c) di ciascuna sostanza presente nel sistema [SimSci, 2010].

Tabella 3.2: *Proprietà critiche delle specie presenti nel sistema [SimSci, 2010].*

	T_c [K]	P_c [bar]		T_c [K]	P_c [bar]
H_2	32.98	12.93	H_2S	373.4	89.63
N_2	126.20	33.98	COS	374.87	63.49
CO	132.85	34.94	CH_3OH	512.64	80.97
Ar	150.86	48.98	CH_3CH_2OH	513.92	61.48
CH_4	190.56	45.99	H_2O	647.14	220.64
CO_2	304.12	73.74			

Si è deciso di utilizzare un'equazione di stato (EOS), precisamente l'equazione di stato *Soave Redlich Kwong* (SRK), che il simulatore implementa accoppiata a diverse regole di miscela. In un sistema di questo tipo risulta teoricamente opportuno l'uso del modello SRK con regola di miscela di *Huron Vidal* (SRKH) [Huron e Vidal, 1979].

Questo modello introduce nella regola di miscela l'energia libera di Gibbs calcolata a pressione infinita (G_∞^E), ottenendo così una buona descrizione per sistemi ad alta pressione che contengono anche composti polari. Il principale limite all'uso di questo modello, come riconosciuto in letteratura [Twu e altri, 1998] consiste nella scarsa disponibilità di parametri per il calcolo di G_∞^E : il simulatore PROII™ non dispone infatti di tutti i coefficienti di interazione binaria (relativi cioè a tutte le coppie di componenti), che devono essere quindi stimati quando mancanti.

Nel corso delle simulazioni si sono individuati due punti critici per il calcolo degli equilibri liquido-vapore, determinanti per la valutazione della correttezza del modello termodinamico: il separatore di condensa a valle del reattore di *shift* (D-201, Figura A.4) e quello a valle del reattore di sintesi del metanolo (D-401, Figura A.6).

Separatore D-201 Il gas in uscita dal reattore di *shift*, che si trova a ~ 450 °C e ~ 60 bar, deve essere raffreddato a 40°C prima di essere alimentato alla sezione di rimozione gas acidi (AGR). A questa temperatura si ha la condensazione dell'acqua presente in fase gassosa ed il problema riscontrato è il calcolo della solubilità della anidride carbonica in

acqua. Si riporta in Figura 3.2 uno schema che rappresenta il separatore in esame e in Tabella 3.3 il dettaglio delle correnti calcolate dal modello SRKH con i parametri presenti nella banca dati del simulatore.

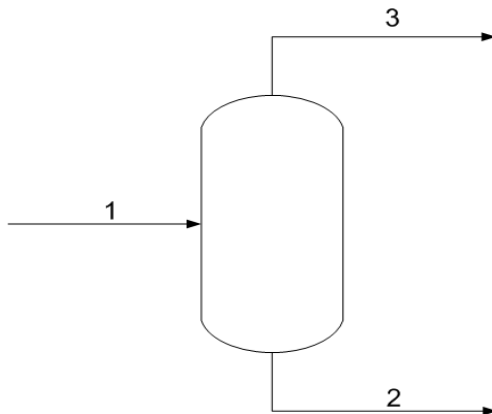


Figura 3.2: Rappresentazione del separatore di condensa D-201.

Come si vede in Tabella 3.3, il modello SRKH calcola una corrente acquosa al fondo (2) con una frazione molare di CO_2 del 10%, un valore errato (cfr. Figura 3.3). L'errore è dovuto alla mancanza dei valori dei parametri di interazione binaria della coppia $CO_2 - H_2O$ nella banca dati del simulatore. Questo aspetto deve essere corretto ai fini della buona simulazione del processo in quanto, essendo la CO_2 in reagente nel reattore di sintesi del metanolo (cfr. paragrafo §3.5), un errore nel calcolo di questa apparecchiatura influenza direttamente le sezioni a valle. Si è quindi eseguita una regressione dei parametri di interazione binaria della coppia sulla base di dati sperimentali di equilibrio liquido-vapore di miscele $CO_2 - H_2O$ [Valtz e altri, 2004]. A tale scopo si è utilizzato uno strumento interno al simulatore (*PRO/II Data Regression*) che, sulla base di dati di equilibrio forniti dall'utente, correla i parametri lineari dell'equazione per il calcolo di G_∞^E (k_{ij}) secondo le relazioni:

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij}/T^2 \quad (3.1)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij}/T \quad (3.2)$$

Si ricorda che il calcolo dei termini G_∞^E presenti nel modello SRKH è basato sul modello NRTL. Con i dati utilizzati si sono ricavati i parametri riportati in Tabella 3.4 mentre in Figura 3.3 è presentato il risultato della regressione.

Con i parametri regrediti si è ricalcolato il separatore D-201, ottenendo appunto il risultato di Tabella 3.3. Come si nota relativamente alla CO_2 il risultato è corretto e in

Tabella 3.3: Risultati del calcolo del separatore di condensa D-201 con modello SRKH con parametri di interazione binaria presenti in banca dati e con parametri di Tabella 3.4.

	1	Parametri banca dati		Parametri Tab. 3.4	
		2	3	2	3
Portata [kmol/h]	25690.7	13767.8	11922.9	12403.4	13287.3
Composizione [x_{mol}]					
H_2	0.24	9.64e-03	0.51	7.98e-03	0.45
N_2	0.00	2.57e-04	6.81e-03	2.20e-04	6.18e-03
CO	0.11	0.010	0.22	8.97e-03	0.20
Ar	4.90e-03	3.83e-04	0.01	3.25e-04	9.17e-03
CH_4	2.00e-04	3.87e-05	3.86e-04	3.25e-04	9.17e-03
CO_2	0.17	0.10	0.25	6.64e-03	0.32
H_2S	7.95e-03	8.67e-03	7.11e-03	8.64e-03	7.29e-03
COS	1.54e-04	2.10e-04	8.97e-05	2.24e-04	9.57e-05
H_2O	0.47	0.87	2.67e-03	0.97	2.78e-03

linea con i dati sperimentali. Si è così risolto il problema legato al separatore di condensa D-201.

Separatore D-401 Il gas in uscita dal reattore di sintesi del metanolo è a ~ 250 °C e ~ 88 bar. Si vuole condensare la frazione di pesanti (metanolo, etanolo e acqua, cfr. sezione 3.5) per riciclare i gas leggeri non reagiti. A tale scopo si porta la corrente a 40°C e si separa la miscela bifasica così formata nel separatore D-401. Questa apparecchiatura è critica in quanto un errato calcolo influisce direttamente, attraverso la corrente di riciclo, sull'alimentazione del reattore. In questo caso, per validare la simulazione, si simula lo stesso separatore relativo ad un impianto industriale di produzione metanolo già progettato (*dati di proprietà della società*). Le condizioni operative sono $T = 42^\circ\text{C}$, $P = 75$ bar. Si riporta in Figura 3.4 uno schema che rappresenta il separatore in esame e, in Tabella 3.5, il dettaglio delle correnti calcolate dal modello SRKH (i parametri per la coppia $CO_2 - H_2O$ sono quelli regrediti al punto precedente). La tabella riporta le portate e le composizioni molari delle correnti in ingresso e uscita dal separatore e si confrontano

Tabella 3.4: Parametri della relazione per calcolo dei parametri di interazione della coppia (i)CO₂-(j)H₂O.

Parametro	Valore
a_{ij}	2.2456
b_{ij}	661.42
c_{ij}	2.0402e+05
a_{ji}	9.4444e-02
b_{ji}	-1.5606
c_{ji}	3615.3
α_{ij}	0.23813
β_{ij}	-2.5383e-04

in particolare i prodotti di testa e fondo (rispettivamente 6 e 5) in quanto l'alimentazione (4) è la medesima. Si riporta inoltre l'errore relativo rispetto al dato sperimentale sulle frazioni molari delle correnti: $err\% = |(x_i^{sperim} - x_i^{calc})/x_i^{sperim}| \cdot 100$. Come si nota il modello commette un errore elevato nel calcolo della composizione in fase vapore del metanolo (non si considerano gli errori sui componenti leggeri in fase liquida in quanto presenti in tracce), per cui ci si è concentrati sulla correzione di questo errore.

Per studiare l'equilibrio della fase liquida si considera che tale corrente è rappresentabile con un sistema ternario CO₂ – CH₃OH – H₂O, che viene studiato riferendosi ai tre sistemi binari a) CO₂ – H₂O, b) CO₂ – CH₃OH e c) CH₃OH – H₂O. Per quanto riguarda il binario a) si utilizzano i parametri del modello SRKH regrediti durante lo studio del separatore D-201, che sono stati già validati. Per il binario b) il simulatore ha i parametri in banca dati, che sono stati verificati confrontando un set di dati di equilibrio presenti in letteratura [Chang *e altri*, 1997]. Come si vede in Figura 3.5 i parametri presenti in banca dati (serie *SRKH1*) non consentono una buona rappresentazione del sistema: si è quindi eseguita una regressione dei parametri sulla base degli stessi dati (usando lo strumento *PRO/II Data Regression*) che migliora notevolmente il risultato (serie *SRKH2*), e si sono sostituiti i valori dei parametri regrediti con quelli presenti in banca dati (cfr. Tabella 3.6).

Relativamente al binario c) il simulatore non ha in banca dati i parametri di interazione binaria, per cui anch'essi sono stati regrediti basandosi su dati sperimentali disponibili in letteratura [Khalifaoui *e altri*, 1997]. Il risultato è riportato in Figura 3.6, dove si nota

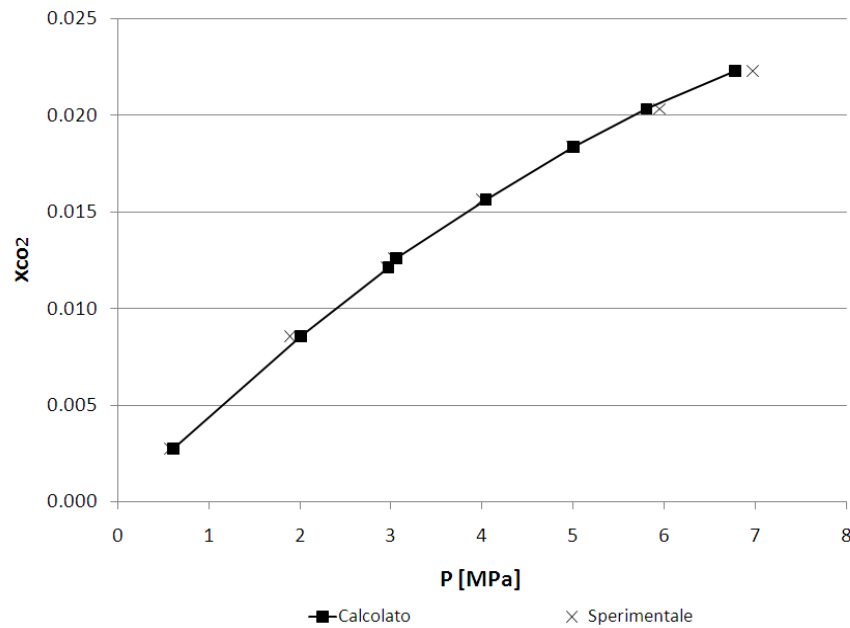


Figura 3.3: Risultato della regressione dei dati sperimentali di solubilità della CO_2 in H_2O [Valtz e altri, 2004], $T=308.2K$.

l'ottima rappresentazione dei dati sperimentali: gli errori sul calcolo della composizione della fase vapore sono inferiori all'1% in tutto l'intervallo di composizione. In Tabella 3.6 sono riportati i parametri regrediti. Si nota che pur essendo i dati sperimentali a bassa pressione, l'analisi rimane comunque valida data la scarsa influenza di questa variabile sulla determinazione dei parametri di interazione.

Per verificare la bontà dei parametri calcolati per i tre sistemi binari, si è calcolato il sistema ternario in esame e si è confrontato il risultato con dati sperimentali ad alta pres-

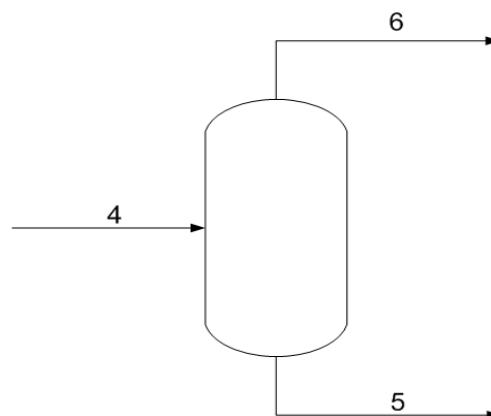


Figura 3.4: Rappresentazione del separatore di condensa D-401.

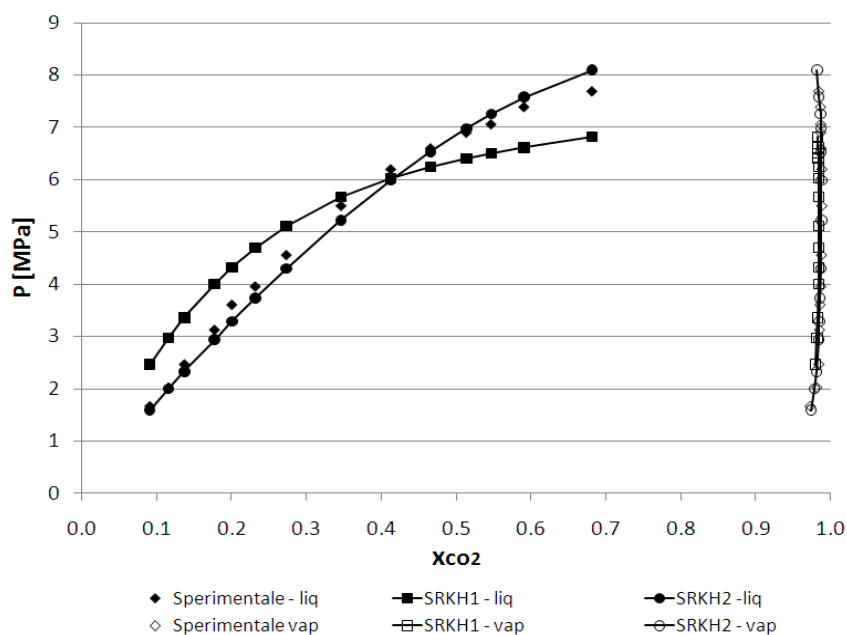


Figura 3.5: Calcolo di equilibrio ($T=313.14K$) per la coppia $CO_2 - CH_3OH$, confronto tra dati sperimentali [Chang e altri, 1997] e calcolati con modello SRKH con parametri presenti in banca dati (serie SRKH1) e regrediti (SRKH2).

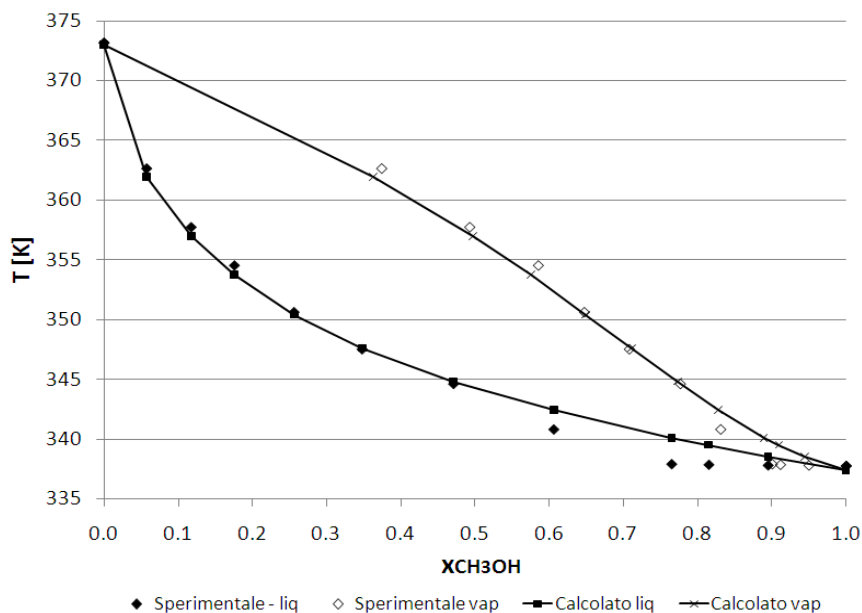


Figura 3.6: Calcolo di equilibrio ($P=100\text{ kPa}$) per la coppia $CH_3OH - H_2O$, confronto tra dati sperimentali [Khalifaoui e altri, 1997] e calcolati con modello SRKH con parametri regrediti.

Tabella 3.5: Risultati del calcolo del separatore di condensa D-401 con modello SRKH, parametri per la coppia $CO_2 - H_2O$ riportati in Tabella 3.4.

	Sperimentale			Calcolato			
	4	5	6	5	err%	6	err%
Portata [kmol/h]	64951.7	7262.5	57689.2	7326.9	-	57624.8	-
Composizione [x_{mol}]							
H_2	0.57	5.42e-03	0.64	0.026	377.28	0.640	0.29
N_2	0.096	1.95e-03	0.11	7.13e-03	266.02	0.11	0.50
CO	0.042	1.09e-03	0.047	3.75e-03	244.32	0.047	0.61
Ar	0.084	1.05e-03	0.095	6.76e-03	543.35	0.094	0.66
CH_4	0.043	1.80e-03	0.049	7.59e-03	321.19	0.048	1.41
CO_2	0.049	0.016	0.053	0.012	27.48	0.054	1.12
CH_3OH	0.11	0.89	6.60e-03	0.86	3.89	0.010	51.99
CH_3CH_2OH	8.62e-05	7.36e-04	4.37e-06	7.30e-04	0.83	4.33e-06	0.84
H_2O	8.97e-03	0.079	1.99e-04	0.078	0.85	1.97e-04	1.26

sione disponibili in letteratura [Lee e altri, 1996] (cfr. Figura 3.7). In questo caso l'errore relativo percentuale rispetto al dato sperimentale di pressione di saturazione è mediamente del 10%, è quindi soddisfacente la regressione effettuata e valida la considerazione riguardo allo scarso effetto della pressione sui parametri di interazione.

Con i parametri regrediti (cfr. Tabelle 3.4 e 3.6) si è eseguito nuovamente il calcolo del separatore. Il risultato è riportato in Tabella 3.7, dove si nota che i parametri regrediti migliorano la predizione della composizione in fase vapore del metanolo, ma causano un errore maggiore per etanolo e acqua (ancora una volta non si considerano gli errori sulla composizione dei leggeri in fase liquida). Si conclude che anche con i parametri regrediti non si riesce a modellare correttamente il separatore in esame.

Per risolvere il problema si è deciso di cambiare, localmente, il modello termodinamico. In particolare si è visto che l'utilizzo dell'equazione di stato SRK con regola di miscela di Panagiotopoulos-Reid modificata (SRKM) [Prausnitz e Harvey, 1989] permette di ottenere risultati migliori (in banca dati sono presenti tutti i parametri necessari). Il problema legato all'utilizzo di questo modello è di tipo teorico in quanto questa regola di miscela utilizza una relazione per il calcolo dei termini a_{ij} (parametro a della EOS dato da regola

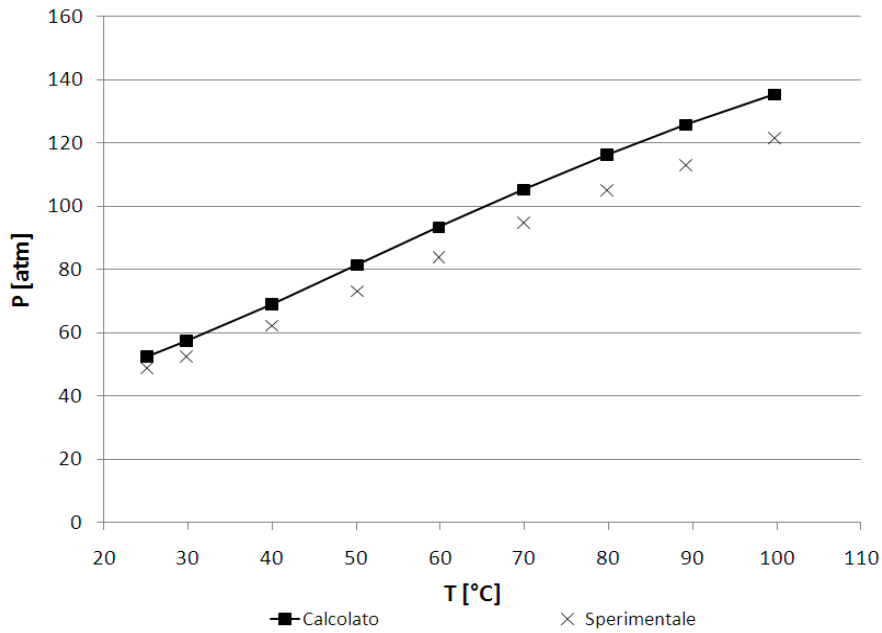


Figura 3.7: Calcolo di equilibrio ad alta pressione per il sistema ternario $CO_2 - CH_3OH - H_2O$, confronto tra dati sperimentali [Lee e altri, 1996] e calcolati con modello SRKH con parametri regrediti (Tabelle 3.4 e 3.6).
 $x_{CO_2} = 0.249, x_{CH_3OH} = 0.601, x_{H_2O} = 0.15$

di miscela lineare $a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$) funzione della composizione, aspetto questo che introduce inconsistenza termodinamica del modello:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} [(1 - k_{ij}) + (k_{ij} - k_{ji})(x_i / (x_i + x_j))^{c_{ij}}] \quad (3.3)$$

Si riporta in Tabella 3.8 il risultato della simulazione del separatore con il modello SRKM (con *SRKM standard* si intende il modello SRKM con i parametri presenti in banca dati). Si nota in questo caso un elevato errore nel calcolo della composizione in fase vapore dell'etanolo. Data la minima portata di tale specie nella corrente di riciclo si è scelto però di correggere questo valore assegnando al modello SRKM il valore sperimentale della $K_i = y_i/x_i$ relativa all'etanolo: tale valore è calcolato a partire dal dato presente in Tabella 3.5, risulta $K_{CH_3CH_2OH} = 0.006$. In Tabella 3.8 è riportato anche il risultato ottenuto con il modello SRKM assegnando $K_{CH_3CH_2OH}$. La soluzione così proposta permette una simulazione numericamente affidabile dell'apparecchiatura. In altri termini l'uso del modello SRKM per il solo separatore D-401 permette di calcolare correttamente la composizione del riciclo gassoso ed evita di introdurre errori nella simulazione complessiva.

Tabella 3.6: Parametri della relazione per calcolo dei parametri di interazione delle coppie (i)CO₂-(j)CH₃OH [Chang a e altri, 1997] e (i)CH₃OH-(j)H₂O [Khalifaoui e altri, 1997].

Parametro	(i)CO ₂ – (j)CH ₃ OH	(i)CH ₃ OH – (j)H ₂ O
	Valore	Valore
a_{ij}	0.72083	-0.35779
b_{ij}	199.18	78.039
c_{ij}	62183	1.3218e+05
a_{ji}	0.21606	1.5948
b_{ji}	46.309	92.616
c_{ji}	14344	-1.0827e+05
α_{ij}	0.54141	0.60945
β_{ij}	6.1244e-04	5.24e-04

Globalmente il modello termodinamico usato nella simulazione è l'equazione di stato SRKH, a meno del separatore D-401 dove si utilizza il modello SRKM. Per la simulazione della sezione di purificazione del prodotto, che richiede il calcolo di equilibri di fase a bassa pressione, si è applicato il modello a coefficienti di attività NRTL. Il simulatore ha in banca dati tutti i parametri di interazione binaria necessari per descrivere gli equilibri liquido-vapore in esame. All'interno di questo modello i seguenti composti sono descritti secondo la legge di Henry (*Henry components*): H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂, Ar, COS e H₂S.

Tabella 3.7: Risultati del calcolo del separatore di condensa D-401 con modello SRKH con parametri regrediti (cfr. Tabelle 3.4 e 3.6).

	Calcolato				
	4	5	err%	6	err%
Portata [kmol/h]	64951.7	7471.4	-	57480.3	-
Composizione [x_{mol}]					
H ₂	0.57	0.028	417.41	0.64	0.10
N ₂	0.096	7.97e-03	309.52	0.11	0.37
CO	0.042	4.20e-03	285.84	0.05	0.51
Ar	0.084	7.43e-03	606.72	0.094	0.52
CH ₄	0.043	8.55e-03	374.77	0.048	1.46
CO ₂	0.049	0.014	11.68	0.054	0.71
CH ₃ OH	0.11	0.85	4.30	0.008	26.76
CH ₃ CH ₂ OH	8.62e-05	7.23e-04	1.82	3.45e-06	21.02
H ₂ O	8.97e-03	0.074	5.92	5.19e-04	160.33

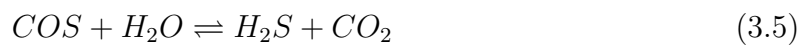
Tabella 3.8: Risultati del calcolo del separatore di condensa D-401 con modello SRKM con o senza assegnazione del parametro $K_{CH_3CH_2OH}$.

