

POLITECNICO
MILANO 1863

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
E DELL'INFORMAZIONE

Progettazione di un Impianto di Produzione di Idrogeno tramite Steam Reforming

Laboratorio Progettuale di
Ingegneria Chimica

Autori:

Federico Fiori
Dario Gattoni
Alessandro Gazzara
Alessandra Guglielmone Pasquini
Luca Lorandi

Anno Accademico: 2024-25

Indice

Indice **i**

Introduzione **1**

1 Valutazione della Cinetica per un Catalizzatore di Steam Reforming **3**
1.1 Introduzione . . . 3
1.2 Stima dei Parametri . . . 5
1.3 Verifica Criteri . . . 6
1.3.1 Applicazione dei criteri . . . 6
1.3.2 Criterio di Mass Transfer Esterno . . . 7
1.3.3 Criterio di Mass Transfer Interno . . . 8
1.3.4 Calcolo delle diffusività molecolari . . . 8
1.3.5 Gradienti di temperatura esterni . . . 10
1.3.6 Gradienti di temperatura intraparticellari . . . 12
1.3.7 Gradienti di temperatura radiali . . . 13
1.4 Conclusioni . . . 14
1.4.1 Risultati . . . 14
1.4.2 Grafici . . . 16
1.4.3 Conclusioni sull'affidabilità del modello e validità delle prove . . . 18

2 Progettazione preliminare di un impianto per la produzione di idrogeno **19**
2.1 Introduzione . . . 19
2.1.1 Linee Guida e Vincoli Progettuali . . . 19
2.2 Singole apparecchiature . . . 20
2.2.1 Prereformer e Reformer . . . 20
2.2.2 Water-Gas Shift . . . 21
2.2.3 Flash . . . 22
2.2.4 Pressure Swing Adsorption . . . 23

2.3 Anteprima del processo . . . 23
2.3.1 Linea di Processo Principale . . . 23
2.3.2 Sistema di Combustione . . . 24
2.4 Schema di impianto . . . 25
2.5 Design del network degli scambiatori . . . 26
2.5.1 Linea del vapore . . . 26
2.5.2 Linea dei Fumi . . . 26
2.6 Approccio utilizzato e considerazioni operative . . . 27
2.6.1 Modelli Termodinamici e di Equilibrio . . . 27
2.6.2 Parametri del Modello e Strategia di Ottimizzazione . . . 28
2.6.3 Calcolo del Carbon Footprint e del Carbon Credit . . . 29
2.7 Risultati dell'Ottimizzazione . . . 30
2.8 Parametri Operativi e Risultati Ottenuti . . . 31
2.9 Diagrammi T-Q per l'analisi di pinch . . . 32

3 Progetto della Sezione Catalitica della Fornace di Steam Reforming 35
3.1 Introduzione . . . 35
3.1.1 Obiettivi di performance . . . 36
3.1.2 Configurazioni disponibili dei tubi . . . 36
3.1.3 Tipologie disponibili di catalizzatore . . . 37
3.1.4 Possibili configurazioni della fornace . . . 38
3.2 Analisi Preliminare . . . 39
3.3 Metodologia e Approccio Utilizzato . . . 39
3.4 Ottimizzazione con il metodo di Pareto . . . 41
3.4.1 Introduzione al problema . . . 41
3.4.2 Ottimizzazione multi-obiettivo e Fronte di Pareto . . . 42
3.4.3 Creazione delle funzioni obiettivo . . . 42
3.4.4 Insieme delle soluzioni e distanza dal Punto Utopico . . . 44
3.5 Andamenti nelle diverse configurazioni . . . 46
3.6 Risultati dell'ottimizzazione . . . 51
3.7 Studio della sensitività . . . 53
3.8 Dimensionamento disco di rottura . . . 55
3.8.1 Introduzione teorica . . . 55
3.8.2 Grado di riempimento usuale . . . 56
3.8.3 Dimensionamento del disco . . . 56
3.8.4 Risultati . . . 59