	4	SRKM standard				SRKM $K_{CH_3CH_2OH} = 0.006$			
		5	err%	6	err%	5	err%	6	err%
Portata [kmol/h]	64951.7	7237.6	-	57714.1	-	7237.5	-	57714.2	-
Composizione [x_{mol}]									
H ₂	0.57	2.37e-03	56.40	0.64	0.017	2.37e-03	56.40	0.64	0.017
N ₂	0.096	1.34e-03	31.06	0.11	0.028	1.34e-03	31.07	0.11	0.028
CO	0.042	1.35e-03	23.50	0.047	0.11	1.35e-03	23.50	0.047	0.11
Ar	0.084	2.00e-03	90.30	0.094	0.17	2.00e-03	90.30	0.094	0.17
CH ₄	0.043	2.77e-03	53.51	0.048	0.29	2.77e-03	53.51	0.048	0.29
CO ₂	0.049	0.017	4.50	0.053	0.20	0.017	4.50	0.053	0.20
CH ₃ OH	0.11	0.89	0.035	6.95e-03	5.21	0.894	0.035	0.007	5.21
CH ₃ CH ₂ OH	8.62e-05	7.47e-04	1.40	3.39e-06	22.37	7.39e-04	0.38	4.33e-06	0.84
H ₂ O	8.97e-03	0.079	0.58	1.76e-04	11.91	0.079	0.58	1.76e-04	11.91

3.5 Definizione dei sistemi reagenti

Nel sistema in esame sono presenti due sistemi reagenti che vengono ora descritti per evidenziare le scelte fatte in fase di simulazione.

Shift reactor - R-201 In questo reattore, che ha lo scopo di condizionare la qualità del *syngas* in alimentazione alla sezione di sintesi, hanno luogo le reazioni (indipendenti) di *water gas shift* (eq. 3.4) e di idrolisi del *COS* (eq. 3.5):



L'analisi di questo sistema reagente ha comportato la definizione di alcuni parametri da rispettare per rendere affidabile la simulazione rispetto ai comuni risultati industriali. Le reazioni sono solitamente condotte in fase gassosa su di un catalizzatore a base di *Co/Mo*, dato che si è preso come riferimento il catalizzatore prodotto dalla società Haldor Topsøe [Topsoe, 2010b] per il quale è richiesto il rispetto dei vincoli riportati in Tabella 3.9.

Tabella 3.9: Vincoli di processo per l'applicazione del catalizzatore *SSK* in reazione di *sour water gas shift* [Topsoe, 2010b].

Pressure range	Up to 80 barg
Operating temperature	200-500°C
Distance from dew point	Min. 15°C

La pressione di esercizio è quella di alimentazione del *syngas* mentre la temperatura non è fissata, ovvero si simula l'operazione adiabatica.

Un altro fattore importante nella definizione delle condizioni operative è il rapporto tra la portata d'acqua presente nel *syngas* e la portata di *syngas* secco (rapporto S/DG). La pratica industriale prevede la realizzazione di un rapporto pari ad almeno 0.3-0.5, valore legato alla definizione in sede di progettazione di un volume ottimale del reattore. Come evidenziato in precedenza, l'obiettivo di questo reattore è condizionare il *syngas* in alimentazione alla sezione di sintesi, ovvero garantire il rapporto H_2/CO ottimale per tale processo. Di conseguenza, in funzione della composizione del gas prodotto dal gassificatore a monte, può essere diversa la frazione di gas da inviare al reattore di *shift* per ottenere lo stesso rapporto H_2/CO desiderato. A tale scopo una parte dell'alimentazione *bypassa*

il reattore (cfr. Figure A.3 e A.4).

L'analisi condotta per la definizione delle condizioni da imporre al simulatore ha reso necessario in primo luogo definire il modello di reattore. Si è scelto di utilizzare un modello di equilibrio: in particolare il modello *Gibbs reactor* che calcola l'equilibrio teorico mediante il metodo di Gibbs, oppure il modello *Equilibrium reactor* che richiede l'inserimento della legge di equilibrio.

Per poter effettuare la scelta è opportuno verificare la capacità di descrizione degli equilibri chimici in gioco con il metodo di *Gibbs*. A tale scopo, per ognuna delle reazioni in esame, si sono dapprima determinati gli andamenti della costante di equilibrio K in funzione della temperatura calcolati dal simulatore che, successivamente, sono stati verificati mediante confronto con relazioni sperimentali presenti in letteratura [Ulmann, 2002]. Il calcolo della costante di equilibrio si basa sulla:

$$K = e^{-\Delta G^0/RT} \quad (3.6)$$

dove $\Delta G^0 = \sum_i v_i G_i^0$ è calcolata a partire delle energie di Gibbs di formazione delle sostanze pure alla temperatura di riferimento (298.15 K). Una volta calcolato ΔG^0 , è possibile determinare l'andamento della costante di equilibrio in funzione della temperatura attraverso la legge di Van't Hoff:

$$d(\ln K)/dT = \Delta H^0/RT^2 \quad (3.7)$$

dove $\Delta H^0 = \sum_i v_i H_i^0$ è la variazione di entalpia standard alla temperatura di riferimento. Se si assume indipendente dalla temperatura il termine ΔH^0 , è possibile integrare la 3.7 e calcolare quindi la costante di equilibrio (K') ad una diversa temperatura (T'):

$$\ln(K/K') = -(\Delta H^0/R)(1/T - 1/T') \quad (3.8)$$

Si riportano in Tabella 3.10 i valori di ΔG^0 per ciascuna specie reagente, ricavati dalla banca dati del simulatore e utilizzati per la determinazione dell'andamento della costante di equilibrio in funzione della temperatura. In Tabella 3.11 sono mostrati i valori di ΔG_{reaz}^0 e ΔH_{reaz}^0 relativi alle reazioni 3.4 e 3.5.

Per valutare la correttezza degli andamenti della costante di equilibrio in funzione della temperatura calcolati mediante le equazioni 3.6-3.8, si sono confrontati con quelli ricavati da una relazione sperimentale presente in letteratura [Ulmann, 2002]:

$$\ln K = A + B/T + C \ln(T) + DT + ET^2 \quad (3.9)$$

Tabella 3.10: *Energie di Gibbs ed entalpie di formazione a 298.15 K delle specie partecipanti alle reazioni nel reattore di shift [SimSci, 2010].*

	$\Delta G^0(298.15K)$ [kJ/kmol]	$\Delta H^0(298.15K)$ [kJ/kmol]
H_2 (g)	0	0
CO (g)	-137150	-110530
CO_2 (g)	-394370	-393510
H_2S (g)	-33440	-20630
COS (g)	-165800	-138500
H_2O (g)	-228590	-241814

Tabella 3.11: *Energie di Gibbs ed entalpie di reazione a 298.15 K delle reazioni 3.4 e 3.5.*

	$\Delta G_{\text{reaz}}^0(298.15K)$ [kJ/kmol]	$\Delta H_{\text{reaz}}^0(298.15K)$ [kJ/kmol]
<i>Water gas shift</i>	-28630	-41166
<i>Idolisi COS</i>	-33420	-33826

In questo modo si valuta l'effetto dell'approssimazione di considerare indipendente dalla temperatura il termine ΔH_{reaz}^0 . In tabella 3.12 sono riportati i parametri della relazione 3.9 per le reazioni in esame [Ulmann, 2002].

Tabella 3.12: *Parametri sperimentali della relazione 3.9 relativi alle reazioni del reattore di shift [Ulmann, 2002].*

	Water gas shift	Idrolisi COS
A	10.32	10.33
B	4616.97	3612.35
C	-2.85	-1.68
D	7.13e-03	1.72e-03
E	-2.14e-06	-2.67e-07

Nelle figure 3.8 e 3.9 si mostrano i valori di $\ln(K)$ contro $1/T$ per le reazioni, rispettivamente, di *water gas shift* e idrolisi del COS. Si confronta l'andamento calcolato mediante la relazione di Van't Hoff con quello sperimentale. Risulta evidente l'ottima corrispondenza tra l'andamento teorico (Van't Hoff) e sperimentale, che consente la scelta del modello *Gibbs reactor* per la simulazione del reattore di *shift*.

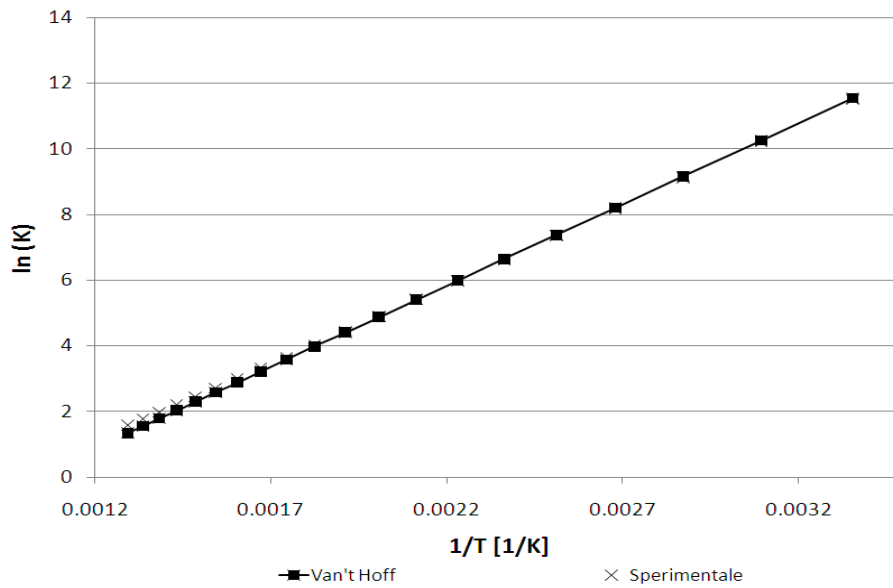


Figura 3.8: Confronto tra la costante di equilibrio (K) sperimentale [Ulmann, 2002] e calcolata con la relazione di Van't Hoff per la reazione di water gas shift.

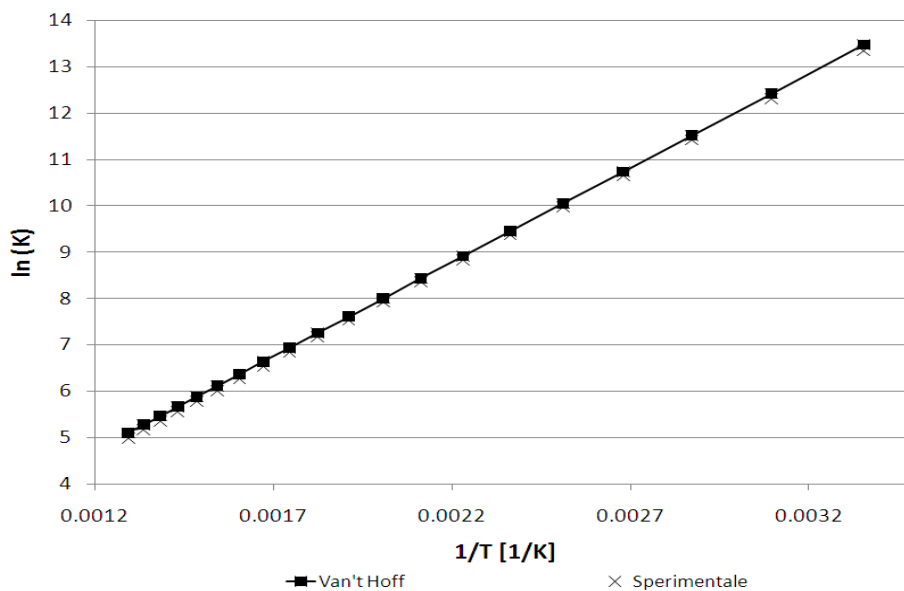


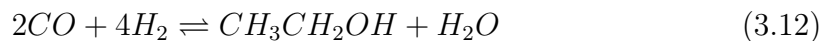
Figura 3.9: Confronto tra la costante di equilibrio (K) sperimentale [Ulmann, 2002] e calcolata con la relazione di Van't Hoff per la reazione di idrolisi del COS.

Methanol reactor - R-401 In questo di sintesi del metanolo, come descritto al paragrafo §2.1 le reazioni in gioco sono quella di *water gas shift* (eq. 3.10) e di sintesi del metanolo (eq. 3.11):



Nel paragrafo §2.2 si sono evidenziati gli intervalli operativi in termini di pressione e temperatura, dovuti ai catalizzatori utilizzati. Il reattore è stato simulato in condizioni isoterme (250°C) alla pressione di 90 bar. Prima di presentare il modello scelto per la simulazione si vogliono evidenziare alcuni aspetti aggiuntivi:

- data l'estrema sensibilità del catalizzatore nei confronti dello zolfo, nella pratica industriale, qualora il *syngas* sia prodotto dal processo di gassificazione, è sempre presente una "guardia zolfo" (cfr. paragrafo §2.2). Nelle simulazioni si è scelto di non simulare questo ulteriore letto catalitico in quanto, essendo un dispositivo di sicurezza a protezione del catalizzatore a valle, non è rilevante ai fini della simulazione a stazionario del sistema. In altre parole, si considera che il sistema di rimozione gas acidi (*AGR unit*) presente nella sezione a monte consenta un abbattimento sufficiente all'esercizio del reattore;
- si è visto in Tabella 2.2 che i catalizzatori comunemente utilizzati nella sintesi di metanolo sono in grado di garantire ottime selettività e che i sottoprodotti principali sono comunque gli alcoli superiori, in particolare etanolo. Nella simulazione si è quindi introdotta la reazione di produzione di etanolo per considerare l'effetto del sottoprodotto principale:



- negli ultimi decenni sono stati proposti diversi meccanismi per la descrizione della sintesi di metanolo sui catalizzatori in esame [Skrzypek e altri, 1994]: si è dimostrato che piccole quantità di CO_2 e di H_2O presenti nel *syngas* favoriscono la produzione di metanolo in misura differente a seconda del tipo di catalizzatore. Il risultato di queste teorie è che attualmente si pensa che la CO_2 partecipi direttamente alla reazione e che il metanolo si formi preferenzialmente da CO_2 piuttosto che da CO (cfr. eq:2.2). Nelle simulazioni si è scelto comunque di considerare la reazione 2.1

in quanto questa scelta è ininfluente sul risultato finale, poichè le reazioni 2.1 e 2.2 sono dipendenti e il reattore è simulato con un modello di equilibrio.

Pertanto, le reazioni 3.10, 3.11 e 3.12 costituiscono il set di reazioni indipendenti utilizzato nelle simulazioni.

Come per il reattore di *shift* la scelta del modello da utilizzare per la simulazione del reattore è frutto dell'analisi riguardante la descrizione degli andamenti della costante di equilibrio K in funzione della temperatura. In particolare si sono utilizzate nuovamente le relazioni 3.6 e 3.8 e 3.9 con i parametri riportati nelle Tabelle 3.13, 3.14 e 3.15. Per la reazione di *water gas shift* (3.10) si fa riferimento alle Tabelle 3.10, 3.11 e 3.12. Si noti che per la reazione di sintesi dell'etanolo non si hanno a disposizione i parametri relativi all'andamento sperimentale, per cui si è scelto di modellarla secondo legge di Van't Hoff. Questa scelta non incide sul risultato delle simulazioni in quanto, come sarà evidente nel capitolo successivo, in fase di simulazione si controllerà la conversione di questa reazione in modo da ottenere nel prodotto una concentrazione di etanolo corrispondente ai risultati industriali (Tabella 2.2).

Tabella 3.13: *Energie di Gibbs ed entalpie di formazione a 298.15 K delle specie partecipanti alle reazioni nel reattore di sintesi del metanolo [SimSci, 2010].*

	$\Delta G^0(298.15K)$ [kJ/kmol]	$\Delta H^0(298.15K)$ [kJ/kmol]
H_2 (g)	0	0
CO (g)	-137150	-110530
CO_2 (g)	-394370	-393510
CH_3OH (g)	-162320	-200940
CH_3CH_2OH (g)	-167850	-234950
H_2O (g)	-228590	-241814

Tabella 3.14: *Energie di Gibbs ed entalpie di reazione a 298.15 K delle reazioni 3.11 e 3.12.*

	$\Delta G_{\text{reaz}}^0(298.15K)$ [kJ/kmol]	$\Delta H_{\text{reaz}}^0(298.15K)$ [kJ/kmol]
Metanolo	-25170	-90410
Etanolo	-64880	-173372

Tabella 3.15: Parametri sperimentali della relazione 3.9 relativi alla reazione di sintesi di metanolo [Ulmann, 2002] e di etanolo (regressione dei punti in Figura 3.11).

	Metanolo	Etanolo
A	21.22	36.59
B	9143.60	18862.51
C	-7.49	-14.57
D	4.07e-03	3.55e-02
E	-7.16e-08	-1.44e-05

Nelle figure 3.10 e 3.11 sono riportati i valori di $\ln(K)$ contro $1/T$ per le reazioni, rispettivamente, di produzione di metanolo e di etanolo. Si confronta l'andamento calcolato mediante la relazione di Van't Hoff e, per la reazione di sintesi di metanolo, con quella sperimentale. Dalle figure appare evidente lo scostamento tra l'andamento teorico e quello sperimentale della costante di equilibrio per la reazione di sintesi di metanolo, apprezzabile dai 150°C in su: per questo motivo si è scelto di utilizzare la relazione sperimentale. Si sono di conseguenza determinati i parametri dell'equazione 3.9 relativi alla reazione di sintesi dell'etanolo mediante regressione dell'andamento teorico riportato in Figura 3.11. I risultati sono riportati in Tabella 3.15.

In conclusione, il reattore di sintesi del metanolo è simulato con il modello *Equilibrium reactor* con i parametri presenti nelle Tabelle 3.12 e 3.15.

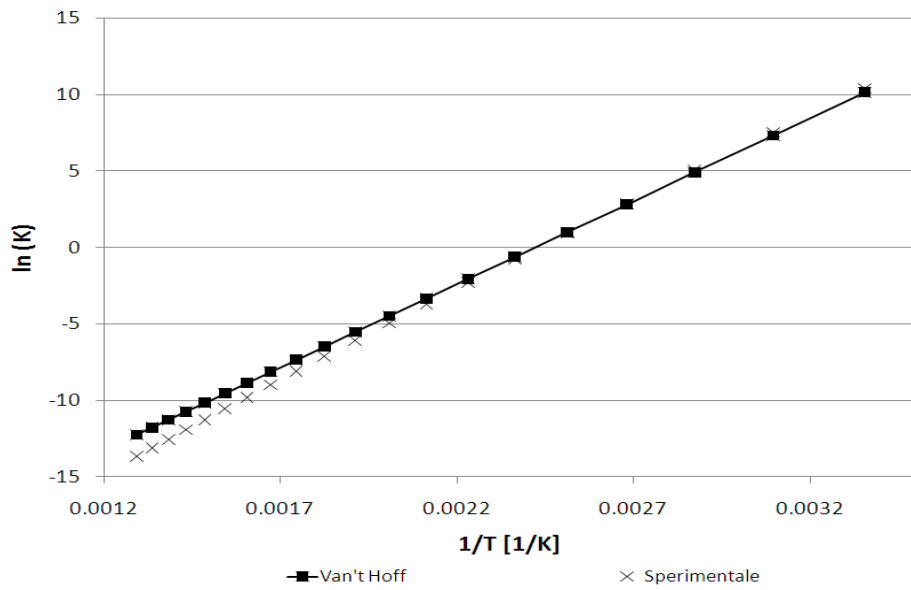


Figura 3.10: Confronto tra la costante di equilibrio (K) sperimentale [Ulmann, 2002] e calcolata con la relazione di Van't Hoff per la reazione di sintesi del metanolo.

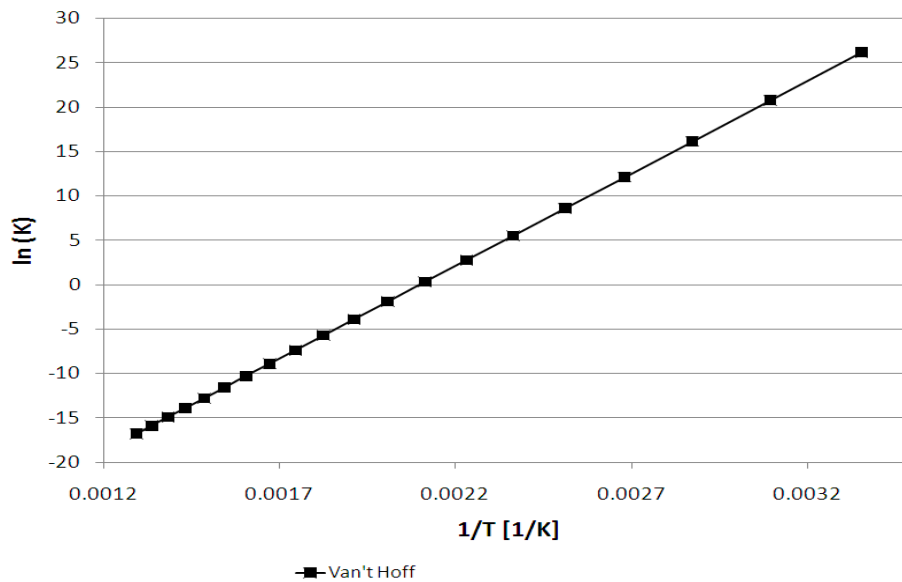


Figura 3.11: Andamento della costante di equilibrio (K) calcolata con la relazione di Van't Hoff per la reazione di sintesi dell'etanolo.

Capitolo 4

Validazione del modello

In questo capitolo viene descritta la procedura di validazione del modello descritto nel capitolo precedente. Per ogni sezione evidenziata nel paragrafo §3.3 verranno indicati i vincoli di processo e le variabili operative scelte per ottenere una simulazione affidabile rispetto ai comuni risultati industriali. Come alimentazione si è considerato il *syngas* prodotto dal gassificatore GE.

4.1 Sezione di *sour shift* e raffreddamento *syngas*

Come visto nel paragrafo §3.3, l'obiettivo di questa sezione è modificare la composizione del *syngas* in uscita dal gassificatore: in particolare si vuole ottenere una corrente che rispetti i vincoli (cfr. paragrafo 1.4.1):

- modulo metanolo ~ 2 ;
- $x_{CO_2} \sim 3\%$;
- $H_2/CO \sim 2.36$;
- $H_2S < 0.1ppm$.

Questi obiettivi si raggiungono bypassando una parte del *syngas* in alimentazione e rimuovendo la frazione di gas acidi in un sistema di assorbimento quale il *Rectisol*. Il gas in alimentazione deve essere preriscaldato in modo da rispettare il vincolo riportato in Tabella 3.9: si assegna in via cautelativa $T - T^{rugiada} = 30^\circ C$. Anche se il reattore è descritto

attraverso il modello di equilibrio *Gibbs reactor* (cfr. paragrafo 3.5), nella pratica industriale non si raggiungono tali condizioni, a causa delle limitazioni cinetiche e di trasporto di materia. Per tarare quindi la conversione rispetto ai comuni risultati industriali si fissa il cosiddetto “approccio di temperatura”, si impone cioè la conversione voluta fissando la temperatura alla quale il simulatore esegue il calcolo di equilibrio. Essendo le reazioni di *shift* esotermiche, si impone al simulatore di eseguire il calcolo ad una temperatura maggiore rispetto a quella reale del reattore. Questa informazione viene assegnata attraverso un gradiente di temperatura (ΔT) che, in questo caso, avrà segno positivo. Si tratta di una tecnica comunemente utilizzata, nelle simulazioni industriali, che consente di racchiudere in un unico coefficiente tutti i fenomeni reali che limitano la conversione nel reattore.

La taratura è basata su un grafico disponibile in letteratura (cfr. Figura 4.1 [Torkelson e altri, 2007]) che confronta la conversione del *CO* in comuni reattori di *sour shift*. L'esercizio del reattore è adiabatico (compatibilmente con i limiti di temperatura riportati

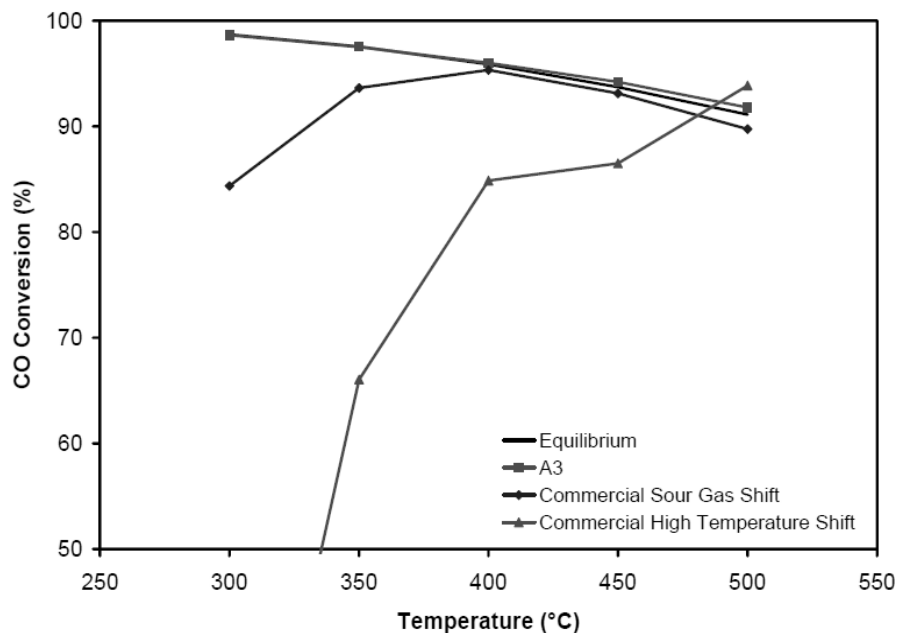


Figura 4.1: Conversione del *CO* in reattori industriali di *sour shift* [Torkelson e altri, 2007]. Syngas: 60% *CO*, 25% *H₂*, 10% *CO₂*, 5% *N₂*, 3000ppm *H₂S*.

in Tabella 3.9), perciò gli approcci devono essere determinati alle temperature adiabatiche dei reattori simulati, che sono diverse per le due alimentazioni. Si sono quindi condotte

due simulazioni del reattore con l'alimentazione riportata in Figura 4.1, dove le temperature di reazione sono state poste pari a quelle adiabatiche: il loro calcolo verrà presentato insieme ai risultati delle simulazioni nel Capitolo 5. Si è poi variato l'approccio di temperatura fino ad ottenere la conversione relativa al CO pari al dato industriale. In Tabella 4.1 si riassumono i risultati ottenuti.

Tabella 4.1: Determinazione dell'approccio di temperatura per la reazione di sour shift. Syngas: 60% CO , 25% H_2 , 10% CO_2 , 5% N_2 , 3000ppm H_2S .

	$T_{GE}^{adiab} = 430 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{SHELL}^{adiab} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$
Approccio [$^\circ\text{C}$]	12	15
X_{CO} [%]	94	91

Per quanto riguarda la reazione di idrolisi del COS , come suggerito in letteratura [Higman e van der Burgt, 2003], si impone approccio di temperatura nullo ovvero si esegue il calcolo di equilibrio. Si sottolinea che in questa sede ci si preoccupa della sola taratura del modello mentre l'effetto dei parametri scelti verrà analizzato insieme ai risultati delle simulazioni nel capitolo successivo.

Poichè la simulazione completa e rigorosa del sistema di rimozione gas acidi (AGR) esula dallo scopo del presente lavoro, si è scelto di usare come modello il blocco *Stream calculator* (cfr. sezione §3.2). In altre parole si sono imposte le prestazioni tipiche di questi sistemi di rimozione attraverso dei recuperi (cfr. paragrafo §1.4.1). Dal blocco AGR esce quindi la corrente di *syngas* purificato che contiene il 7.5% della CO_2 e lo 0.01% dell' H_2S rispetto al gas in uscita dal reattore.

I risultati ottenuti valgono anche nel caso di *syngas* in alimentazione prodotto da gasificatore Shell, ma in tal caso l'acqua presente non è in grado di soddisfare il rapporto S/DG fissato (cfr. Tabella 3.5). Si rende quindi necessaria l'alimentazione aggiuntiva di vapore (supposto surriscaldato a 40 bar) nella corrente inviata al reattore.

Le rimanenti apparecchiature presenti in questa sezione di processo non richiedono una specifica analisi e saranno quindi commentate insieme ai risultati delle simulazioni.

4.2 Sezione di compressione del *syngas*

La compressione del gas in uscita dal sistema AGR, che è a bassa pressione (rispetto al *loop* di sintesi del metanolo), viene simulata considerando un'efficienza adiabatica pari al 75%, valore ritenuto sufficientemente cautelativo. La pressione in uscita è quella della sezione di sintesi, pari a 90 bar.

4.3 Sezione di sintesi del metanolo

La scelta dei valori delle variabili operative nella sezione di sintesi del metanolo è il punto chiave del lavoro: sono da fissare sono le prestazioni del reattore, in termini di conversione di *CO* per passaggio, e la gestione del riciclo gassoso. Le prestazioni di riferimento, che derivano dal dato industriale di riferimento (*dati di proprietà della società*) sono:

- $X_{CO,pass} = 69.1\%$;
- $X_{CO,tot} = 98.8\%$;
- rapporto *riciclo/makeup* = 2.6.

Poichè il reattore è simulato con il modello di equilibrio *Equilibrium reactor* (cfr. paragrafo §3.5), si è proceduto, come per il reattore di *shift*, con la determinazione degli approcci di temperatura per ognuna delle reazioni coinvolte. In questo caso non si hanno a disposizione dati sperimentali di letteratura riguardanti le conversioni per passaggio del set di reazioni 3.10-3.12 sul catalizzatore di riferimento. Esistono tuttavia degli intervalli di temperatura comunemente utilizzati nelle simulazioni industriali, per riprodurre correttamente le prestazioni del *loop* di sintesi. Si è scelto quindi di fissare gli approcci all'interno di intervalli consigliati, riportati di seguito in Tabella 4.2 [Ruggeri, 2010]:

Tabella 4.2: *Intervalli di temperatura consigliati per gli approcci di temperatura relativi alle reazioni di sintesi del metanolo [Ruggeri, 2010].*

Reazione	Approccio [°C]
<i>CO shift</i>	10-40
<i>Metanolo</i>	20-60
<i>Etanolo</i>	-

Per quanto riguarda la reazione di sintesi dell'etanolo, non è stato considerato un intervallo di riferimento in quanto si ha un dato sulla selettività del catalizzatore che ne limita la formazione (cfr. Tabella 2.2). Per questa reazione quindi, l'approccio scelto sarà tale da garantire in uscita dal reattore una corrente con una frazione ponderale di etanolo pari a circa 200 ppm (cfr. Tabella 2.2).

Il dato industriale di riferimento è relativo ad un reattore isoterma che opera a 240°C, mentre la nostra temperatura di reazione è di 250°C. La taratura degli approcci di temperatura è fatta rispetto al caso industriale e si è condotta una simulazione del reattore a 240°C con alimentazione relativa al caso GE. La scelta di usare questa alimentazione deriva dalle seguenti considerazioni:

- si vogliono tarare gli approcci sul caso in esame;
- l'alimentazione del caso GE (*syngas* di *make up* alla sezione di sintesi del metanolo, corrente 109, Figura A.6) è molto prossima a quella del caso industriale di riferimento, in Tabella 4.3 il loro confronto.

Tabella 4.3: *Composizione del gas di makeup alla sezione di sintesi di metanolo, confronto tra caso in esame e riferimento industriale. Valori in %mol.*

	Gassificatore GE	Caso industriale
H_2	66.26	66.47
N_2	0.86	0.78
CO	28.11	28.16
Ar	1.27	0.69
CH_4	0.049	0.40
CO_2	3.29	2.99
H_2O	0.16	0.51

Si vuole far notare già da ora come l'ottima corrispondenza tra la composizione del gas di *make up* calcolato e relativo all'impianto industriale sia indice di una buona simulazione delle sezioni a monte.

Oltre alla temperatura di reazione e agli approcci sulle singole reazioni, l'altra variabile operativa a disposizione è il rapporto di riciclo, definito come la frazione della corrente

gassosa 405 che viene riciclata attraverso la corrente 408. Per completare la descrizione del sistema si fa notare che la corrente di spurgo viene inviata ad un'unità di recupero idrogeno, che può quindi essere riciclato al compressore dell'alimentazione (livelli di pressione compatibili). Tra le varie tecniche disponibili si prende come riferimento la PSA (*Pressure Swing Adsorbition*): poichè la sua simulazione non è possibile in un simulatore di processo, si è utilizzato uno *Stream Calculator*. Le specifiche richieste sono suggerite in letteratura [Higman e van der Burgt, 2003]: in particolare si è imposto il recupero dell'80% dell'idrogeno in alimentazione, le pressioni operative sono 40 bar (lato idrogeno) e 3 bar (lato *tail gas*), la temperatura operativa è 40°C. Queste sono condizioni tipiche di esercizio per la PSA e l'assegnazione di un'efficienza pari all'80% è sufficientemente cautelativa.

Definiti gli obiettivi della verifica e l'alimentazione considerata, si è proceduto alla simulazione del *loop* di sintesi, di cui la Tabella 4.4 presenta i risultati.

Tabella 4.4: *Simulazione della sezione di sintesi del metanolo a due diverse temperature: (a) $T = 240^\circ\text{C}$, (b) $T = 250^\circ\text{C}$.*

(a) $T = 240^\circ\text{C}$		(b) $T = 250^\circ\text{C}$	
Parametri		Parametri	
T [°C]	240	T [°C]	250
$\Delta T_{\text{COshift}}^{\text{approccio}}$ [°C]	15	$\Delta T_{\text{COshift}}^{\text{approccio}}$ [°C]	15.3
$\Delta T_{\text{metanolo}}^{\text{approccio}}$ [°C]	25	$\Delta T_{\text{metanolo}}^{\text{approccio}}$ [°C]	25.5
$\Delta T_{\text{etanolo}}^{\text{approccio}}$ [°C]	200	$\Delta T_{\text{etanolo}}^{\text{approccio}}$ [°C]	210
<i>Rapporto riciclo</i> [%]	97.5	<i>Rapporto riciclo</i> [%]	97.5
Variabili		Variabili	
$X_{\text{CO,pass}}$ [%]	69.2	$X_{\text{CO,pass}}$ [%]	60.5
$X_{\text{CO,tot}}$ [%]	99.0	$X_{\text{CO,tot}}$ [%]	98.2
<i>riciclo/makeup</i> [-]	2.58	<i>riciclo/makeup</i> [-]	2.83
$x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ [ppm]	105	$x_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ [ppm]	101

In Tabella 4.4(a) si nota come, con gli approcci scelti, vi sia ottima corrispondenza con i dati relativi all'impianto industriale elencati in precedenza. Nel caso di reazione a 250°C, gli approcci sono scelti in modo da verificare lo stesso rapporto rispetto alla temperatura

assoluta. In particolare, per la reazione i :

$$\Delta T_i^{\text{approccio}}(523K) = \Delta T_i^{\text{approccio}}(513K) \cdot (523/513) \quad (4.1)$$

In questo caso si nota una netta variazione della conversione per passaggio ma, data la maggior portata di gas di riciclo (maggior frazione di gas non reagito), la conversione totale varia in misura trascurabile. Si ricorda che lo scopo primario del lavoro è ottenere uno strumento di simulazione affidabile: nella pratica la scelta degli approcci di temperatura relativi al reattore di sintesi si realizza attraverso uno scambio di informazioni con il fornitore del catalizzatore che, mettendo a disposizione il proprio *know-how*, consente di effettuare una scelta ottimale. Gli approcci calcolati sono quindi considerati corretti e verranno utilizzati nelle successive simulazioni.

Si fa notare che non si sono prese in considerazione eventuali reazioni del metano. Ciò è corretto in quanto la conversione di questa specie sui catalizzatori in esame, a causa di reazioni parallele, è trascurabile (dato industriale a disposizione).

Le rimanenti apparecchiature della sezione non richiedono particolari specifiche: il compressore della corrente di riciclo è simulato secondo gli stessi criteri di quello dell'alimentazione e verrà trattato insieme agli altri risultati nel capitolo successivo.

4.4 Sezione di purificazione del metanolo

Come visto nella sezione §3.3, la purificazione del prodotto avviene in un sistema composto da due colonne di distillazione. Per la corretta simulazione si devono determinare alcuni parametri tra i quali le pressioni operative, il numero di piatti ideali e le posizioni delle alimentazioni. Secondo la procedura seguita, in prima battuta si è applicato il modello *short-cut* presente nel simulatore, che consente una stima dei parametri iniziali da inserire nel modello di colonna rigoroso sulla base del metodo di *Fenske-Underwood-Gilliland*. Si nota infine che, dopo la sezione di sintesi del metanolo, un *flash* porta la pressione della corrente di prodotto a 6 bar.

Colonna stabilizzatrice Obiettivo di questa colonna è separare i gas leggeri solubilizzati nel prodotto liquido, perciò il vincolo operativo è legato alla temperatura di testa. Poiché per condensare si usa uno scambiatore ad aria (*air cooler*), si assume in modo cautelativo una temperatura di testa non inferiore a 60°C. Per rispettare tale vincolo si può

agire sulla pressione operativa e sulla quantità di metanolo perso in testa (il metanolo è la specie più basso bollente tra i pesanti). Si è quindi simulato un *flash* per la determinazione delle condizioni operative: in Figura 4.2 si riporta un estratto dal simulatore.

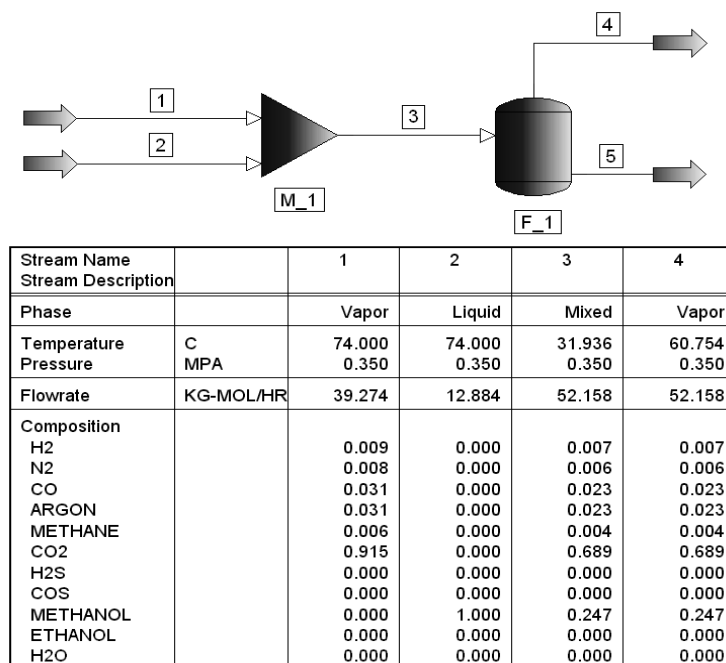


Figura 4.2: Determinazione delle condizioni di testa della colonna stabilizzatrice attraverso il simulatore di processo.

La corrente 1 coincide con l'alimentazione alla sezione di purificazione a meno delle specie CH_3OH , CH_3CH_3OH e H_2O , che sono state rimosse. La corrente 2 è costituita da metanolo puro. Variando la portata di metanolo è possibile influire sul *dew point* della miscela: si è visto che un buon compromesso tra non operare a pressione troppo elevata e ridurre la perdita di metanolo si raggiunge ammettendo una sua perdita in testa alla colonna pari a 410 kg/h. In questo modo la pressione alla quale è possibile condensare il prodotto di testa a circa 60°C è di 3.5 bar.

Una volta definita la pressione operativa si è passati alla simulazione della colonna *short-cut*. L'applicazione a questo sistema è criticabile in quanto questo modello, a causa della semplificazione legata all'assumere volatilità relativa costante, non è adatto a sistemi dove si hanno gas incondensabili. Le specifiche assegnate sono due, la prima impone la perdita di metanolo (componente chiave leggero) in testa pari a 410 kg/h, la seconda fissa il recupero totale dell'acqua (componente chiave pesante) al fondo. Si riportano in Tabella 4.5 i risultati ottenuti.

Tabella 4.5: Risultato del modello *short-cut* applicato alla colonna stabilizzatrice, estratto dal simulatore.

					Minimum reflux ratio	0.19
					Feed condition Q	0.99
					Fenske minimum trays	5.77
					Operating reflux ratio	1.20 R-min
Total trays	Feed tray	R/R-min	M/M-min	Reflux ratio	Duty [MW]	
					Condenser	Reboiler
25	25.26	1.10	4.37	0.22	-0.12	2.32
19	19.33	1.15	3.33	0.23	-0.13	2.33
18	17.7	1.20	3.04	0.24	-0.13	2.33
16	16.63	1.25	2.85	0.25	-0.14	2.34
15	15.69	1.30	2.68	0.26	-0.14	2.34

Nonostante l'approssimazione vista nel modello *short-cut*, i risultati sono buoni e i parametri calcolati sono utilizzati anche nella simulazione rigorosa, in particolare:

- *n° piatti ideali interni*: 18;
- *piatto alimentazione*: 9;
- *condensatore parziale*;
- *specificità di testa*: perdita di metanolo pari a 410 kg/h;
- *specificità di fondo*: recupero totale dell'acqua presente in alimentazione.

La posizione dell'alimentazione è variata rispetto al valore consigliato dal metodo *short-cut* a seguito dell'analisi dei profili di temperatura interni alla colonna: la temperatura di testa è 60°C, al piatto 9 è 74°C mentre quella del fondo è 102°C. I risultati in Tabella 4.5 sono relativi all'alimentazione preriscaldata a 74°C.

Colonna del prodotto Questa colonna ha lo scopo di ottenere il prodotto alla purezza di progetto (Metanolo grado AA, cfr. Tabella 2.4). In questo caso l'applicazione del modello *short-cut* è fatta vincolando la composizione in etanolo (sottoprodotto di riferimento) nel prodotto di testa pari a 8 ppm e imponendo una perdita al fondo di metanolo

dello 0.8%. La pressione di testa è fissata a 2.5 bar. I risultati del modello *short-cut* sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.6: Risultato del modello *short-cut* applicato alla colonna del prodotto, estratto dal simulatore.

					Duty [MW]	
Total trays	Feed tray	R/R-min	M/M-min	Reflux ratio	Condenser	Reboiler
		Minimum reflux ratio		9.22		
		Feed condition Q		1.00		
		Fenske minimum trays		21.69		
		Operating reflux ratio		1.20 R-min		
49	42.97	1.10	2.28	10.15	-298.80	298.80
46	40.02	1.15	2.12	10.61	-311.10	311.20
43	37.64	1.20	2.00	11.07	-323.50	323.50
41	35.67	1.25	1.89	11.53	-335.80	335.90
39	34.01	1.30	1.80	11.99	-348.20	348.20

Anche in questo caso i risultati ottenuti sono ragionevoli, eccetto che per il rapporto di riflusso, che risulta eccessivamente elevato. La simulazione rigorosa della colonna è fatta con i seguenti valori:

- *n° piatti ideali interni:* 40;
- *piatto alimentazione:* 25;
- *condensatore parziale;*
- *specificità di testa:* $x_{CH_3CH_2OH} = 8$ ppm;
- *specificità di fondo:* recupero dello 0.8% del metanolo presente in alimentazione.

La posizione dell'alimentazione è spostata rispetto al piatto consigliato dal modello semplificato a seguito dell'analisi del profilo termico in colonna: la temperatura lungo i piatti va dagli 89°C della testa ai 121°C del fondo. L'alimentazione è a ~95°C, pari alla temperatura del piatto 25.

Si fa notare che il rapporto di riciclo effettivo è pari a ~ 3 , perciò anche le potenze termiche al condensatore e ribollitore vengono scalate con questo fattore, portandosi a ~ 85 MW ciascuna.

Per ciascuna colonna si sono inoltre assunte perdite di carico pari a 0.015 bar per piatto.

Capitolo 5

Risultati delle simulazioni

In questo capitolo vengono proposti i risultati delle simulazioni, ottenuti sulla base del modello presentato nei precedenti capitoli. Inoltre, per ogni sezione si commentano i risultati ottenuti per entrambi i *syngas* considerati in alimentazione. A seguire è riportato l'effetto delle principali variabili operative sulle prestazioni del *loop* di sintesi del metanolo. Nel capitolo si fa riferimento agli schemi di processo presenti nelle Figure A.1-A.7 (con la loro numerazione di correnti). Prima di procedere con la presentazione dei risultati si ricorda che la base di calcolo prevede un'alimentazione ai gassificatori di 100 ton/h di *petcoke* e ci si aspetta una produzione di metanolo dell'ordine di 2000-2500 ton/giorno, tipica di un impianto di media taglia.

5.1 Sezione di *sour shift* e raffreddamento *syngas*

Si confrontano in Tabella 5.1 alcune proprietà dei *syngas* in alimentazione, che sono stati presentati nel Capitolo 3 (cfr. Tabella 3.1). Come si vede il rapporto S/DG nel caso SHELL è inferiore al limite minimo indicato nella sezione §4.1, per cui è necessario aggiungere vapore attraverso la corrente 100 (si considera di averlo a disposizione dalla rete d'impianto surriscaldato, condizioni $P = 40$ bar, $T = 260^\circ\text{C}$). Per ottenere un rapporto S/DG in ingresso al reattore (corrente 204) pari a 0.5, servono 72 ton/h di vapore. Lo scambiatore E-201 preriscalda l'alimentazione (corrente 204) fino a 30°C al di sopra della propria temperatura di rugiada per rispettare il vincolo riportato in Tabella 3.9.

Dai valori di Tabella 5.1 si nota come la frazione di *syngas bypassato*, ovvero la frazione di gas che non partecipa alla reazione rispetto al totale presente al limite di batteria, sia

Tabella 5.1: *Proprietà delle alimentazioni ai limiti di batteria del processo e all'ingresso del reattore di shift.*

	Caso GE	Caso SHELL
<i>Limiti di batteria</i>		
	<i>stream 101</i>	<i>stream 101</i>
Portata [kg/h]	511609	232648
T [°C]	235	130
P [bar]	60	43
S/DG [-]	1.33	0.078
frazione <i>bypassata</i> [%]	45.5	3.6
<i>Ingresso al reattore R-201</i>		
	<i>stream 203</i>	<i>stream 205</i>
Portata [kg/h]	278691	296295
T [°C]	264	216
P [bar]	59.4	39.4
S/DG [-]	1.33	0.50

diversa nei due casi. Questo risultato è atteso ed è legato alla notevole differenza in termini di rapporto S/DG ai limiti di batteria. La pressione delle correnti 203 e 205 è calcolata assegnando (in tutta la simulazione) le seguenti perdite di carico:

- scambiatore di calore a fascio tubiero lato tubi = 0.5 bar;
- scambiatore di calore a fascio tubiero lato fasciame = 0.5 bar;
- linea di collegamento = 0.1 bar;
- separatore di condensa = 0.1 bar.

Il reattore R-201 è stato dettagliatamente descritto nelle sezioni §3.5 e §4.1: in Tabella 5.2 si mostrano i risultati delle simulazioni. Come si può osservare le prestazioni differiscono notevolmente nei due casi, in particolare si nota una grande differenza nel rapporto H_2/CO nella corrente in uscita. Questo è dovuto al diverso rapporto S/DG in ingresso, infatti nel caso GE l'elevata frazione d'acqua (reagente) presente in alimentazione (*stream 203*) comporta valori più elevati di conversione sia rispetto a CO che a COS . Con riferimento alla Tabella 3.9, si nota che in entrambi i casi la temperatura del prodotto rispetta i limiti imposti per la salvaguardia del reattore (cfr. Tabella 3.9).

Tabella 5.2: Risultati della simulazione del reattore R-201.

	Caso GE		Caso SHELL	
	<i>stream 203</i>	<i>stream 204</i>	<i>stream 205</i>	<i>stream 206</i>
Portata [kmol/h]	13994	13994	14212	14212
T [°C]	264	430	216	452
P [bar]	59.9	59.4	39.4	38.9
H₂/CO [-]	0.68	11.85	0.47	2.39
X_{CO} [%]	86.7		56.6	
X_{COs} [%]	86.9		77.5	

Nel raffreddamento a valle del reattore si produce vapore saturo a due livelli termici (*stream 104* e *105*), in Tabella 5.3 le portate calcolate. Nella simulazione si è considerato di avere a disposizione BFW (*Boiling Feed Water*) alle condizioni:

- *stream 102* : P = 30 bar, T = 160°C;
- *stream 103* : P = 4.5 bar, T = 130°C.

Tabella 5.3: Produzione di vapore nella sezione di sour shift e raffreddamento syngas.

	Caso GE		Caso SHELL	
	<i>stream 104</i>	<i>stream 105</i>	<i>stream 104</i>	<i>stream 105</i>
Portata [ton/h]	46.6	191.9	48.9	19.7
T [°C]	235	149	235	149
P [bar]	30	4.5	30	1.5

Dal confronto proposto in tabella appare evidente la diversa produzione di vapore a bassa pressione nei due casi. Questo risultato è da legare alla differenza in termini di contenuto entalpico delle correnti 204 (caso GE) e 206 (caso SHELL), dovuta alla diversa frazione molare d'acqua delle stesse. La diversa scelta di posizione degli scambiatori E-202 ed E-203 è frutto di un'analisi mirata alla massimizzazione della produzione di vapore. Il *syngas* raffreddato a 40°C (corrente 210 caso GE, 212 caso SHELL) è inviato al separatore di condensa D-201. Il blocco *AGR unit* in serie (cfr. sezione §4.1) simula la separazione dei gas acidi: in Tabella 5.4 si riportano i risultati.

Tabella 5.4: Risultati della simulazione del sistema di rimozione gas acidi.