4 Analisi tecnico-economica di un Processo di Steam Reforming 61

4.1 Introduzione e presentazione impianto 61
4.2 Scelta frazione di spurgo 64
4.3 Dimensionamento scambiatore HX-2 65
4.3.1 Informazioni generali 65
4.3.2 Ipotesi e scelte progettuali 65
4.3.3 Processo di dimensionamento 67
4.3.4 Risultati e grafici 70
4.4 Dimensionamento compressore C-1 73
4.4.1 Definizione iniziale delle linee a valle del compressore 73
4.4.2 Progettazione del compressore C-1 82
4.4.3 Ricalcolo delle linee a valle e conclusioni 90
4.5 Dimensionamento pompa P-2 91
4.5.1 Analisi preliminare 91
4.5.2 Apparecchiature e valvolame 94
4.5.3 Definizione tubature e proprietà 97
4.5.4 Scelta delle pompe 99
4.6 Dimensionamento linee d'impianto 104
4.6.1 Geometria delle tubazioni 104
4.6.2 Scelta dei materiali 107
4.7 Progettazione loop di controllo 108
4.7.1 Controllo del reformer 109
4.7.2 Controllo degli scambiatori 109
4.7.3 Schema d'impianto controllato 110
4.8 Dimensionamento unità di PSA 112
4.8.1 Introduzione teorica 112
4.8.2 Dimensionamento del letto e tempi operativi 114
4.8.3 Risultati 117
4.9 Stima dei costi d'impianto 118
4.9.1 Stima dei costi delle apparecchiature 118
4.9.2 Stima dei singoli costi d'acquisto 118
4.9.3 Stima dei costi fissi d'impianto 119
4.9.4 Stima dei costi delle tubature 120
4.9.5 Costi finali d'impianto 122
4.9.6 Stima dei costi annuali 122

Bibliografia **125**

A Appendice A: Grafici ed andamenti **129**
A.1 Andamenti per le configurazioni di reattore 129
A.2 Andamenti dello studio di sensitività 140

B Funzioni, Fogli di Calcolo e altro materiale, con commento **141**
B.1 File del Capitolo 1 141
B.2 File del Capitolo 2 141
B.3 File del Capitolo 3 143
B.4 File del Capitolo 4 144

Elenco delle figure **147**

Elenco delle tabelle **151**

Ringraziamenti **153**

Introduzione

Il processo di Steam Reforming è una delle tecnologie industriali più consolidate per la produzione di idrogeno su larga scala, basato sulla reazione tra idrocarburi (generalmente metano) e vapore acqueo in presenza di un opportuno catalizzatore.

Il processo può essere suddiviso in tre principali fasi: pretrattamento, reforming, e water-gas shift.

Nella sezione di pretrattamento il gas naturale alimentato all'impianto di produzione viene desolforato al fine di rimuovere lo zolfo e i suoi composti, in modo tale da salvaguardare il catalizzatore di reforming dall'avvelenamento. Si ha inoltre la trasformazione in metano degli idrocarburi superiori, operazione che consente di incrementare l'efficienza del reforming a valle.

Nella seconda fase il metano e il vapore acqueo reagiscono endotermicamente ad alta temperatura e media pressione su letti catalitici, generando una miscela di idrogeno e monossido di carbonio.

Infine il gas in uscita dal reforming viene sottoposto a water-gas shift con l'obiettivo di ridurre la concentrazione di CO ed aumentare quella di H_2. La reazione, moderatamente esotermica, è tipicamente condotta in reattori multistadio dotati di specifici catalizzatori.

Per ottenere idrogeno ad alta purezza si sfrutta poi l'adsorbimento a pressione variabile (PSA – Pressure Swing Adsorption), il quale rimuove i residui di ossidi di carbonio e metano.

Impianti di questo tipo presentano indiscussi vantaggi sia tecnici che economici, ma date le significative emissioni di CO_2 da loro prodotte, è necessario che le considerazioni ambientali costituiscano parte integrante della progettazione nell'ottica del sempre più urgente contrasto al cambiamento climatico.

1 | Valutazione della Cinetica per un Catalizzatore di Steam Reforming

In questo capitolo verranno stimati i parametri di funzionamento di un catalizzatore commerciale, per la reazione di steam reforming, a seguito di alcuni test cinetici effettuati in un reattore PFR. Verrà condotta in seguito una valutazione critica dei test sperimentali, accertandosi che le prove siano state svolte in condizioni tali da non compromettere la determinazione dei parametri, con particolare attenzione all'assenza di resistenze diffusionali, sia interne che esterne, e di variazioni termiche rilevanti.