	Caso GE		Caso SHELL	
	<i>stream 211</i>	<i>stream 106</i>	<i>stream 213</i>	<i>stream 106</i>
Portata [kmol/h]	13272	9279	13055	9087
T [°C]	40	30	40	30
P [bar]	56.8	54.8	36.8	34.8
x_{H_2S} [%]	0.73	1.04e-05	1.21	1.69e-06
x_{COS} [%]	9.57e-03	1.37e-07	0.027	3.94e-08
x_{CO_2} [%]	0.32	0.034	0.32	0.034
Potenza elettrica [MW]	4.64		4.60	
Vapore 4.5 bar [ton/h]	6.7		6.6	
Vapore 30 bar [ton/h]	4.6		4.5	

I risultati di interesse sono la composizione totale di gas acidi (< 0.1 ppm) e la frazione di CO_2 , in linea con i dati richiesti per la sintesi di metanolo. Per completare la simulazione del blocco si sono stimati i consumi elettrici e di vapore del sistema AGR (riportati in tabella), che sono ottenuti scalando sulla portata di gas acido in ingresso dati di proprietà della società relativi ad un progetto di unità *Rectisol*.

Si riassumono quindi nelle Tabelle 5.5, 5.6 e 5.7 i risultati relativi alle correnti principali per entrambi i casi.

Tabella 5.5: Potenze termiche relative agli scambiatori di calore della sezione di sour shift e raffreddamento syngas [MW].

	E-201	E-202	E-203	E-204
Caso GE	4.6	28.4	118.7	67.2
Caso SHELL	5.7	29.9	12.2	33.8

5.2 Sezione di compressione del *syngas*

In Tabella 5.8 sono riportati i risultati di questa sezione, per entrambi i casi simulati. La differenza di consumo elettrico è da ricondurre in parte al diverso ΔP e in parte alla

Tabella 5.6: Risultati delle correnti principali della sezione di sour shift e raffreddamento syngas. Caso GE.

	101	203	204	208	210	211	106
Portata[kmol/h]	25691	13995	13995	25691	25691	13273	9279
T [°C]	235	264	430	240	40	40	30
P [bar]	6	59.4	58.9	58.4	56.9	56.8	54.8
Composizione [%mol]							
H_2	14.05	14.05	32.01	23.83	23.83	45.38	64.92
N_2	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.62	0.88
CO	20.71	20.71	2.75	10.93	10.93	20.30	29.03
Ar	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.92	1.31
CH_4	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.036	0.051
CO_2	6.92	6.92	24.91	16.72	16.72	31.74	3.40
H_2S	0.78	0.78	0.81	0.79	0.79	0.73	1.04e-05
COS	0.030	0.030	3.94e-03	0.016	0.016	9.57e-03	1.37e-07
H_2O	56.67	56.67	38.68	46.87	46.87	0.28	0.40

Tabella 5.7: Risultati delle correnti principali della sezione di sour shift e raffreddamento syngas. Caso SHELL.

	101	201	205	206	212	213	106
Portata[kmol/h]	10595	10212	14212	14212	14595	13055	9087
T [°C]	130	130	216	452	40	40	30
P [bar]	43.0	43.0	39.4	38.9	36.9	36.8	34.8
Composizione [%mol]							
H_2	26.00	26.00	19.00	42.00	41.00	46.00	66.00
N_2	0.66	0.66	0.47	0.47	0.48	0.53	0.76
CO	56.00	56.00	40.00	17.00	18.00	20.00	29.00
Ar	0.064	0.064	0.046	0.046	0.047	0.052	0.075
CH_4	0.020	0.020	0.014	0.014	0.015	0.016	0.023
CO_2	8.50	8.50	6.10	29.00	28.00	32.00	3.40
H_2S	1.50	1.50	1.10	1.20	1.20	1.20	1.69e-06
COS	0.16	0.16	0.12	0.026	0.030	0.027	3.94e-08
H_2O	7.20	7.20	33.00	11.00	11.00	0.33	0.47

diversa portata da comprimere. Si noti che la temperatura in uscita dal compressore nel caso GE è tale rendere possibile l'operazione in un singolo stadio, mentre nel caso SHELL ($T=155^{\circ}\text{C}$) può essere necessario un sistema a due stadi con raffreddamento intermedio. Questo aspetto non è rilevante ai fini della simulazione, per cui si impone la temperatura di uscita pari a 135°C . L'analisi della corrente di riciclo (113) verrà presentata nel seguito.

Tabella 5.8: Risultati della simulazione della sezione di compressione dell'alimentazione.

	Caso GE			Caso SHELL		
	301	110	109	301	110	109
Portata[kmol/h]	9257	22	9591	9062	25	9367
T [°C]	30	30	135	30	30	135
P [bar]	54.7	54.7	90.0	34.7	34.7	90.0
Composizione [%mol]						
H_2	65.07	1.04	66.28	66.11	0.67	67.22
N_2	8.86e-01	0.031	0.86	0.76	0.017	0.74
CO	29.10	1.26	28.09	29.41	0.82	28.46
Ar	1.32	0.046	1.27	0.075	1.69e-03	0.073
CH_4	0.051	5.02e-03	0.049	0.023	1.51e-03	0.023
CO_2	3.41	0.084	3.29	3.41	0.056	3.30
H_2S	1.04e-05	1.50e-05	1.00e-05	1.69e-04	1.73e-04	1.64e-04
COS	1.36e-07	4.02e-07	1.32e-07	3.92e-06	8.27e-06	3.80e-06
CH_3OH	0	0	1.22	0	0	0
CH_3CH_2OH	0	0	3.38e-04	0	0	0
H_2O	0.17	97.53	0.16	0.20	98.43	0.19
Potenze meccaniche [MW]						
K-301	8.4			9.9		

5.3 Sezione di sintesi del metanolo

A seguito della reazione di *shift* e rimozione della frazione acida, il gas di *make up* (corrente 109) è opportunamente condizionato secondo i parametri presentati nella sezione §4.1. In

Tabella 5.9 si presenta il confronto tra le caratteristiche principali del *syngas* in diversi punti del processo, dal limite di batteria alla sezione di sintesi del metanolo.

Tabella 5.9: *Caratteristiche principali del syngas in punti caratteristici del processo.*

	Caso GE			Caso SHELL		
	101	106	109	101	106	109
Portata [kmol/h]	25691	9279	9591	10595	9087	9367
T [°C]	235	30	135	130	30	135
P [bar]	60	54.8	90	43	34.8	90
MM [-]	0.25	1.9	2.01	0.28	1.91	2.01
H₂/CO [-]	0.68	2.24	2.36	0.47	2.25	2.36
x_{CO₂} [%]	6.92	3.40	3.31	8.53	3.40	3.31
x_{H₂S} [%]	0.780	1.04e-05	1.00e-05	1.48	1.69e-06	1.67e-04

E' interessante notare la netta differenza tra le caratteristiche delle correnti 101 (limite di batteria) e 109 (alimentazione alla sintesi del metanolo). Un aspetto importante riguarda le portate: ai limiti di batteria sono notevolmente diverse nei due casi pur partendo dalla stessa alimentazione di *petcoke*; in ingresso alla sezione di compressione sono invece equivalenti, fatto legato alla notevole frazione d'acqua presente nel *syngas* da gasificatore GE. Con riferimento ai valori del modulo metanolo (*MM*), di H_2/CO , x_{CO_2} e x_{H_2S} relativi al gas in ingresso alla sezione di sintesi di metanolo (corrente 109), si ha conferma della buona simulazione delle sezioni a monte, in quanto il *syngas* rispetta le specifiche imposte (cfr. sezione §4.1). La corrente 109 viene quindi unita alla corrente di riciclo (411) e inviata allo scambiatore E-401, che preriscalda il gas fino a 230°C. Poichè nelle sezioni §3.5 e §4.3 si è descritta nel dettaglio questa apparecchiatura, si riportano in Tabella 5.10 i soli risultati delle simulazioni.

Si nota la differenza in termini di conversione (per passaggio, X_{CO}^{pass}) rispetto al *CO*: il valore calcolato nel caso GE è in linea con quello presentato durante la validazione del modello (cfr. sezione §4.3), relativo ad un rapporto di riciclo ($\dot{n}_{408}/\dot{n}_{405}$) pari a 0.975 (cfr. Tabella 4.4(b)). Nel caso SHELL la corrente 402 contiene, come si può vedere in Tabella 5.13, una frazione nettamente minore di inerti e questo consente, a parità di rapporto di riciclo, una conversione maggiore, che si riflette in valori di potenza termica sviluppata e di vapore prodotto. Si nota infine che si sono assegnati 2.5 bar alle perdite di carico

Tabella 5.10: Risultati della simulazione del reattore R-401.

	Caso GE		Caso SHELL	
	<i>stream 402</i>	<i>stream 403</i>	<i>stream 402</i>	<i>stream 403</i>
Portata [kmol/h]	36691	30974	29434	23744
T [°C]	230	250	230	250
P [bar]	89.5	87.0	89.5	87.0
X_{CO}^{pass} [%]	60.9		68.5	
Duty [MWh/h]	-72.3		-73.1	
\dot{m}_{111} [ton/h]	118.4		119.7	

attraverso reattore, un valore ragionevole per reattori di questo tipo in quanto, oltre all'attraversamento del letto catalitico, vi sono notevoli resistenze nella distribuzione del gas in ingresso e uscita dal reattore.

La frazione di gas spurgata (corrente 406) viene inviata al blocco *PSA unit* con lo scopo di recuperare parte dell'idrogeno presente (cfr. sezione §3.3). Nelle Tabelle 5.12 e 5.13 si possono valutare i risultati del blocco analizzando le correnti 407, 113 e 114. La corrente 113, che è a 40 bar ed è costituita da idrogeno puro, dato il livello di pressione è correttamente inviata a monte del compressore di alimentazione K-301. La corrente 114 costituisce l'effettivo spurgo del sistema. Se si osserva la composizione di inerti al suo interno trova giustificazione la differenza in termini di X_{CO}^{pass} evidenziata in Tabella 5.10. Nel caso GE si ha infatti una maggiore frazione di inerti nel gas di *make up* (corrente 109, Tabella 5.8) e quindi per ridurre la differenza con il caso SHELL sarebbe opportuno aumentare il rapporto di spurgo che invece è stato mantenuto costante nei due casi. In questo modo, infatti, il sistema si porta spontaneamente in una condizione di maggior portata di riciclo, che si traduce in una conversione globale di *CO* (relativa all'intera sezione di sintesi, X_{CO}^{tot}) sostanzialmente invariata. In Tabella 5.11 viene data prova di quanto detto e si riportano anche i risultati del compressore di riciclo e le potenze termiche relative agli scambiatori di calore presenti nella sezione in esame.

5.4 Sezione di purificazione del metanolo

La corrente liquida (116) in uscita dal separatore di condensa ad alta pressione (D-401) costituisce l'alimentazione della sezione di purificazione del metanolo, i parametri di si-

Tabella 5.11: Risultati globali della sezione di sintesi del metanolo.

	Caso GE	Caso SHELL
X_{CO}^{pass} [-]	60.9	68.5
<i>Rapporto riciclo</i> [%]	97.5	97.5
<i>riciclo/make up</i> [-]	2.83	2.14
X_{CO}^{tot} [-]	98.2	98.7
Potenze meccaniche [kW]		
K-401	376.6	380.3
Potenze termiche [MW]		
E-401	49.7	39.2
E-402	87.6	75.8

mulazione delle colonne di distillazione sono stati presentati nel paragrafo §4.4. La purificazione avviene a bassa pressione (~ 3 bar) e la laminazione della corrente in ingresso è fatta prima nella valvola V-501, che porta la pressione a 6 bar, e poi nella V-502, che fissa la pressione di esercizio della colonna stabilizzatrice. Nelle Tabelle 5.14, 5.15 e 5.16 sono riassunti i risultati delle simulazioni.

La corrente 117 è il prodotto della laminazione a bassa pressione e, come ci si aspetta, è costituita principalmente da gas leggeri e dalla quota di metanolo previsto dall'equilibrio di fase. La colonna stabilizzatrice opera una separazione relativamente semplice, che si traduce in un ridotto rapporto di riflusso (~ 0.3) e in potenze termiche scambiate al ribollitore e al condensatore nettamente inferiori rispetto alla colonna del metanolo. La corrente 118 è costituita di soli gas leggeri con una quota di metanolo (~ 410 kg/h) tale da permettere, alla pressione di esercizio, la condensazione a 60°C (cfr. paragrafo §4.4). Il fondo della prima colonna si trova a 103°C e costituisce l'alimentazione della colonna del metanolo: questa seconda apparecchiatura rispetta le specifiche richieste (cfr. §4.4) ma, data la maggior difficoltà della separazione, necessita di un maggior rapporto di riflusso (~ 1.8) e di maggiore *duty* al condensatore. Il metanolo prodotto (corrente 119) presenta una composizione in linea con la definizione di grado AA (cfr. Tabella 2.4). Per questo risultato e per la coerenza dei dati riportati nelle Tabelle 5.14 - 5.16 con i comuni risultati industriali, si conclude che la simulazione è stata condotta con successo.

A livello globale si nota infine che la portata di metanolo prodotto è, in entrambi i casi, pari a ~ 2100 ton/giorno, un valore atteso in relazione alla portata di *petcoke* in

Tabella 5.12: Risultati delle correnti principali della sezione di sintesi del metanolo. Caso GE.

	402	403	116	405	407	113	114	115	411
Portata[kmol/h]	36691	30974	3179	27795	695	334	361	0	27100
T [°C]	230	250	41	41	41	46	36	-	46
P [bar]	89.5	87.0	85.9	85.9	41.0	40.0	3.0	-	90.0
Composizione [%mol]									
H ₂	62.00	54.00	0.25	60.00	60.00	100	23.00	-	60.00
N ₂	8.40	10.00	0.16	11.00	11.00	0	21.00	-	11.00
CO	12.00	5.60	0.21	6.20	6.20	0	12.00	-	6.20
Ar	12.00	14.00	0.38	16.00	16.00	0	30.00	-	16.00
CH ₄	0.40	0.47	0.03	0.52	0.52	0	1.40	-	0.52
CO ₂	5.00	5.20	2.00	5.60	5.60	0	11.00	-	5.60
H ₂ S	1.87e-05	2.22e-05	2.55e-05	2.18e-05	2.18e-05	0	4.21e-05	-	2.18e-05
COS	2.47e-07	2.93e-07	3.34e-07	2.88e-07	2.88e-07	0	5.55e-07	-	2.88e-07
CH ₃ OH	0.47	10.00	90.00	0.63	0.63	0	1.20	-	0.63
CH ₃ CH ₂ OH	1.30e-04	3.69e-03	0.034	1.75e-04	1.75e-04	0	3.38e-04	-	1.75e-04
H ₂ O	0.053	0.76	7.30	0.014	0.014	0	0.027	-	0.014

Tabella 5.13: Risultati delle correnti principali della sezione di sintesi del metanolo. Caso SHELL.

	402	403	116	405	407	113	114	115	411
Portata[kmol/h]	29434	23744	3162	20582	515	305	210	0	20067
T [°C]	230	250	42	42	43	48	38	-	47
P [bar]	89.5	87.0	85.9	85.9	41.0	40.0	3.0	-	90.0
Composizione [%mol]									
H ₂	72.00	64.00	0.31	74.00	74.00	100	36.00	-	74.00
N ₂	8.70	11.00	0.18	12.00	12.00	0	30.00	-	12.00
CO	13.00	5.10	0.19	5.80	5.80	0	14.00	-	5.80
Ar	0.81	1.00	0.028	1.10	1.10	0	2.80	-	1.10
CH ₄	0.21	0.26	0.019	0.29	0.29	0	0.72	-	0.29
CO ₂	5.00	5.20	2.00	5.70	5.70	0	14.00	-	5.70
H ₂ S	2.98e-05	3.70e-05	4.26e-05	3.61e-05	3.61e-05	0	8.86e-05	-	3.61e-05
COS	6.87e-06	8.52e-06	9.89e-06	8.31e-06	8.31e-06	0	2.04e-05	-	8.31e-06
CH ₃ OH	0.42	12.00	90.00	0.61	0.61	0	1.50	-	0.61
CH ₃ CH ₂ OH	1.16e-04	4.57e-03	0.033	1.70e-04	1.70e-04	0	4.16e-04	-	1.70e-04
H ₂ O	0.072	1.00	7.40	0.015	0.015	0	0.036	-	0.015

alimentazione ai gassificatori.

Tabella 5.14: *Potenze termiche relative agli scambiatori di calore della sezione di purificazione del metanolo [MW].*

	E-501	E-502	E-503	E-504	E-505	EA-501	EA-502
Caso GE	2.96	2.60	84.71	2.58	0.33	0.10	85.70
Caso SHELL	2.91	2.40	84.10	2.57	0.34	0.20	85.10

Tabella 5.15: *Risultati delle correnti principali della sezione di purificazione del metanolo. Caso GE.*

	117	504	118	505	507	508	119	509	120
Portata[kmol/h]	59	3121	52	3068	3068	2814	2814	255	255
T [°C]	36	74	60	103	96	89	60	122	60
P [bar]	6.0	3.5	3.5	3.77	3.0	2.5	2.0	3.1	2.6
Composizione [%mol]									
H_2	13.09	0.011	0.66	0	0	0	0	0	0
N_2	7.98	0.010	0.61	0	0	0	0	0	0
CO	9.02	0.039	2.35	0	0	0	0	0	0
Ar	18.52	0.039	2.34	0	0	0	0	0	0
CH_4	1.47	7.49e-03	0.45	0	0	0	0	0	0
CO_2	45.25	1.15	68.96	3.34e-08	3.34e-08	3.65e-08	3.65e-08	0	0
H_2S	1.78e-04	2.26e-05	1.35e-03	2.65e-08	2.65e-08	2.89e-08	2.89e-08	0	0
COS	9.0e-07	3.23e-07	1.0e-05	1.55e-07	1.55e-07	1.69e-07	1.69e-07	0	0
CH_3OH	4.56	91.31	24.59	92.44	92.44	99.998	99.998	8.91	8.91
CH_3CH_2OH	8.83e-04	3.51e-02	1.78e-03	0.036	0.036	8.00e-04	8.00e-04	0.42	0.42
H_2O	0.11	7.40	0.044	7.53	7.53	7.53e-04	7.53e-04	90.67	90.67

5.5 Effetto delle variabili principali sul *loop* di sintesi del metanolo

In questa sezione si presenta un'ulteriore analisi mirata alla valutazione dell'effetto delle principali variabili operative sul *loop* di sintesi del metanolo. A tale scopo, a partire dai risultati appena presentati, si è valutata la sensitività delle prestazioni del *loop* di sintesi in relazione alle seguenti variabili:

Tabella 5.16: Risultati delle correnti principali della sezione di purificazione del metanolo. Caso SHELL.

	117	504	118	505	507	508	119	509	120
Portata[kmol/h]	47	3116	56	3060	3060	2802	2802	258	258
T [°C]	37	74	60	103	96	89	60	122	60
P [bar]	6	3.5	3.5	3.8	3	2.5	2	3.1	2.6
Composizione [%mol]									
H_2	19.92	0.017	0.93	0	0	0	0	0	0
N_2	10.94	0.014	0.78	0	0	0	0	0	0
CO	10.10	0.043	2.42	0	0	0	0	0	0
Ar	1.67	3.52e-03	0.20	0	0	0	0	0	0
CH_4	0.98	4.95e-03	0.28	0	0	0	0	0	0
CO_2	51.47	1.29	71.82	7.38e-08	7.38e-08	8.06e-08	8.06e-08	0	0
H_2S	3.11e-03	3.86e-04	0.022	1.03e-06	1.02e-06	0	1.12e-06	0	0
COS	2.75e-05	9.63e-06	2.03e-04	6.11e-06	6.11e-06	6.67e-06	6.67e-06	0	0
CH_3OH	4.78	91.07	23.51	92.30	92.30	99.998	99.998	8.75	8.75
CH_3CH_2OH	8.98e-04	0.034	1.64e-03	0.034	0.034	8.00e-04	8.00e-04	0.40	0.40
H_2O	0.12	7.53	0.042	7.67	7.67	7.98e-04	7.98e-04	90.85	90.85

- frazione molare di CO_2 nel gas di *make up*, $x_{CO_2}^{109}$;
- rapporto H_2/CO nel gas di *make up*;
- temperatura di esercizio del reattore R-401;
- pressione di esercizio del reattore R-401;
- frazione molare di inerti nel gas di *make up*, x_{inerti}^{109} .

Si sottolinea che i risultati sono ottenuti senza modificare il rapporto di riciclo. In altre parole si è deciso di non intervenire, a fronte del disturbo applicato, modificando altri parametri operativi al fine di mantenere la conversione totale al valore di progetto. In questo modo si valutano le condizioni a cui il sistema tende spontaneamente in seguito ad una variazione delle condizioni operative. Per ogni analisi si è calcolato l'effetto quantitativo della variazione data alla variabile in esame rispetto alla variabile controllata (conversione per passaggio). Si sottolinea che si tratta di un'analisi del tutto teorica in quanto, nella pratica industriale, il sistema di controllo andrà ad agire opportunamente al fine di mantenere al valore di progetto la conversione totale. Le tabelle che seguono sono costruite in

modo che la riga centrale coincida con il caso base presentato all'inizio del capitolo. Per snellire la presentazione l'analisi è stata condotta con riferimento al solo caso GE, ma i risultati sono trasferibili al caso SHELL.

Frazione molare di CO_2 nel gas di *make up* L'effetto di questa variabile è interessante in quanto il suo valore è direttamente legato alle prestazioni della sezione di rimozione gas acidi. A tal scopo si è agito sul valore della specifica assegnata al blocco e si è studiato l'effetto sul *loop* di sintesi. In Tabella 5.17 si riportano i risultati ottenuti. Con *Abbat. CO_2* si intende la specifica assegnata al blocco *AGR* relativa all'abbattimento della CO_2 in alimentazione, mentre *R-mup* indica il rapporto *riciclo/make up* relativo alla sezione di sintesi. I valori in tabella mostrano come una aumento della CO_2 in ingresso alla sezione di sintesi si traduce in una riduzione del modulo metanolo e in una minore conversione (sia per passaggio che totale): la CO_2 è, infatti, un prodotto di reazione. Per quanto riguarda il rapporto *riciclo/make up* si ha una riduzione e ciò appare in controtendenza rispetto a quanto visto in Tabella 5.11. La CO_2 però è in parte solubilizzata nella corrente 116 (fase liquida in uscita dal separatore D-401): poichè una riduzione dell'abbattimento nel sistema *AGR* si traduce in un aumento della portata di *make up* (corrente 109) e in un aumento della frazione molare della CO_2 nella corrente 116, si assiste ad una riduzione della portata di riciclo e quindi del rapporto *riciclo/make up*.

Tabella 5.17: Effetto della frazione molare di CO_2 nel gas di *make up* sulle prestazioni del loop di sintesi.

Abbat. CO_2 [%]	$x_{CO_2}^{109}$ [%]	MM [-]	X_{CO}^{pass} [%]	R-mup [-]	X_{CO}^{tot} [%]
95.5	1.95	2.14	69.05	3.38	98.76
94.0	2.63	2.07	64.53	3.01	98.46
92.5	3.29	2.01	60.29	2.82	98.15
91.0	3.95	1.94	56.12	2.74	97.80
89.5	4.59	1.88	52.18	2.72	97.42

Per quantificare l'effetto della variabile in esame, si evidenzia che la variazione massima (rispetto al caso base) imposta alla frazione molare di CO_2 in ingresso è di $\sim 40\%$ (cfr. Tabella 5.17). In tali condizioni si assiste ad una variazione della conversione per passaggio di $\sim 9\%$ rispetto al caso di riferimento.

Rapporto H_2/CO nel gas di *make up* Il rapporto H_2/CO è un fattore determinante ai fini del corretto condizionamento del *syngas* usato per produrre *chemicals*. Il valore desiderato si ottiene controllando la sezione di *sour shift* e rimozione gas acidi. A tale scopo si sono eseguite una serie di simulazioni modificando la specifica imposta a quest'ultima sezione: in Tabella 5.18 si mostrano i risultati ottenuti. In tabella si nota come un aumento del rapporto in esame porta a valori maggiori di tutte le altre variabili considerate. Questo effetto è prevedibile dato che l'idrogeno è globalmente un reagente all'interno del reattore. In particolare la conversione totale aumenta sotto l'effetto di due fattori, l'aumento della conversione per passaggio e del rapporto *riciclo/make up*. Si evidenzia infine la forte influenza della variabile operativa in esame sul comportamento del sistema: con riferimento alla Tabella 5.18, la variazione massima imposta al rapporto H_2/CO (rispetto al caso base) è di $\sim 15\%$ a cui corrisponde una variazione in termini di X_{CO}^{pass} di $\sim 47\%$.

Tabella 5.18: *Effetto del rapporto H_2/CO nel gas di *make up* sulle prestazioni del loop di sintesi.*

$H_2/CO _{109}$ [-]	MM [-]	X_{CO}^{pass} [%]	R-mup [-]	X_{CO}^{tot} [%]	$H_2/CO _{402}$ [-]
2.00	1.73	31.63	2.63	94.05	1.58
2.15	1.84	44.84	2.70	96.51	2.69
2.36	2.01	60.29	2.84	98.15	2.18
2.45	2.07	64.79	2.85	98.49	5.32
2.60	2.17	69.76	3.11	98.82	6.56

Temperatura di esercizio del reattore R-401 L'analisi che segue è ottenuta variando la specifica al reattore e consente una verifica termodinamica del sistema: in Tabella 5.19 si riportano i risultati ottenuti, che sono in linea con le previsioni teoriche (sistema di reazioni esotermico). In particolare l'aumento di temperatura genera una riduzione della conversione per passaggio. Di conseguenza si ha un aumento della portata di gas non reagiti e quindi del rapporto *riciclo/make up*, ma tale incremento non è sufficiente a mantenere costante la conversione totale, che quindi si riduce.

Pressione di esercizio del reattore R-401 Lo studio dell'effetto della pressione operativa è in linea con quello effettuato rispetto alla temperatura (vedi Tabella 5.20). La

Tabella 5.19: Effetto della temperatura di esercizio del reattore R-401 sulle prestazioni del loop di sintesi.

T [°C]	X_{CO}^{pass} [%]	R-mup [-]	X_{CO}^{tot} [%]
245.0	64.58	2.71	98.44
247.5	63.29	2.76	98.30
250.0	60.29	2.82	98.15
252.5	58.20	2.89	97.99
255.0	56.12	2.97	97.82

pressione ha effetto opposto (in termini di equilibrio) rispetto alla temperatura, perchè un suo aumento porta a valori maggiori di conversione e quindi minori in termini di rapporto *riciclo/make up*.

Tabella 5.20: Effetto della pressione di esercizio del reattore R-401 sulle prestazioni del loop di sintesi.

P [bar]	X_{CO}^{pass} [%]	R-mup [-]	X_{CO}^{tot} [%]
88.2	59.40	2.86	98.09
89.1	59.87	2.84	98.12
90.0	60.29	2.82	98.15
90.9	60.72	2.80	98.18
91.8	61.22	2.79	98.21

Per quanto riguarda le variabili operative temperatura e pressione, si è imposta per entrambe una variazione massima del 2% (cfr. Tabelle 5.19 e 5.20) e si sono registrate variazioni in termini di X_{CO}^{pass} pari a (rispettivamente) $\sim 7\%$ e $\sim 1\%$.

Frazione molare di inerti nel gas di *make up* Quest'ultima analisi è in linea con quella appena presentata relativa alla pressione operativa (vedi Tabella 5.21). I risultati rispettano quanto concluso riguardo all'effetto della pressione operativa: aumentando la frazione di inerti nel *loop* di sintesi si ha una riduzione della pressione parziale delle singole specie e questo sfavorisce l'equilibrio chimico. Il rapporto *riciclo/make up* segue l'aumento di specie incondensabili nel sistema. Si nota che quest'analisi è del tutto teorica perchè nella pratica industriale si agisce sul rapporto di spurgo per controllare il livello di inerti nel sistema e mantenerlo al valore di progetto.

Tabella 5.21: *Effetto della frazione molare di inerti nel gas di make up sulle prestazioni del loop di sintesi.*

x_{inerti}^{109} [%]	$X_{\text{CO}}^{\text{pass}}$ [%]	R-mup [-]	$X_{\text{CO}}^{\text{tot}}$ [%]	x_{inerti}^{402} [%]
1.00	66.89	2.21	98.55	11.49
1.59	63.17	2.53	98.33	16.74
2.18	60.29	2.82	98.15	20.80
2.77	56.95	3.19	97.91	24.99
3.36	54.08	3.49	97.69	28.28

In quest'ultimo caso una variazione di $\sim 54\%$ della variabile considerata comporta una variazione della conversione per passaggio di $\sim 11\%$

In conclusione, la bontà delle simulazioni è attestata dal fatto che i valori calcolati rispettano gli andamenti previsti. Sulla base dei valori presentati nelle Tabelle 5.17-5.21 si può concludere che la temperatura è la variabile operativa maggiormente influente sulle prestazioni della sezione di sintesi, seguita dal rapporto H_2/CO , dalla pressione operativa e dalle frazioni di CO_2 e di inerti nel gas di *make up*.

Capitolo 6

Analisi energetica del processo

In questo capitolo si presentano i risultati ottenuti a seguito dell'analisi energetica del processo in esame. Si è partiti dalla configurazione presentata nelle Figure A.1-A.7 e su questa si sono applicati i concetti della PTA (*Pinch Technology Analysis*), una tecnica per la minimizzazione dei consumi energetici del processo mediante la definizione di una rete di scambiatori rigenerativi. Nel calcolo si sono considerate come correnti di processo anche quelle legate alla produzione di vapore saturo negli scambiatori E-202 ed E-203 (correnti 102 e 103), scelta dovuta al fatto che la produzione di vapore è un vincolo di processo e l'analisi di *pinch*, essendo fondata sulla minimizzazione della superficie di scambio termico, non lo può soddisfare. In altri termini, si è applicata rigorosamente la tecnica su un sistema nel quale si sono fissati a priori i punti in cui produrre vapore. L'analisi, che è stata condotta per entrambe le alimentazioni prese in esame, si basa sui seguenti punti:

- definizione delle correnti *calde* (correnti che devono essere raffreddate), *fredde* (correnti che devono essere riscaldate) e dei carichi termici associati;
- definizione del minimo approccio di temperatura, calcolo delle curve cumulate (fredda e calda) e determinazione dell'eventuale temperatura di *pinch*;
- definizione della struttura di scambiatori rigenerativi.

6.1 Processo da gassificatore GE

In questo caso si fa riferimento alle Figure A.4, A.5, A.6 e A.7.

Classificazione delle correnti Si sono classificate le correnti di processo come riportato in Tabella 6.1.

Tabella 6.1: *Classificazione delle correnti di processo per l'applicazione dell'analisi di pinch, alimentazione da gassificatore GE.*

N°	T _{in} [°C]	H _{in} [kWh/kmol]	T _{out} [°C]	H _{out} [kWh/kmol]	ṅ [kmol/h]	ΔĤ [kW]
<i>Correnti calde</i>						
204	430	9.801	245	7.767	13978.0	28435.3
208	239	8.387	159	3.755	25690.7	118981.4
209	159	3.755	40	1.148	25690.7	66975.7
403	250	3.393	40	0.558	30774.3	87229.8
118 _t	60	-	59	-	52.1	100.0
508 _t	89	-	88	-	6497.9	85700.0
508	89	2.135	60	1.220	2811.5	2574.2
509	121	2.606	60	1.313	254.1	328.3
<i>Correnti fredde</i>						
202	235	9.127	264	9.458	13977.9	4635.1
102	160	3.419	235	14.410	2164.1	23786.1
103	130	2.779	149	13.910	10689.3	118983.7
401	69	0.728	230	2.085	36488.3	49507.3
503	37	0.813	74	2.088	3118.6	3977.2
505 _f	102	-	103	-	273.0	2600.0
509 _f	120	-	121	-	7910.8	84700.0

La tabella è costruita sulla base della simulazione presentata nel capitolo precedente, dalla quale sono stati ricavati i valori di temperatura (T_{in} , T_{out}) e contenuto entalpico (H_{in} , H_{out}). Il calcolo della potenza termica disponibile ($\Delta\dot{H}$) è basato sulla relazione:

$$\Delta\dot{H} = \dot{n}|H_{in} - H_{out}| \quad (6.1)$$

$\Delta\dot{H}$ fornisce la potenza termica che ciascuna corrente deve cedere (corrente calda) o acquistare (corrente fredda). Con i pedici t e f si identificano le portate condensate in testa (pedice t) o vaporizzate al fondo (pedice f) delle colonne di distillazione. Per queste correnti si è assunto $\Delta T = 1^\circ\text{C}$, un valore fittizio necessario per rappresentare lo scambio teorico con cambio di fase.

Calcolo delle curve cumulate Sulla base dei valori di temperatura e di $\Delta\dot{H}$ si tracciano le curve cumulate calda e fredda. A tale scopo si devono definire gli intervalli di temperatura che si basano sulla scelta del minimo approccio di temperatura: in questo caso $\Delta T_{min} = 10^\circ\text{C}$. La costruzione degli intervalli è in accordo con i successivi due punti:

- si considerano le temperature in/out delle correnti calde (con le quali si ottengono gli intervalli relativi alle correnti calde) e per ognuna si sottrae ΔT_{min} ottenendo così gli intervalli relativi alle correnti fredde basati sul minimo approccio di temperatura;
- le temperature delle correnti fredde che non rientrano nella scala appena definita vengono inserite negli intervalli relativi alle correnti fredde, per ognuna si somma il termine ΔT_{min} a dare la corrispondente temperatura nella scala delle correnti calde.

Si ottengono così due serie di intervalli di temperatura, e in Figura 6.1 sono rappresentate le correnti di processo ripartite su questi intervalli. Per ogni corrente i si ripartisce il valore di $\Delta\dot{H}_i$ riportato in Tabella 6.1 ($\Delta\dot{H}$) secondo la relazione (relativa al generico intervallo j di temperatura, ΔT_j):

$$\Delta\dot{H}_{j,i} = \Delta\dot{H}_i \Delta T_j / \Delta T \quad (6.2)$$

dove ΔT rappresenta $|T_{in} - T_{out}|$. I risultati sono nelle Tabelle 6.2 e 6.3. Con i valori di $\Delta\dot{H}_{j,i}$ si calcola, per ogni intervallo j , la sommatoria $\sum_i \Delta\dot{H}_{j,i} = \Delta\dot{H}_j$ che coincide con la totale potenza termica a disposizione nell'intervallo j . Calcolando le somme cumulate dei singoli valori $\Delta\dot{H}_j$ (partendo dalla temperatura più bassa) si ottengono le curve cumulate calda e fredda presentate nelle tabelle. La determinazione della temperatura di *pinch* è riportata in Figura 6.2: si tratta di traslare la curva cumulata fredda fino ad avere un singolo punto di contatto tra le due curve cumulate, ottenendo $T_{pinch} = 130^\circ\text{C}$ (per le correnti calde, $T_{pinch} = 120^\circ\text{C}$ per le correnti fredde). Da notare che la cumulata fredda a rispetto del secondo principio della termodinamica, deve stare a destra della cumulata calda.

A completamento si presenta in Figura 6.3 la curva *composita*, la cui costruzione si basa sul calcolo della differenza, per ogni intervallo di temperatura, tra la cumulata fredda (traslata) e quella calda. Il calcolo è presentato in Tabella 6.4 dove appare evidente di nuovo evidente il punto di *pinch*.

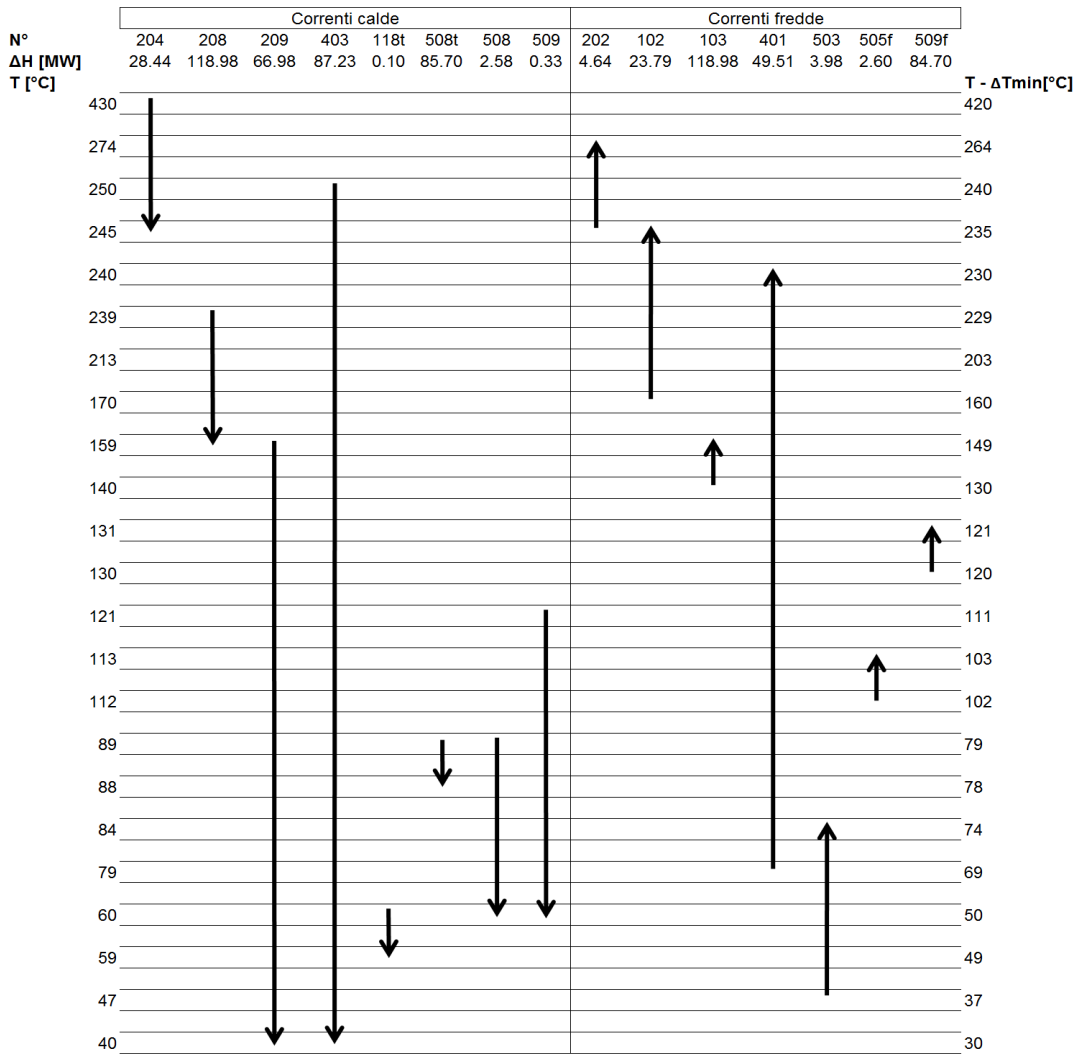


Figura 6.1: Analisi di pinch del processo: diagramma degli intervalli di temperatura relativi alle correnti calde e fredde. Caso GE.

Struttura di scambiatori rigenerativi Dopo aver identificato una temperatura di *pinch* si procede con la definizione della rete di scambiatori rigenerativi. Si deve rispettare il vincolo principale posto dalla teoria stessa, che impone di non scambiare calore tra correnti a cavallo della temperatura di *pinch*. Il *layout* è arbitrario e deve rispettare sia il *duty* disponibile/richiesto di ogni corrente sia le temperature in/out in modo da non avere incroci di temperatura. Nelle Figure 6.4 e 6.5 sono rappresentate le reti di scambiatori rigenerativi proposti rispettivamente sopra e sotto la temperatura di *pinch*.

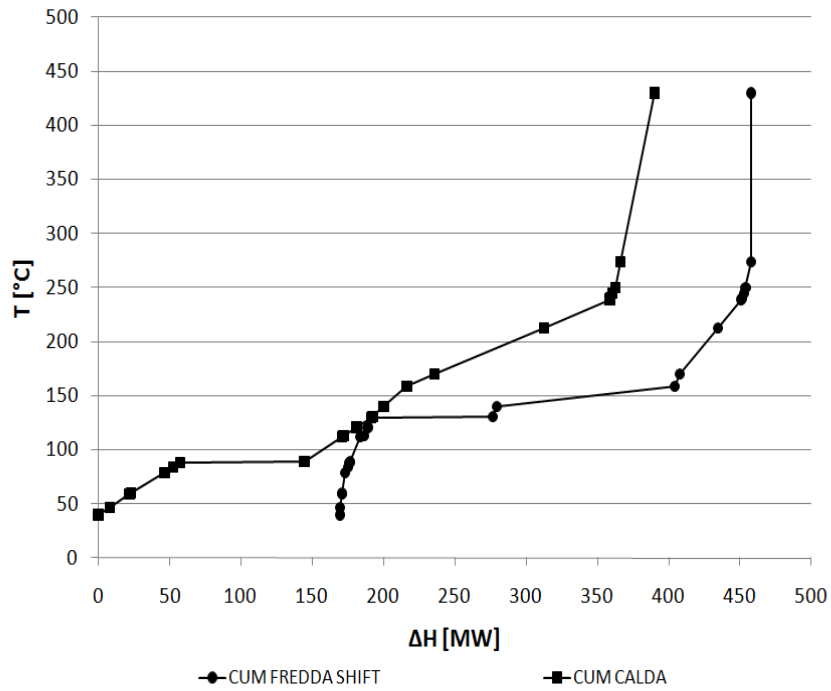


Figura 6.2: *Analisi di pinch del processo: determinazione della temperatura di pinch. Caso GE.*

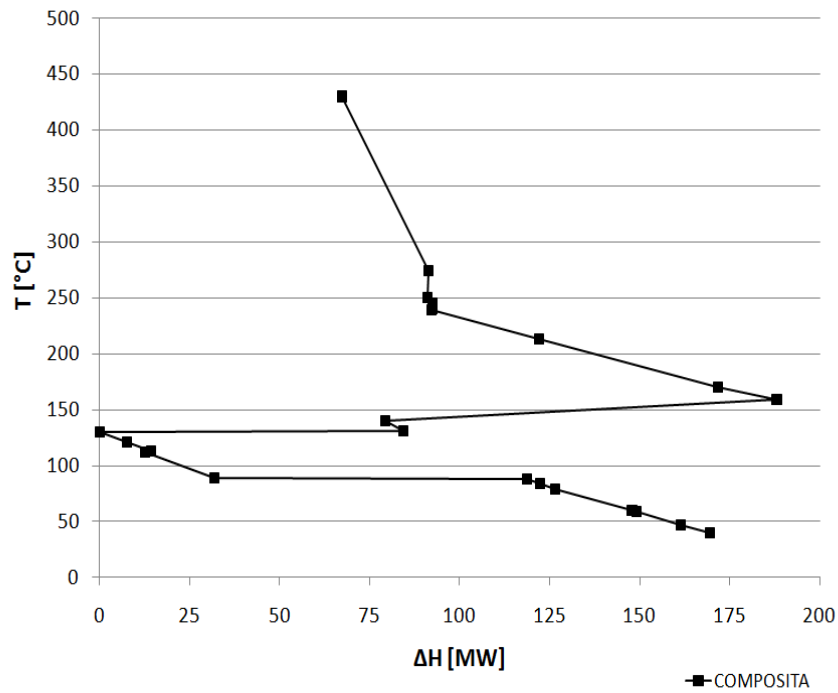


Figura 6.3: *Analisi di pinch del processo: curva composita. Caso GE.*

Tabella 6.4: *Calcolo della curva composita. Caso gassificatore GE.*

T [°C]	$T - \Delta T_{min}$ [°C]	Cumulata calda [MW]	Cumulata fredda [MW]	Cumulata fredda traslata [MW]	Composita [MW]
430	420	390.32	288.19	457.44	67.11
274	264	366.35	288.19	457.44	91.09
250	240	362.66	284.35	453.60	90.94
245	245	360.43	283.55	452.80	92.37
240	240	358.97	281.97	451.22	92.25
239	229	358.67	281.34	450.59	91.92
213	203	312.40	265.10	434.35	121.95
170	160	235.88	238.24	407.49	171.61
159	149	216.31	234.86	404.11	187.80
140	130	200.06	110.03	279.28	79.22
131	121	192.36	107.27	276.51	84.15
130	120	191.51	22.26	191.51	0.00
121	111	181.23	19.49	188.74	7.51
113	103	172.04	17.03	186.28	14.23
112	102	170.9	14.12	183.37	12.47
89	79	144.5	7.05	176.30	31.80
88	78	57.56	6.74	175.99	118.43
84	74	52.62	5.51	174.76	122.14
79	69	46.44	3.44	172.69	126.25
60	50	22.95	1.4	170.64	147.70
59	49	21.7	1.29	170.54	148.83
47	37	0	0	169.45	161.05
40	30	0	0	169.45	169.05

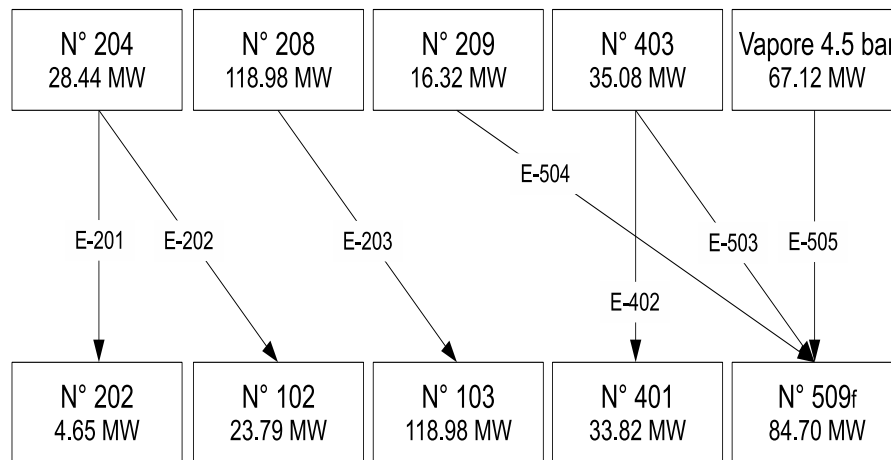


Figura 6.4: *Analisi di pinch del processo: scambiatori rigenerativi sopra la temperatura di pinch. Alimentazione da gassificatore GE.*

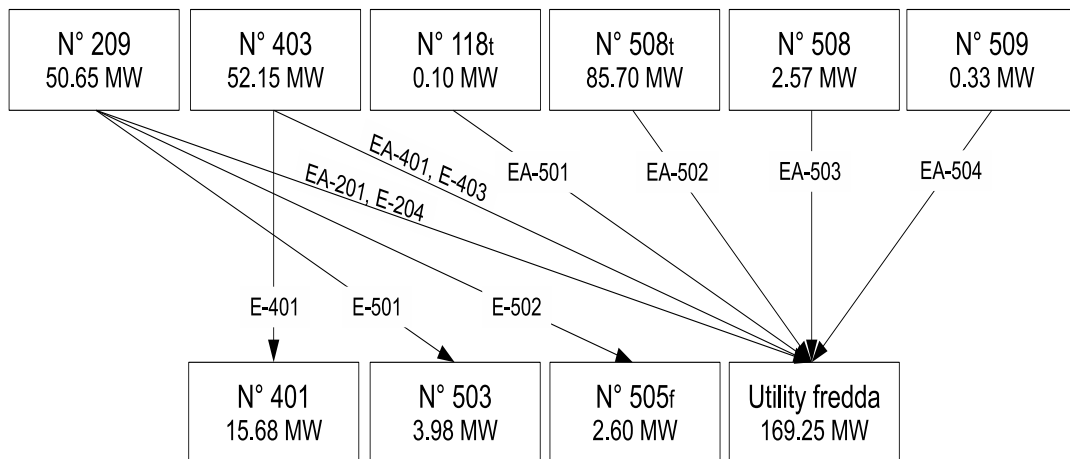


Figura 6.5: *Analisi di pinch del processo: scambiatori rigenerativi sotto la temperatura di pinch. Alimentazione da gassificatore GE.*

Nelle Figure A.8 - A.10 sono presentati gli schemi di processo integrati secondo l'analisi appena eseguita. La struttura di scambiatori rigenerativi porta ad un netto aumento dell'efficienza energetica del processo, in particolare per quanto riguarda la richiesta di vapore di riscaldamento. Si discute il risultato in termini di potenze termiche da fornire/rimuovere. Con i recuperi introdotti, è richiesto vapore (saturo a 4.5 bar) nel solo ribollitore della colonna di purificazione del metanolo (E-505) per un totale di 67.12 MW, mentre il processo è in grado di fornirne in totale 118.98 MW per la sua produzione e risulta quindi autosufficiente rispetto a questa *utility*. Dal punto di vista dei raffreddamenti, è invece necessario l'utilizzo di sorgenti esterne per un totale di 169.25 MW. In Figura 6.5 si è indicata in modo generico tale sorgente come *utility fredda*, ma in realtà si utilizzano due fonti per il raffreddamento a bassa temperatura:

- *aria*, negli *air cooler* (EA-201, EA-401), che si assume consente il raffreddamento fino a 60°C;
- *acqua*, nei *trim cooler* (E-204, E-403), che si considera disponibile alla temperatura di 25°C e viene riscaldata fino a 40°C;

Per quanto riguarda il vapore a 30 bar, lo si produce saturo ed è totalmente immesso in rete in quanto non è necessario il suo utilizzo come fluido di riscaldamento. Si raccolgono in Figura 6.6 i risultati del confronto tra i consumi relativi ai fluidi di servizio nei casi base ed ottimizzato. Sono indicati in figura i risparmi relativi a ciascun fluido di servizio nel caso ottimizzato. Appare evidente il miglioramento introdotto a seguito dell'analisi di *pinch*, l'aspetto più interessante riguarda la riduzione del consumo di vapore a 4.5 bar e l'azzeramento del consumo di vapore a 30 bar.

6.2 Processo da gassificatore SHELL

Si è condotta un'analisi analoga a quella appena presentata per il caso GE, con riferimento alle Figure A.3, A.5, A.6 e A.7 si illustrano i risultati ottenuti.

Classificazione delle correnti Come proposto nel paragrafo 6.1, si classificano le correnti di processo come in Tabella 6.5.