1.1. Introduzione

I test sono stati effettuati con pellet da $150\ \mu m$ di diametro in un reattore da $d = 2\ cm$, $L = 10\ cm$. Nel reattore è stata caricata una massa di catalizzatore di $0.1\ g$, diluita in materiale inerte ($19.5\ g$). Nel reattore avvengono le seguenti reazioni:

Steam Reforming (SR)

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = +206\ kJ/mol \tag{1.1}$$

Water-Gas Shift (WGS)

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -41\ kJ/mol \tag{1.2}$$

Metanazione Inversa (MI)

$$CH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + 4\,H_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = +165\ kJ/mol \tag{1.3}$$

Sono date le espressioni delle velocità di reazione:

Steam Reforming (SR):

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{\mathrm{H_2}}^{2.5}} \left(p_{\mathrm{CH_4}} p_{\mathrm{H_2O}} - \frac{p_{\mathrm{H_2}}^3 p_{\mathrm{CO}}}{K_1} \right)}{Den^2} \tag{1.4}$$

Water-Gas Shift (WGS):

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{\mathrm{H_2}}} \left(p_{\mathrm{CO}} p_{\mathrm{H_2O}} - \frac{p_{\mathrm{H_2}} p_{\mathrm{CO_2}}}{K_2} \right)}{Den^2} \tag{1.5}$$

Metanazione Inversa (MI):

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{\mathrm{H_2}}^{3.5}} \left(p_{\mathrm{CH_4}} p_{\mathrm{H_2O}}^2 - \frac{p_{\mathrm{H_2}}^4 p_{\mathrm{CO_2}}}{K_3} \right)}{Den^2} \tag{1.6}$$

Dove:

$$Den = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \tag{1.7}$$

$$K_i = K_{0,i} \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads,i}}{R * T} \right) \left[\frac{1}{\mathrm{bar}} \right] \text{ eccetto } \mathrm{H_2O}\ [-] \tag{1.8}$$

$$k_i = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{Att}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873} \right) \right) \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{g_{cat}} \mathrm{h} \cdot \mathrm{bar}^{0.5}} \right] \tag{1.9}$$

$$\tag{1.10}$$

Sono considerate le seguenti informazioni del catalizzatore/letto catalitico:

$$\lambda_p = 1\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$$
$$\lambda_{er} = 2.5\ \mathrm{W/(m \cdot K)}$$
$$\varepsilon = 0.38$$
$$\rho_{cat} = 1000\ \mathrm{kg/m^3}$$
$$D_{eff} = D_{molecolare} \times 0.02$$

Sono noti i seguenti parametri cinetici:

$k_3 = 1.685 \cdot \exp\left(-\frac{275000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{873}\right)\right) \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{g_{cat}} \mathrm{h} \cdot \mathrm{bar}^{0.5}}\right]$
$R = 8.314\ \mathrm{J/mol \cdot K}$

Dati

Specie	$K_{0,i}$ [1/bar]	$\Delta H_{\mathrm{Ads},i}$ [kJ/mol]
CO	8.23×10^{-5}	-70.65
H_2	6.12×10^{-9}	-82.90
H_2O	6.65×10^{-4}	-38.28
CH_4	1.77×10^{5}	88.63

Tabella 1.1: Parametri cinetici noti.

1.2. Stima dei Parametri

Le condizioni operative previste per i test sperimentali consistono nell'utilizzo di *0,1 g* di catalizzatore sferico, opportunamente diluito in *19,5 g* di materiale inerte.

I parametri cinetici k_3 e K_i sono stati determinati alle diverse temperature di prova, considerando come intervallo di integrazione la massa effettiva del catalizzatore.

Le entalpie e le entropie molari necessarie al calcolo della K_{eq} sono state calcolate, per ciascuna temperatura operativa, utilizzando i polinomi NASA[1].

Calcolate le costanti di equilibrio K_{eq} per ciascuna reazione alle diverse temperature. I risultati ottenuti mostrano un andamento crescente di K_{eq} con l'aumentare della temperatura per le reazioni endotermiche, e decrescente per la reazione esotermica, in accordo con la previsione teorica basata sul principio di Le Chatelier.

Si procede effettuando una regressione, applicando algoritmi di minimizzazione, al fine di sovrapporre i dati modellistici, stimati tramite la risoluzione di un sistema ODE, a quelli sperimentali nel modo più accurato possibile.

Per ciascuno dei 70 casi analizzati, viene calcolato lo scarto tra i risultati sperimentali e quelli previsti dal modello, considerando le condizioni all'uscita del reattore.