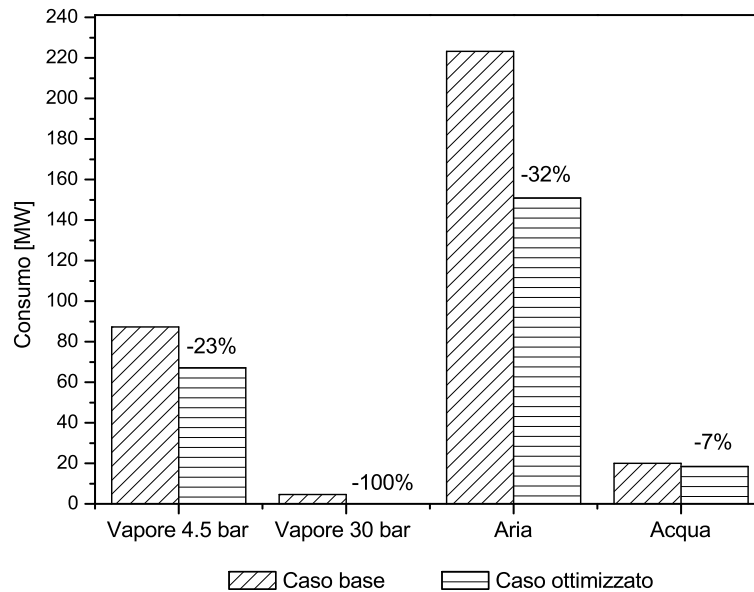


Figura 6.6: Consumo relativo ai servizi termici nei casi base e ottimizzato. Alimentazione da gassificatore GE.

Calcolo delle curve cumulate Si segue la procedura utilizzata per il caso GE, si costruisce la Figura 6.7 con gli intervalli di temperatura; per quel che riguarda il calcolo delle curve cumulate e della *composita* i risultati sono riportati nelle Tabelle 6.6, 6.7, 6.8 e nelle Figure 6.8 e 6.9. Con riferimento a quest'ultima si nota come anche in questo caso $T_{pinch} = 130^{\circ}\text{C}$ (per le correnti calde, $T_{pinch} = 120^{\circ}\text{C}$ per le correnti fredde).

Struttura di scambiatori rigenerativi Nelle Figure 6.10 e 6.11 sono rappresentate le strutture di scambiatori rigenerativi definiti rispettivamente sopra e sotto la temperatura di *pinch*.

Tabella 6.5: *Classificazione delle correnti di processo per l'applicazione dell'analisi di pinch, alimentazione da gassificatore SHELL.*

N°	T _{in} [°C]	H _{in} [kWh/kmol]	T _{out} [°C]	H _{out} [kWh/kmol]	ṅ [kmol/h]	ΔĤ [kW]
<i>Correnti calde</i>						
206	452	6.715	245	4.611	14212.2	29913.7
207	245	4.611	159	3.753	14212.2	12192.6
208	158	3.719	40	1.401	14595.4	33835.0
403	250	3.762	40	0.562	23601.9	75528.0
118 _t	60	-	59	-	14.4	200.0
508 _t	89	-	88	-	6026.2	81500.0
508	89	2.117	60	1.220	2801.7	2513.4
509	121	2.608	60	1.313	258.7	335.1
<i>Correnti fredde</i>						
204	185	5.8828	216	6.285	14212.2	5717.6
102	160	3.4189	235	14.410	2721.7	29914.0
103	130	2.7787	149	13.910	1095.3	12192.2
401	73	0.7544	230	2.103	29292.0	39514.9
503	38	0.8383	74	1.805	3115.5	3011.4
505 _f	102	-	103	-	227.8	2400.0
509 _f	120	-	121	-	7851.5	80600.0

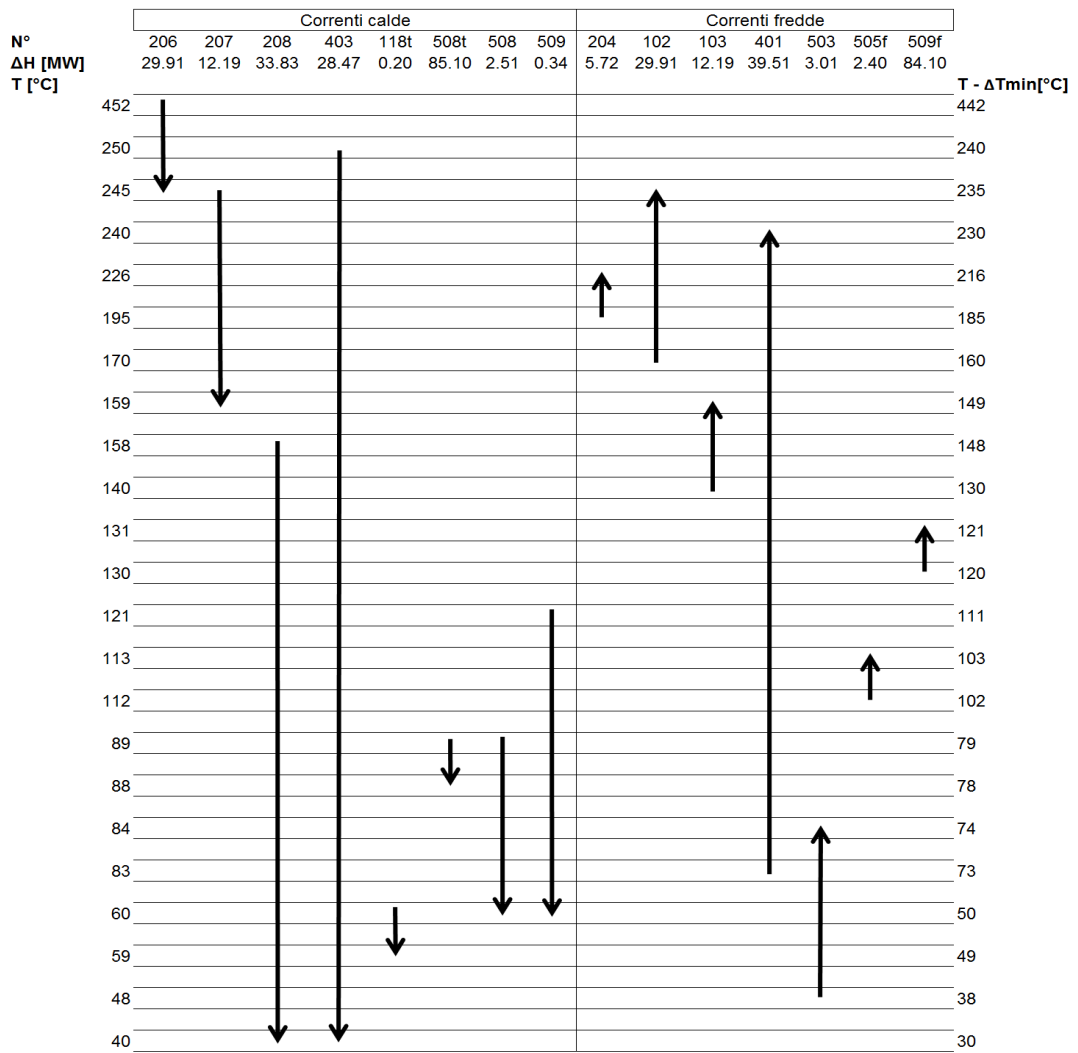


Figura 6.7: *Analisi di pinch del processo: diagramma degli intervalli di temperatura relativi alle correnti calde e fredde. Caso SHELL.*

Tabella 6.8: *Calcolo della curva composita. Caso gassificatore SHELL.*

T [°C]	$T - \Delta T_{min}$ [°C]	Cumulata calda [MW]	Cumulata fredda [MW]	Cumulata fredda traslata [MW]	Composita [MW]
452	442	236.02	176.85	320.64	81.00
250	240	206.83	176.85	320.64	110.19
245	235	204.92	176.85	320.64	112.10
240	230	203.02	174.86	318.65	112.01
226	216	197.72	165.75	309.54	108.20
195	185	185.97	139.86	283.65	94.06
170	160	176.49	123.60	267.39	87.28
159	149	172.32	120.83	264.62	88.68
158	148	172.08	119.94	263.73	88.03
140	130	162.65	103.86	247.65	81.38
131	121	157.94	101.59	245.38	83.82
130	120	157.41	17.24	161.03	0.00
121	111	150.13	14.98	158.77	5.02
113	103	143.6	12.96	156.75	9.53
112	102	142.79	10.31	154.10	7.69
89	79	124.04	4.52	148.31	20.65
88	78	41.64	4.27	148.06	102.80
84	74	38.03	3.26	147.05	105.40
83	73	37.13	2.93	146.72	105.97
60	50	16.39	1.00	144.79	124.78
59	49	15.38	0.92	144.71	125.71
48	38	6.48	0.00	143.79	133.69
40	30	0	0.00	143.79	140.17

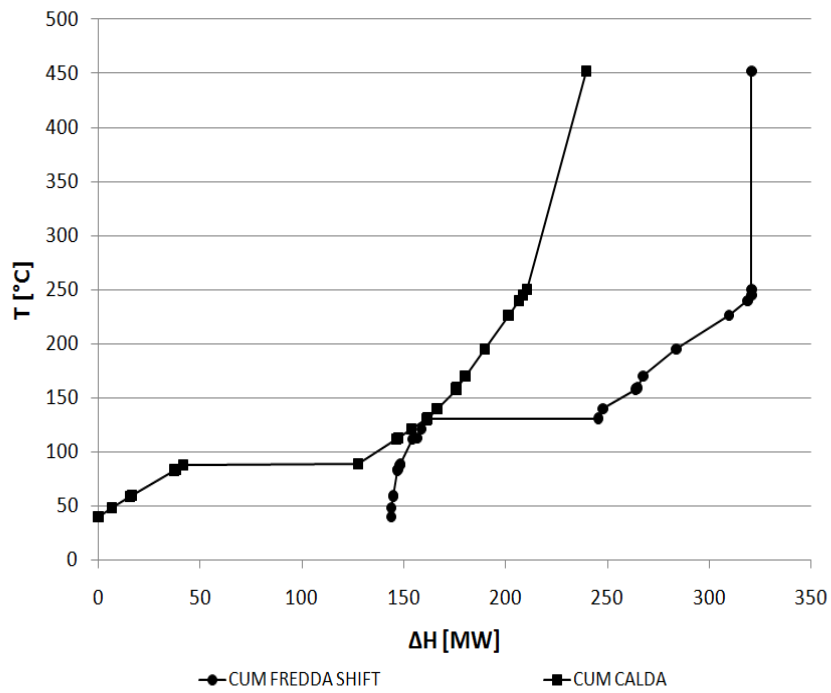


Figura 6.8: *Analisi di pinch del processo: curve cumulate calda e fredda. Alimentazione da gassificatore SHELL.*

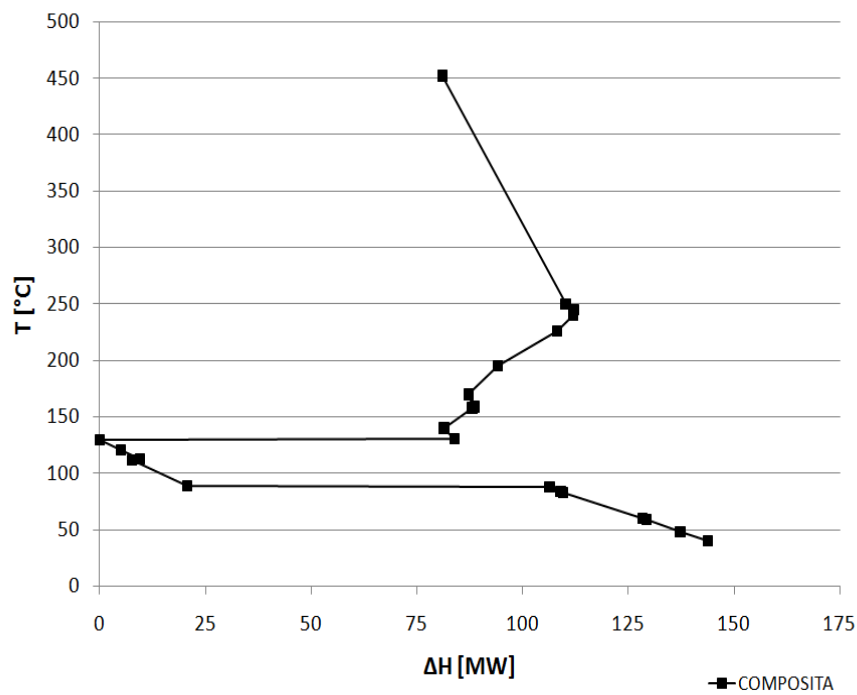


Figura 6.9: *Analisi di pinch del processo: curva composita. Caso SHELL.*

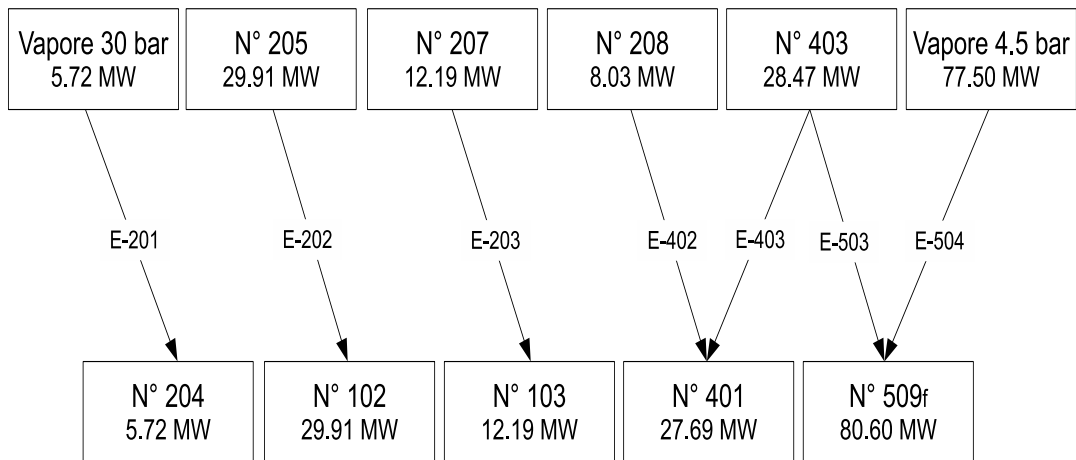


Figura 6.10: *Analisi di pinch del processo: scambiatori rigenerativi sopra la temperatura di pinch. Alimentazione da gassificatore SHELL.*

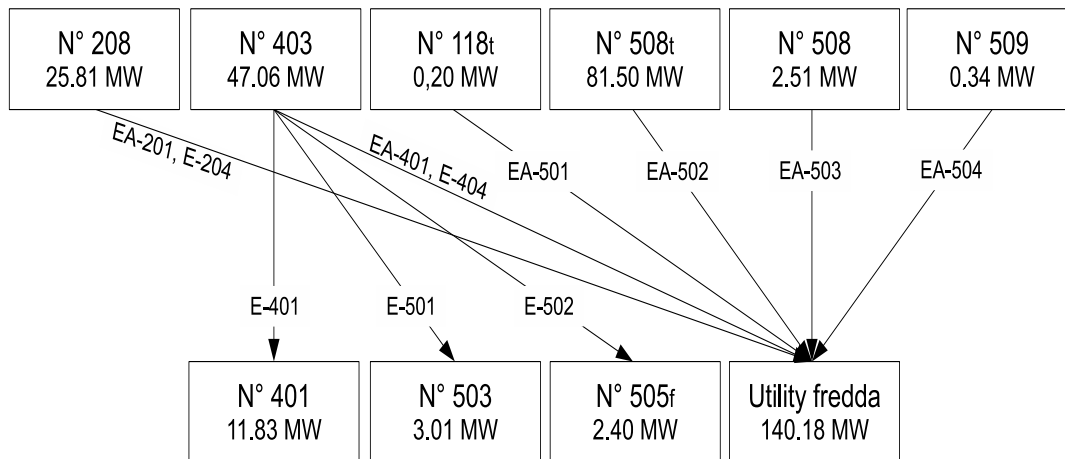


Figura 6.11: *Analisi di pinch del processo: scambiatori rigenerativi sotto la temperatura di pinch. Alimentazione da gassificatore SHELL.*

Nelle Figure A.11 - A.13 sono presentati gli schemi di processo integrati secondo l'analisi appena sviluppata. Anche in questo caso la struttura di scambiatori rigenerativi porta ad un aumento dell'efficienza energetica del processo, che si discute in termini di potenze termiche da fornire/rimuovere. Nello schema ottimizzato è richiesto vapore saturo a 4.5 bar nel ribollitore della colonna di purificazione del metanolo (E-504) per un totale di 77.50 MW, ma il processo è in grado di fornire solo 12.19 MW per la sua produzione: non si è autosufficienti rispetto a questa *utility*. E' richiesto inoltre vapore saturo a 30 bar per preriscaldare l'alimentazione al reattore di *shift* per un totale di 5.72 MW. Poichè nel processo si recuperano 29.91 MW, si ottiene una produzione netta di vapore a questo livello termico. Dal punto di vista dei raffreddamenti, è ancora necessario l'utilizzo di sorgenti esterne (aria e acqua di raffreddamento come per il caso GE) per un totale di 140.18 MW. Si riassumono in Figura 6.12 i risultati del confronto tra i consumi relativi ai fluidi di servizio nei casi base ed ottimizzato. Sono indicati inoltre i risparmi relativi a ciascun fluido di servizio nel caso ottimizzato.

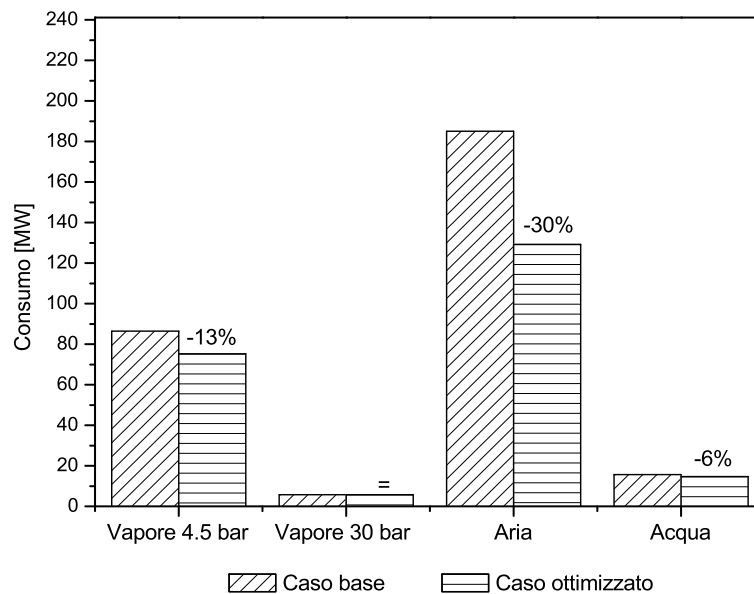


Figura 6.12: Consumo relativo ai servizi termici nei casi base e ottimizzato. Alimentazione da gassificatore SHELL.

In Figura 6.12 si nota che, rispetto al caso GE, si è ottenuto per ciascun fluido di servizio un risparmio minore nello schema ottimizzato. Questa differenza è dovuta al ridotto contenuto entalpico della corrente in uscita dal reattore di *shift*, legato alla minore

frazione di acqua nel gas rispetto al caso GE. In particolare non si è ridotto il consumo di vapore a 30 bar. Questo risultato è conseguente alla scelta di massimizzare la produzione di vapore da inviare alla rete d'impianto, perciò la corrente in uscita dal reattore di *shift* è inviata direttamente alla produzione di vapore senza eseguire il *feed effluent* come per il caso GE.

La struttura di recuperi termici proposta è frutto dell'applicazione della *Pinch Technology Analysis*, ovvero di una procedura teorica basata su sole considerazioni energetiche. La valutazione della fattibilità tecnica degli schemi proposti presuppone un'analisi dei costi legati all'installazione di scambiatori aggiuntivi e la valutazione delle perdite di carico relative alle correnti di processo. Tutto questo esula dagli scopi del presente lavoro e, ai fini dell'applicazione dell'analisi di *pinch*, si ritengono più che soddisfacenti i risultati ottenuti.

Conclusioni

Questa tesi ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un modello di simulazione del processo di produzione di metanolo da *syngas* ottenuto via gassificazione di *petcoke*. Lo scopo fondamentale è l'ottenimento di risultati affidabili, ovvero in linea con i comuni risultati industriali, che rendano quindi il modello un concreto strumento operativo aziendale.

Si sono presi in esame due *syngas* diversi, prodotti da gassificatori di tipo Shell e GE e si è dimostrato come la tecnica di produzione del *syngas* non condizioni direttamente la sezione di sintesi del metanolo. I risultati mostrano infatti che le differenze in termini di temperatura, pressione e composizione possono essere ridotte di molto esercendo opportunamente la sezione di *CO-shift* e rimozione gas acidi. In particolare, si ottengono valori comparabili in termini di potenza meccanica necessaria per la compressione del gas alla pressione di esercizio della sezione di sintesi del metanolo.

Le sezioni di sintesi e purificazione del metanolo sono state correttamente simulate e validate rispetto ai dati industriali di riferimento. L'analisi dell'effetto delle principali variabili operative sulle prestazioni del *loop* di sintesi ha portato alla luce la grande influenza del rapporto di composizione H_2/CO nel gas di *make up* e della temperatura di esercizio.

Un importante risultato è anche giunto dall'analisi energetica di processo secondo la *Pinch Technology Analysis*. Attraverso questa tecnica si è determinata, per entrambi i casi considerati, una rete di scambiatori rigenerativi mirata alla minimizzazione dell'impiego di sorgenti esterne quali vapore di rete e fluidi di raffreddamento, ottenendo così risparmi che per il caso GE sono di $\sim 23\%$ sul vapore di riscaldamento, $\sim 32\%$ sull'aria di raffreddamento e $\sim 7\%$ sull'acqua di raffreddamento. Nel caso Shell il risparmio è di $\sim 13\%$ sul vapore di riscaldamento, $\sim 30\%$ sull'aria di raffreddamento e $\sim 6\%$ sull'acqua di raffreddamento.

Si noti infine che l'approssimazione di aver trascurato le cinetiche di reazione è accettabile e questa scelta non pregiudica la validità dei risultati. Tale conclusione deriva dal fatto

che industrialmente i reattori operano in condizioni pressochè di equilibrio e il dimensionamento del reattore di sintesi si basa su considerazioni legate allo scambio termico, che di fatto risulta il fenomeno controllante.

Appendice A

Schemi di processo

In questa sezione vengono presentati gli schemi di processo sviluppati durante il lavoro e creati con il *software* Smartsketch[®]. Le Figure A.1-A.7 sono relative alla configurazione base del processo, ovvero senza i recuperi termici. Le Figure A.8-A.13 presentano gli schemi di processo ottimizzati secondo l'analisi presentata nel Capitolo 6.

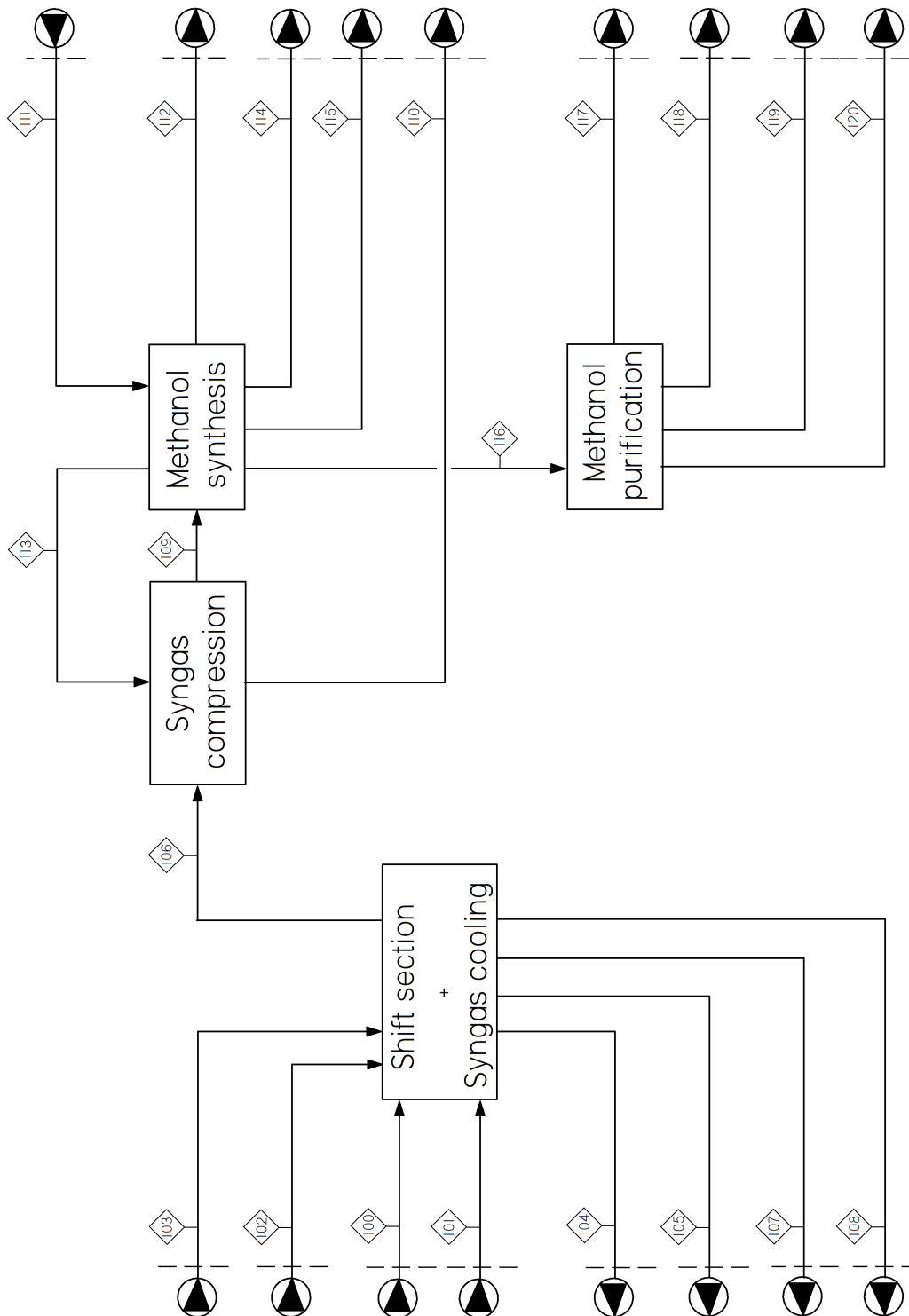


Figura A.1: Schema a blocchi del processo di produzione di metanolo da syngas prodotto mediante gassificatore di tipo SHELL.

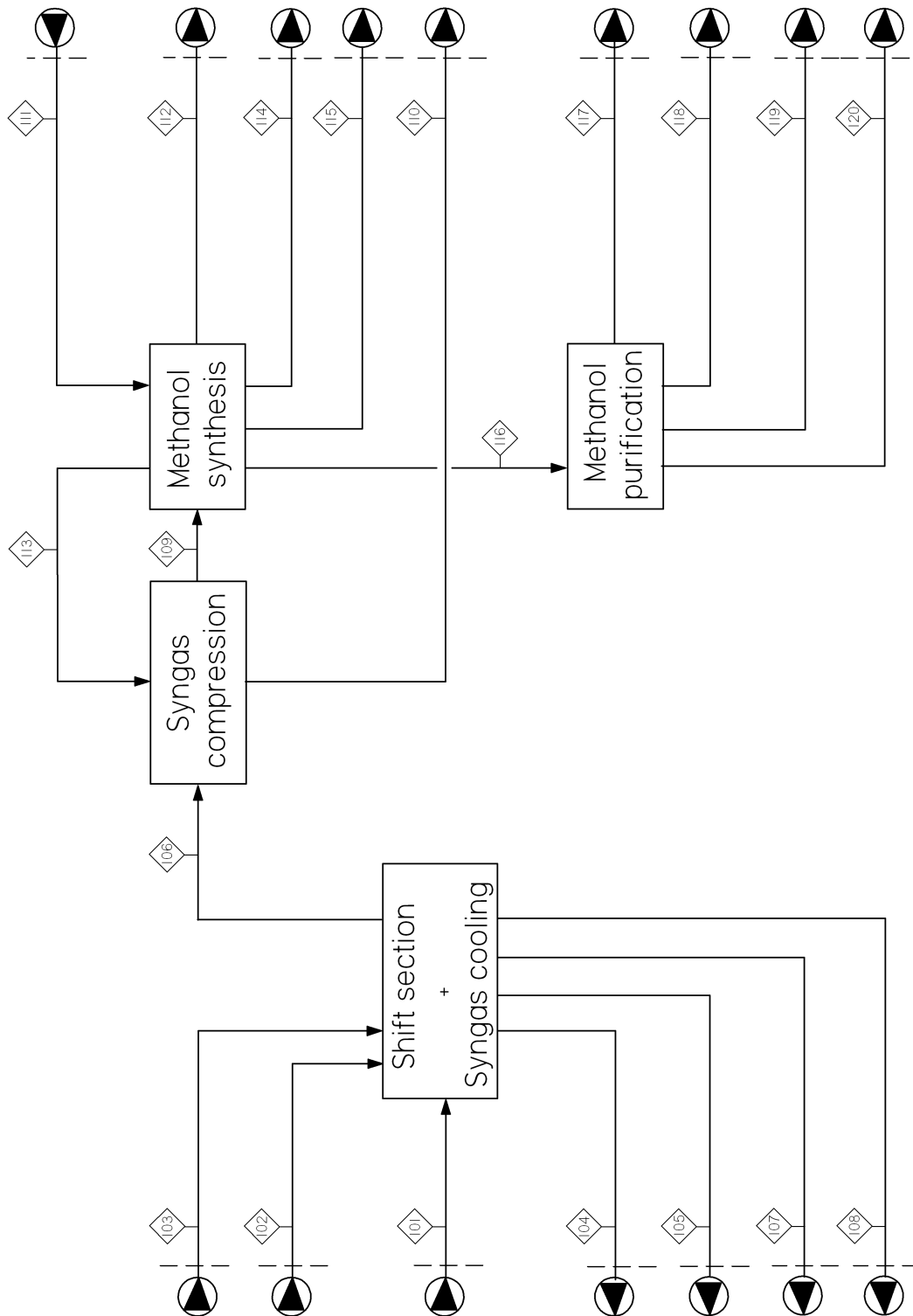


Figura A.2: Schema a blocchi del processo di produzione di metanolo da syngas prodotto mediante gassificatore di tipo GE.

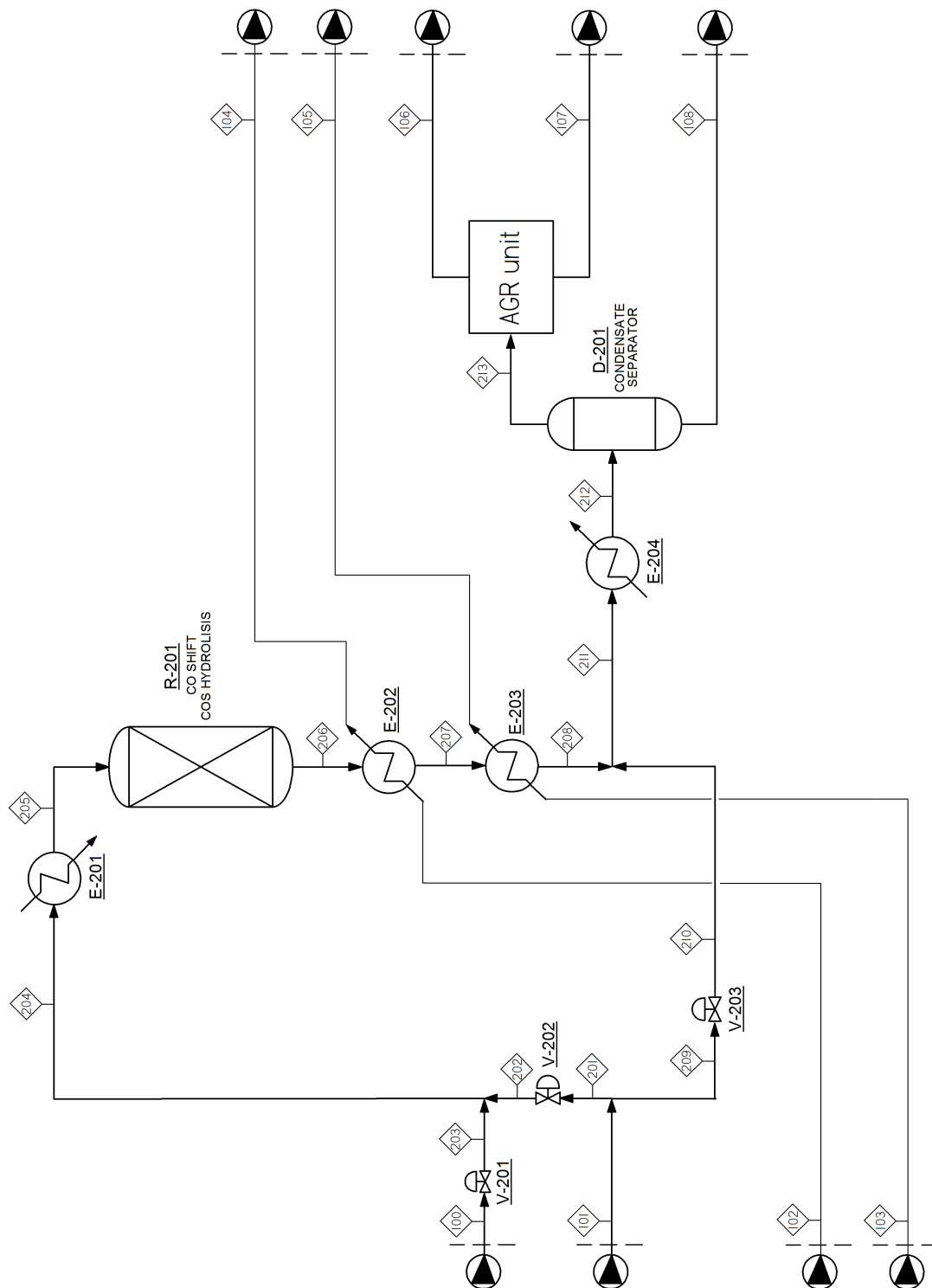


Figura A.3: Schema di processo della sezione di sour shift e raffreddamento di syngas prodotto mediante gassificatore di tipo SHELL.

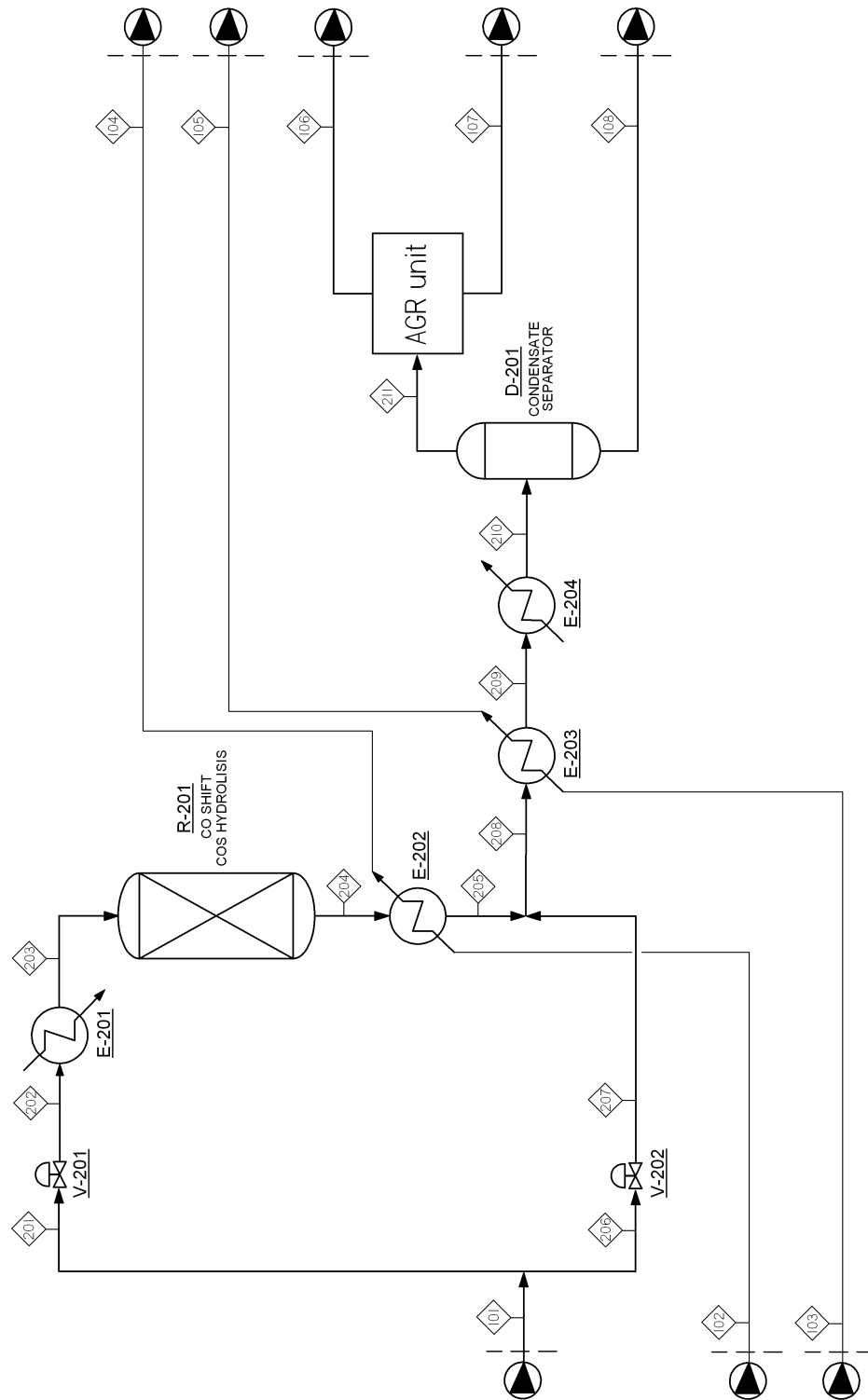


Figura A.4: Schema di processo della sezione di sour shift e raffreddamento di syngas prodotto mediante gassificatore di tipo GE.

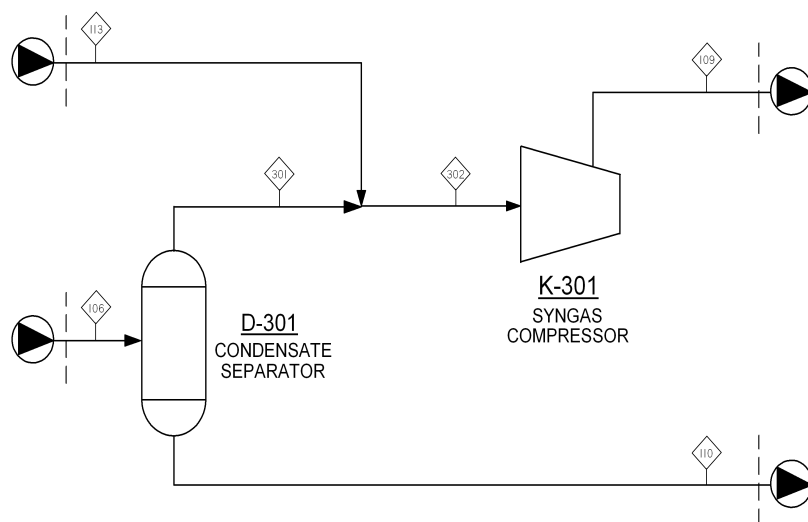


Figura A.5: Schema di processo della sezione di compressione del syngas.

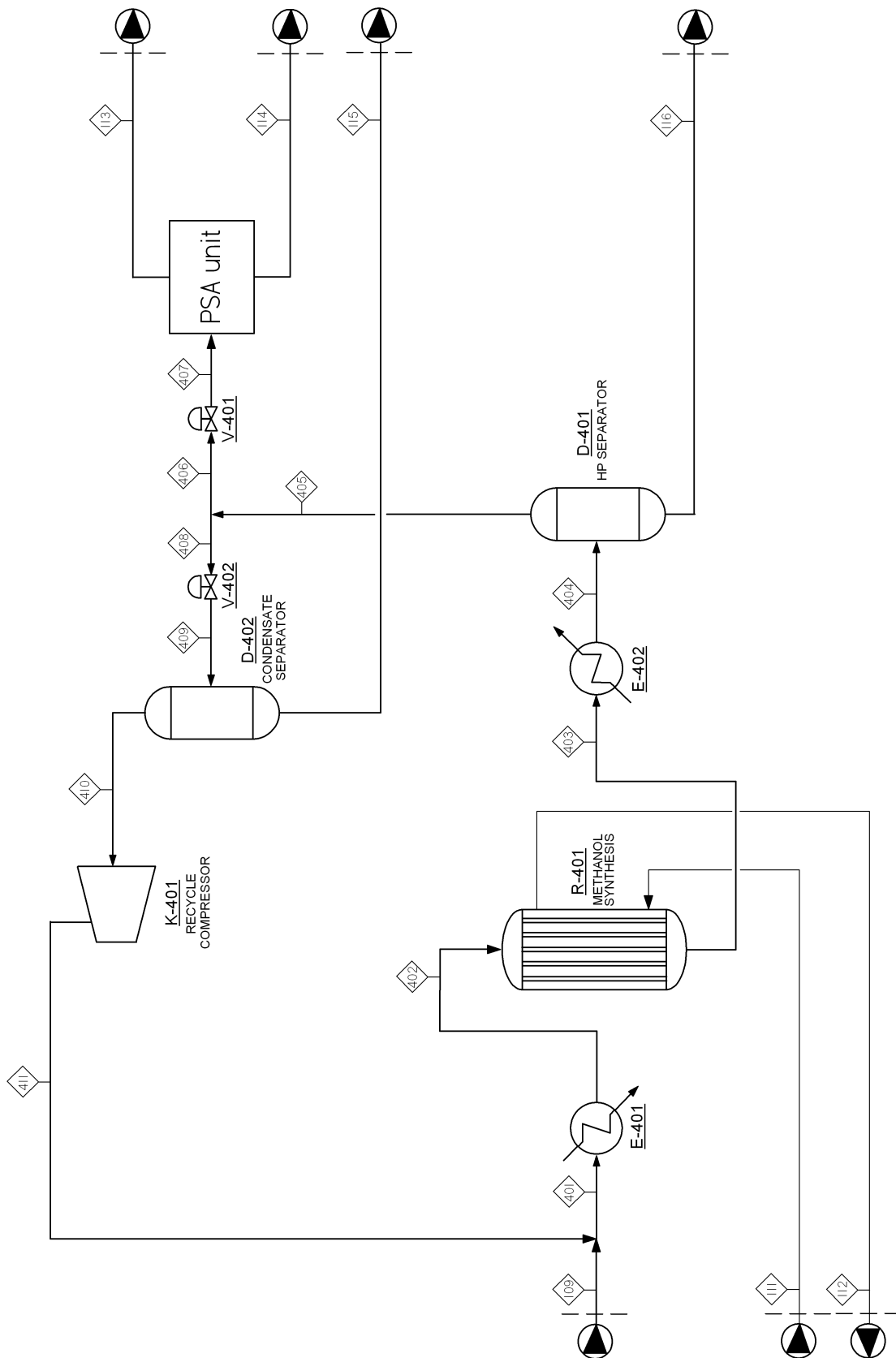


Figura A.6: Schema di processo della sezione di sintesi del metanolo.

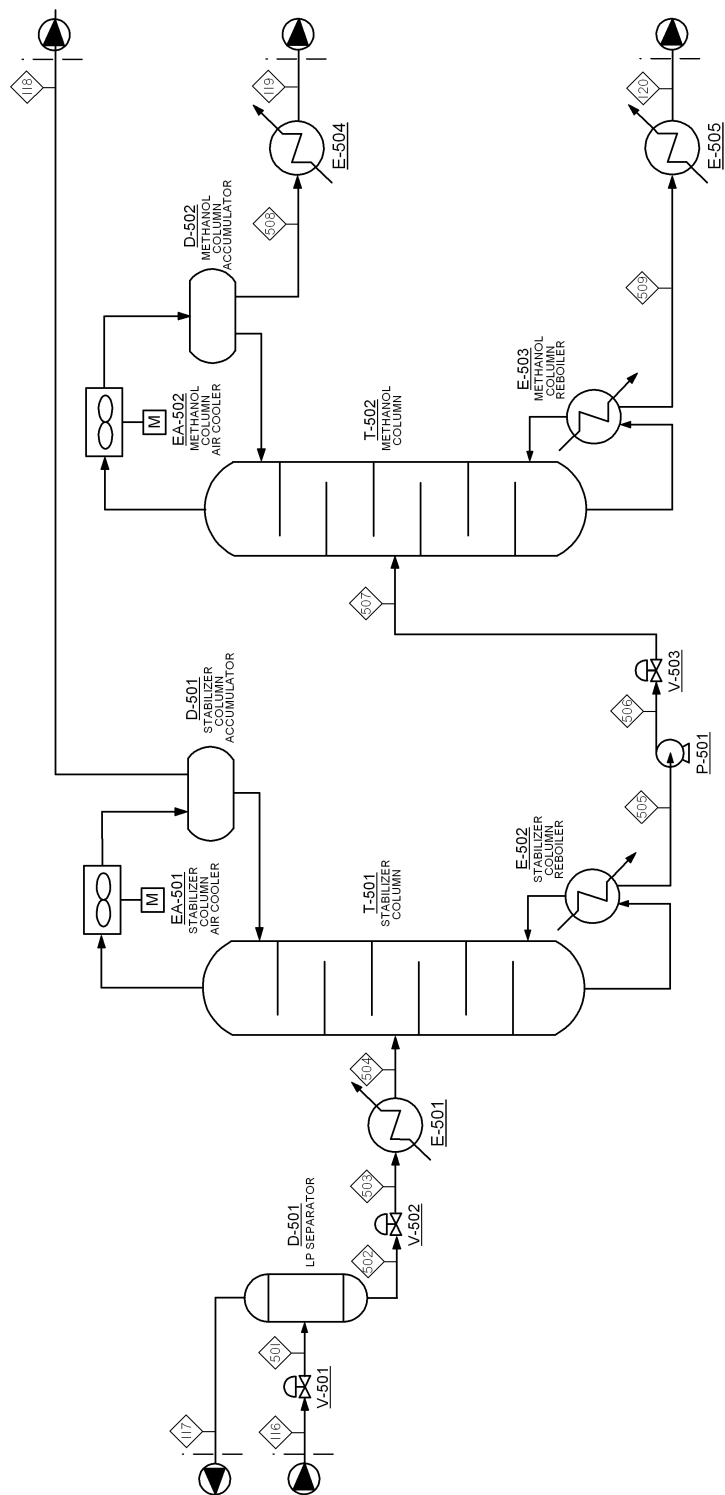


Figura A.7: Schema di processo della sezione di purificazione del metanolo.

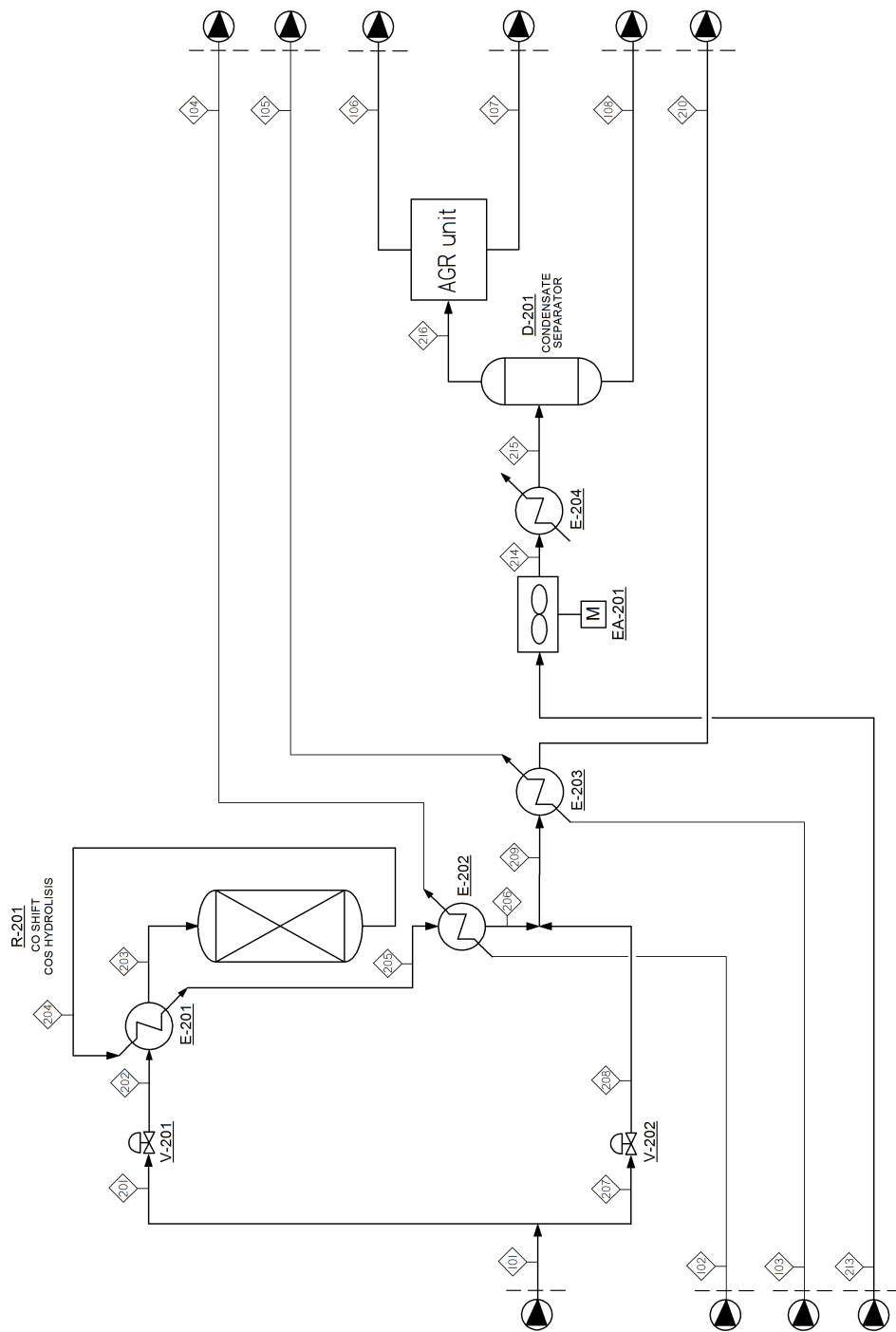


Figura A.8: Schema di processo della sezione di sour shift e raffreddamento del syngas. Schema con recuperi termici, caso GE.

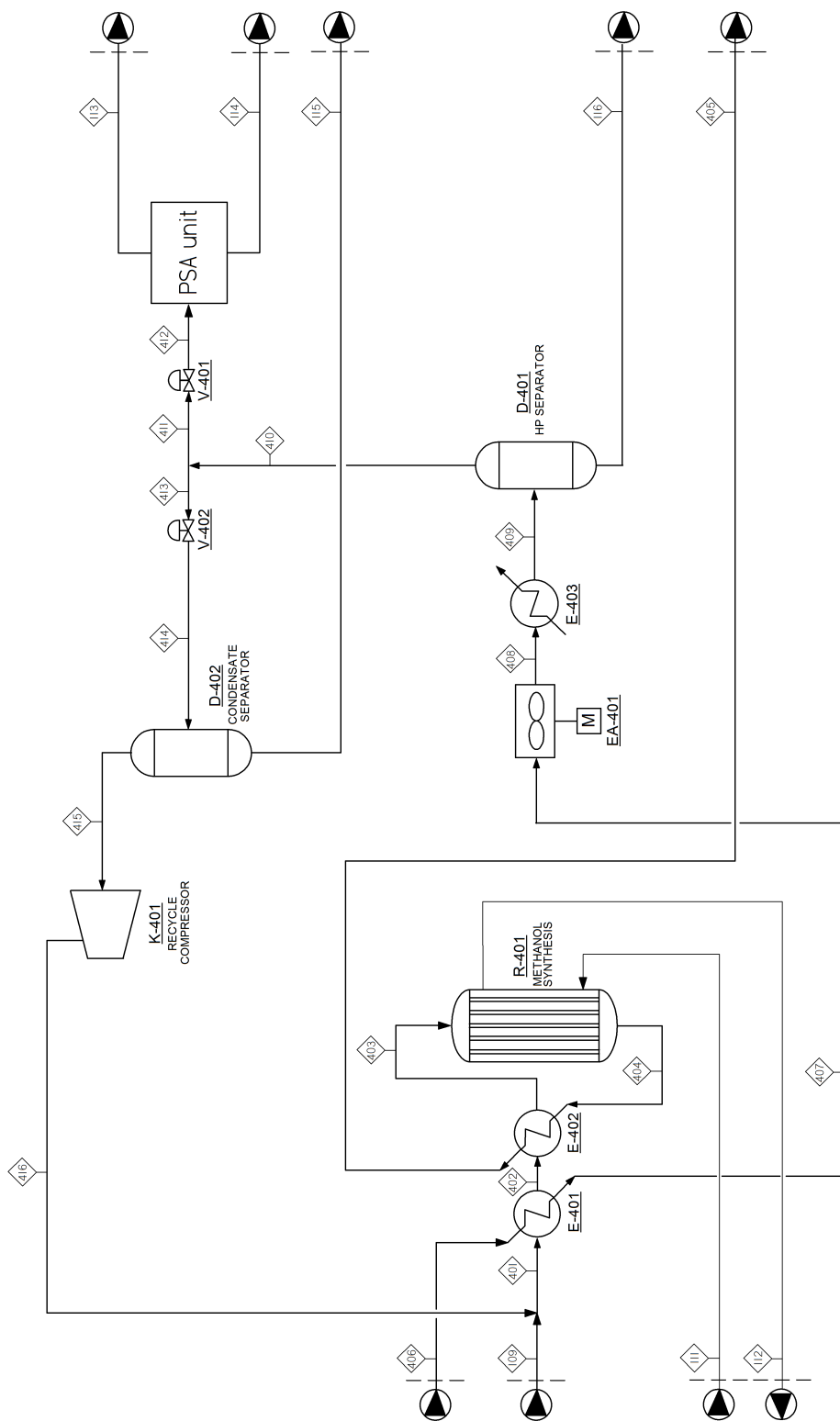


Figura A.9: Schema di processo della sezione di sintesi del metanolo. Schema con recuperi termici, caso GE.

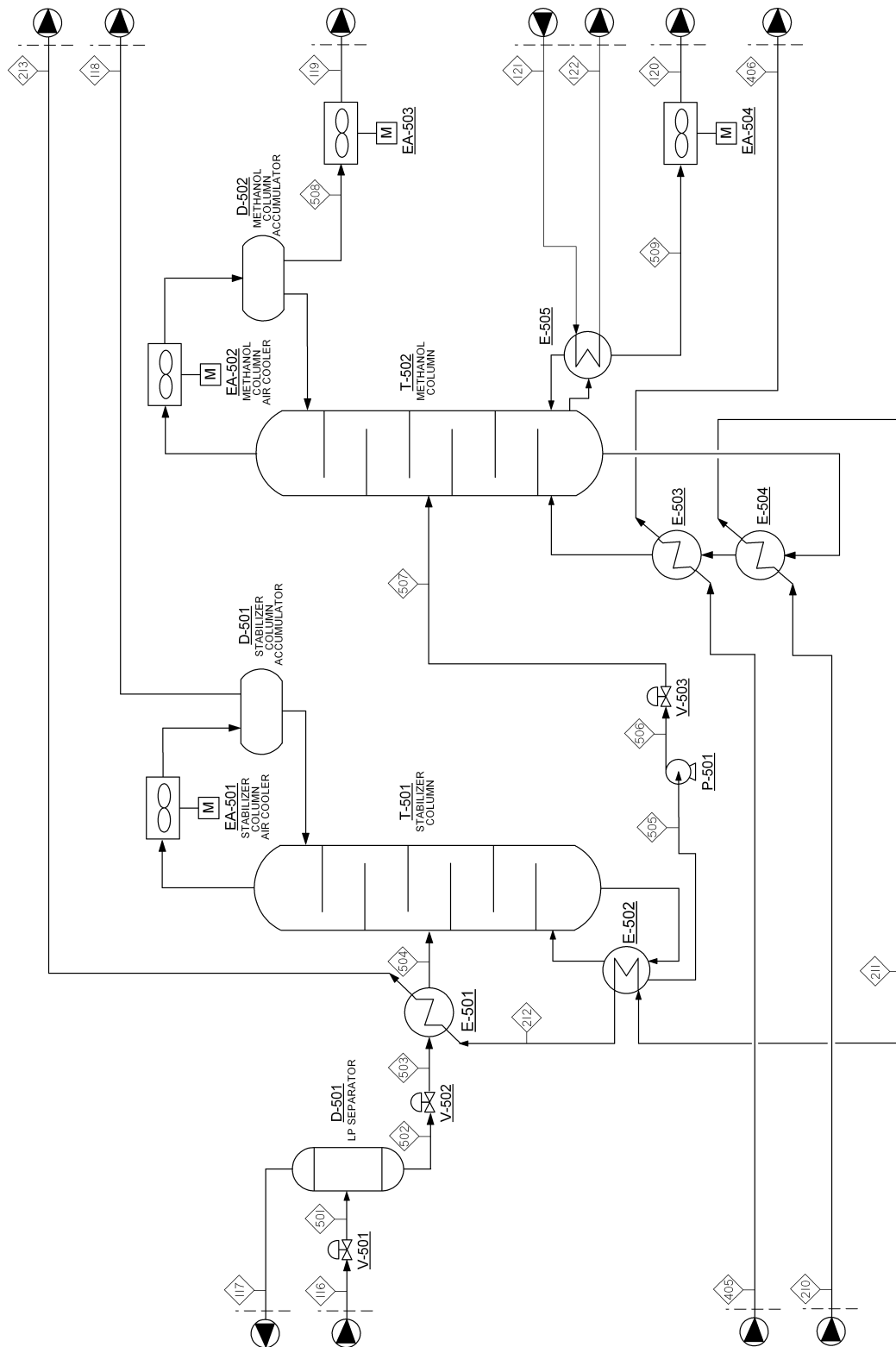


Figura A.10: Schema di processo della sezione di purificazione del metanolo. Schema con recuperi termici, caso GE.

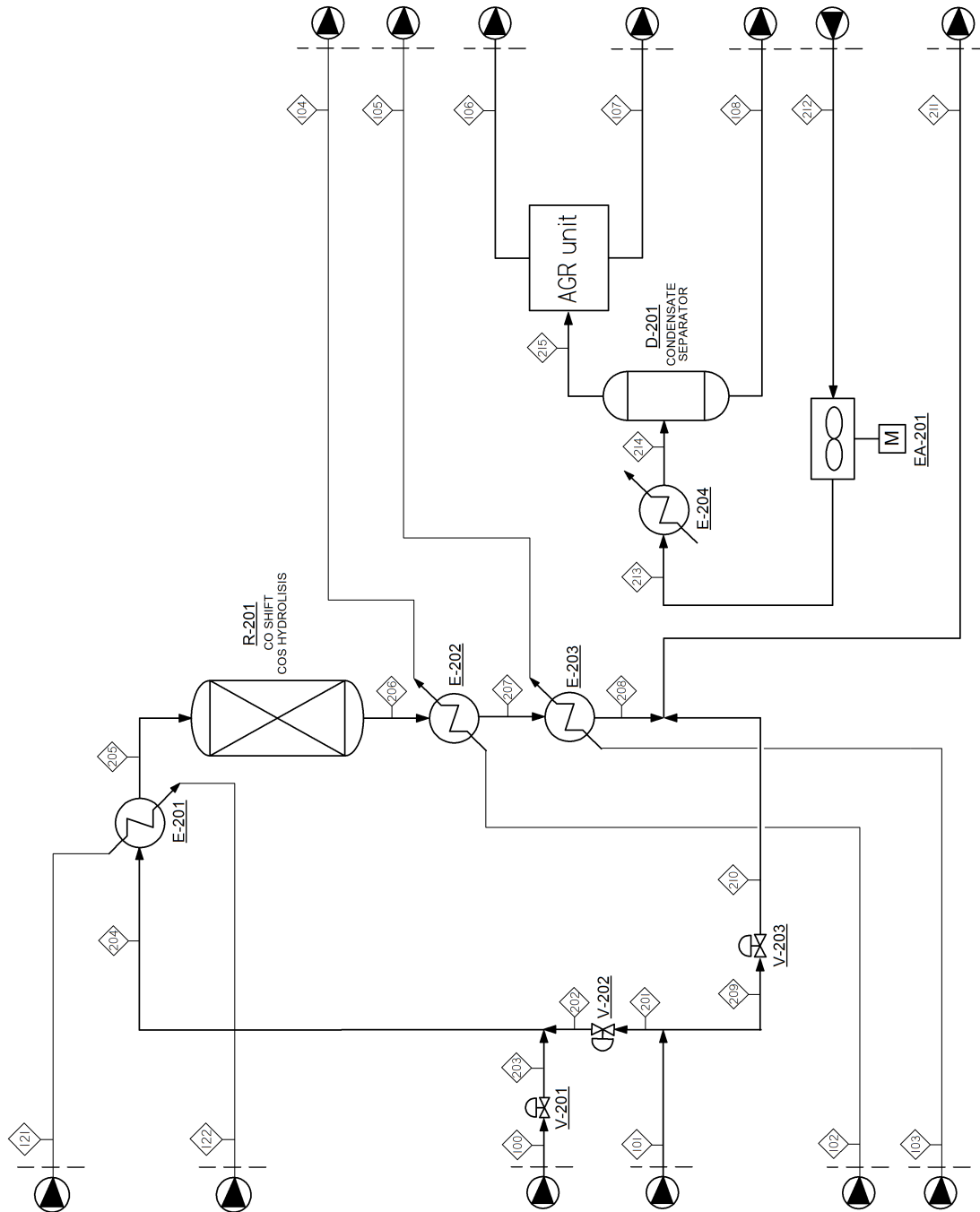


Figura A.11: Schema di processo della sezione di sour shift e raffreddamento del syngas. Schema con recuperi termici, caso SHELL.

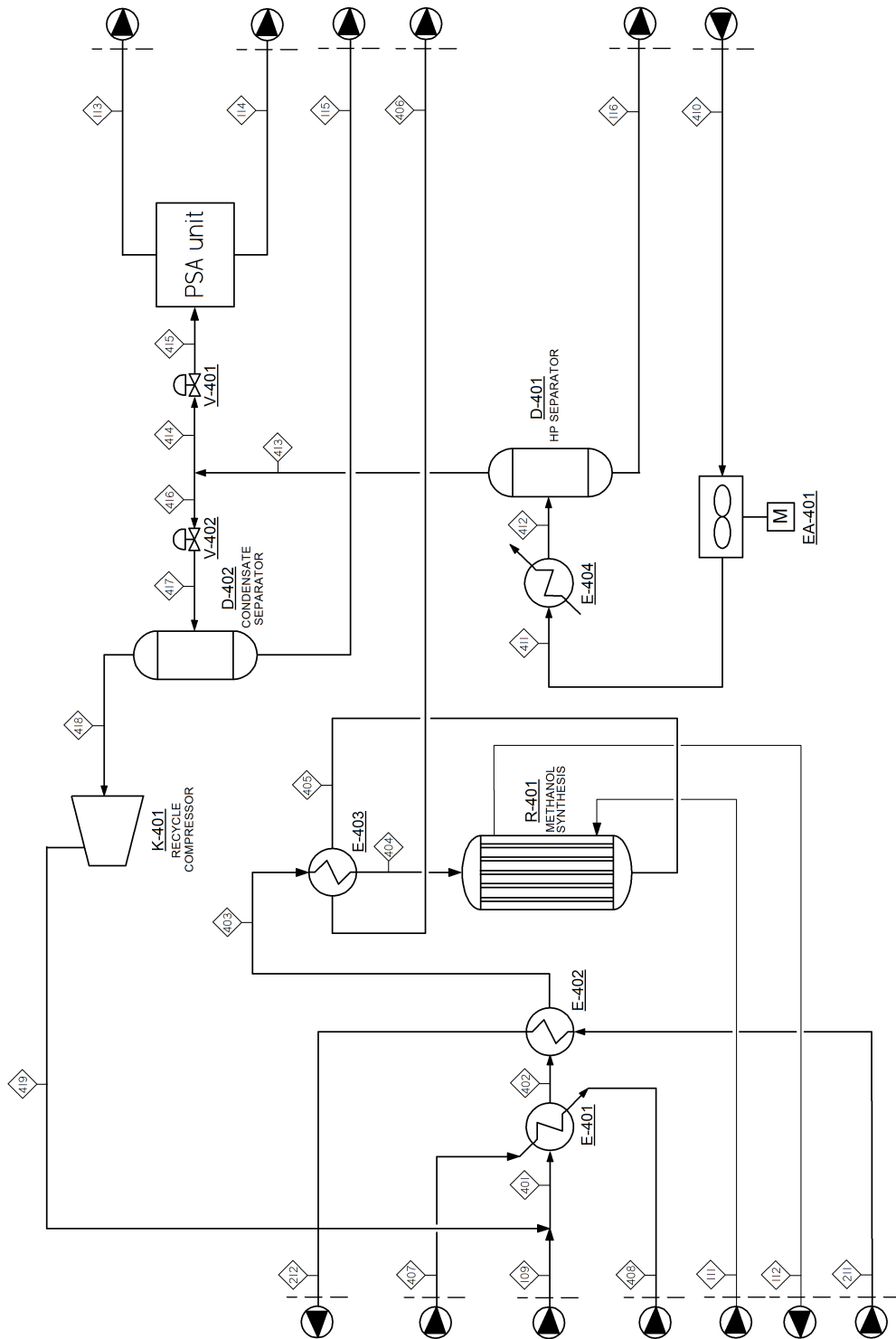


Figura A.12: Schema di processo della sezione di sintesi del metanolo.
 Schema con recuperi termici, caso SHELL.

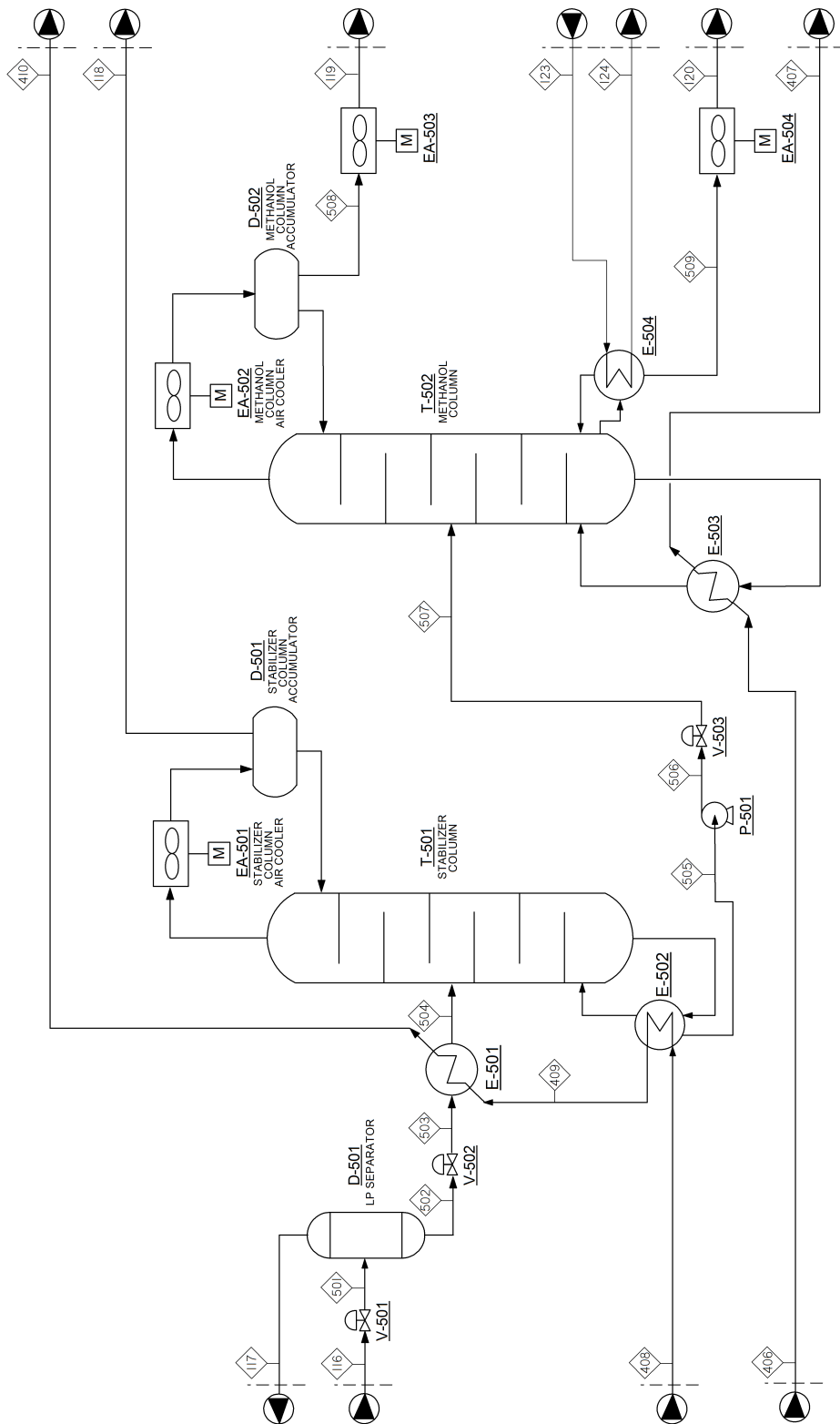


Figura A.13: Schema di processo della sezione di purificazione del metanolo. Schema con recuperi termici, caso SHELL.

Bibliografia

- Adams J. (2010). Coking 101. An introduction to delayed coking. *Presentazione di Process Engineering Associates*.
- Casale (2010). Methanol Casale: Distinctive Technology. *Brochure*.
- Chang E.; Dickenson R.; Johnson H.; Simbeck D.; D.J. W. (2005). Hydrogen - Synthesis gas - Gas to liquids, a technical business analysis. *Report*.
- Chang a C.; Day b C.; Ko b C.; Chiu K. (1997). Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **131**, 243–258.
- Cheng W.; Kung H. (1994). *Methanol production and use*. Marcel Dekker.
- DPT (2010). Methanol Technology. *Brochure*.
- Ellis P.; Christopher P. (1998). Tutorial: delayed coking fundamentals. *Tutorial di Great Lakes Carbon Corporation*.
- Foster Wheeler (2005). Overview of Delayed Coking - Process Training Course. *Presentazione*.
- Foster Wheeler (2010). Review of the coal gasification technologies. *Report*.
- Higman C.; van der Burgt M. (2003). *Gasification*. Gulf Professional Publishing (Elsevier).
- Huron M.; Vidal J. (1979). New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures.. *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255–271.

- Kasper M. (2009). Syngas conditioning by lurgi rectisol for iea task meeting. *Presentazione*.
- Khalfaoui B.; Meniai A.; Borja R. (1997). Thermodynamic properties of water + normal alcohols and vapor-liquid equilibria for binary systems of methanol or 2-propanol with water. *Fluid Phase Equilibria*, **127**, 181–190.
- Lee S.; Reighard T.; Olesik S. (1996). Phase diagram studies of methanol- H_2O - CO_2 and acetonitrile- H_2O - CO_2 mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **122**, 223–241.
- Lurgi (2010). Lurgi MegaMethanol[®]. *Brochure*.
- Matsumoto H.; Watanabe H.; Nagai H.; Morita K.; Makihara H. (1997). Advanced technology for large scale methanol plant. *Mitsubishi heavy industries, Ltd. Technical review*, **34**, No.2.
- Matthey J. (2005). Methanol synthesis catalyst. *Brochure*.
- Meyers R. (1986). *Handbook of petroleum refining processes*. McGraw-Hill, Inc.
- Nagpal S.; Sarkar T.; Sen P. (2005). Simulation of petcoke gasification in slagging moving bed reactors. *Fuel Processing Technology*, **86**, 617–640.
- Nexant I. (2008). Methanol report, Chemsystems perp program. *Report*.
- Paisley M.; Irving J.; Overend R. (2001). A promising power option - The FERCO SIL-VAGAS[™] biomass gasification process - Operating experience at the Burlington gasifier. *ASME Turbo Expo, 4-7 giugno 2001*.
- Petersen K.; Nielsen C.; Dybkjaer L.; Perregaard J. (2010). Large scale methanol production from natural gas. *Brochure*.
- Prausnitz J.; Harvey A. (1989). Thermodynamics of high pressure aqueous systems containing gases and salts. *AIChE Journal*, **35**, 635–644.
- Quinn R.; Dahl T.; Toseland B. (2004). An evaluation of synthesis gas contaminants as methanol synthesis catalyst poisons. *Applied catalysis*, **272**, 61–68.
- Rana M.; Sàmano A.; Ancheyta J.; Diaz J. (2007). A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, **86**, 1216–1231.

- Rodriguez-Reinoso F.; Santana P.; P.E. R.; Diez M.; Marsh H. (1998). Delayed coking: industrial and laboratory aspects. *Carbon*, **36**, 105–116.
- Ruggeri F. (2010). *Comunicazione personale*.
- Sadhukhan J.; Zhao Y.; Shah N.; Brandon N. (2010). Performance analysis of integrated biomass gasification fuel cell (BGFC) and biomass gasification combined cycle (BGCC) systems. *Chemical Engineering Science*, **65**, 1942–1954.
- SimSci (2010). Banca dati simulatore di processo PRO/II 8.3.
- Skrzypek J.; Sloczynski J.; Ledakowicz S. (1994). *Methanol synthesis: science and engineering*. Polish Scientific Publ.
- Skrzypek J.; Lachowska M.; Grzesik M.; Sloczyński J.; Nowak P. (1995). Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis. *The chemical engineering journal*, **58**, 101–108.
- Sudiro M.; Zanella C.; Bertucco A.; Bressan L.; Fontana M. (2010). Dual-bed gasification of petcoke: model development and validation. *Energy & Fuels*, **24**, 1213–1221.
- Talarico P.; Capetti G. (2006). Design concepts for new methanol plants. *The casale group's second symposium for customers and licensees, 30 maggio - 2 giugno 2006*.
- Topsoe H. (2010a). MK-121 High activity methanol synthesis catalyst. *Brochure*.
- Topsoe H. (2010b). SSK catalyst sulphur resistant/sour water-gas shift catalyst. *Brochure*.
- Torkelson J.; Zhijiang N.; Fokema M. (2007). High purity hydrogen from coal-derived syngas. *Presentazione di Aspen Products Group, Inc.*
- Twu C.; Coon J.; Bluck D.; Tilton B.; Rowland M. (1998). Connection between zero-pressure mixing rules and infinite-pressure mixing rules. *Fluid Phase Equilibria*, **153**, 29–44.
- Ulmann (2002). Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry (6th edition).
- Valtz A.; Chapoy A.; Coquelet C.; Paricaud P.; Richon D. (2004). Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, **226**, 333–344.