Al fine di ridurre al minimo gli scarti, migliorando così l'accuratezza del modello, sono stati impiegati in sequenza due metodi di ottimizzazione: il metodo genetico e il metodo del gradiente. Il primo è stato utilizzato per l'individuazione stocastica del range contenente il minimo globale, mentre il secondo ha permesso di raffinare la stima minimizzando localmente la funzione obiettivo.

Per l'applicazione del metodo genetico, è stato necessario definire un intervallo di valori plausibili entro cui operare. L'algoritmo ha quindi cercato le combinazioni di parametri che meglio minimizzassero la discrepanza tra i dati cinetici simulati e quelli sperimentali. I parametri ottenuti dal genetico vengono utilizzati per delimitare un intervallo ragionevole di ricerca da fornire in input al metodo del gradiente, che ricerca il minimo con maggiore accuratezza e velocità.

Attraverso questa procedura combinata, sono stati identificati i quattro parametri ottimali. La stessa procedura dovrà essere iterata escludendo le prove ove siano presenti fattori che inficiano la stima dei parametri. I valori ottenuti nella prima stima saranno usati come primo tentativo.

1.3. Verifica Criteri

Si procede quindi con un'analisi critica dei test sperimentali, valutando che le prove siano state eseguite in assenza di fattori che possano alterare la stima dei parametri, verificando in particolare l'assenza di limitazioni diffusive interne ed esterne nonché la presenza di gradienti di temperatura significativi.

1.3.1. Applicazione dei criteri

Questi criteri sono solitamente ricavati in condizioni ideali (una singola reazione, reattori CSTR) ma, nella pratica ingegneristica, è importante capire come adattarli a sistemi più complessi, come nel caso di reattori a letto fisso (PFR) che coinvolgono reazioni multiple:

- **Stima preliminare della cinetica**: È opportuno determinare un modello cinetico preliminare e successivamente verificare la validità dei criteri rispetto alle condizioni operative nel reattore PFR.
- **Valutazione All'ingresso del letto catalitico**: i criteri devono essere applicati in corrispondenza dell'ingresso del reattore, dove le concentrazioni dei reagenti sono massime e, di conseguenza, anche le velocità di reazione. Questa rappresenta la condizione più severa dal punto di vista del trasferimento.
- **Criteri di trasferimento termico**: Viene considerato l'intero contributo energetico associato a tutte le reazioni chimiche in atto, non solo quella di interesse, in quanto il bilancio termico del sistema è influenzato complessivamente dal profilo di reazioni esotermiche ed endotermiche.
- **Criteri di trasferimento di massa**: È necessario considerare il reagente limitante

(che determina il rate complessivo della reazione) e l'intero termine di consumo, includendo tutte le reazioni in cui tale specie viene consumata e/o prodotta.

1.3.2. Criterio di Mass Transfer Esterno

Nel contesto dei reattori catalitici eterogenei, è fondamentale valutare l'eventuale presenza di limitazioni al trasporto di massa esterno, ovvero nella fase fluida attorno alla particella catalitica. Queste limitazioni possono influenzare significativamente la cinetica osservata della reazione e portare a una sottostima della reale attività catalitica.

Il criterio di verifica per l'assenza di limitazioni al trasporto di massa esterno è espresso dal numero di Carberry, definito come:

$$Ca = \frac{R_{v,A}^{\text{obs}}}{k_f a_v C_{A,b}} = \frac{C_{A,b} - C_{A,S}}{C_{A,b}} < \frac{0.05}{n} \tag{1.11}$$

dove:

- $R_{v,A}^{\text{obs}}$ è la velocità di consumo della specie limitante per unità di volume catalitico [mol/m^{3}s],
- k_f è il coefficiente di trasferimento di massa esterno [m/s], stimato per particelle sferiche come $k_f \approx 2D/d_p$,
- a_v è l'area superficiale specifica del catalizzatore [m^2/m^3], calcolata come $a_v = 6/d_p$,
- $C_{A,b}$ è la concentrazione della specie A nel bulk [mol/m^3],
- $C_{A,S}$ è la concentrazione della specie A alla superficie del catalizzatore,
- n è l'ordine della reazione rispetto alla specie A.

Affinché il trasferimento di massa esterno non limiti la reazione, il valore di Ca deve essere inferiore a $0.05/n$. Questo implica che il gradiente di concentrazione attraverso il film di diffusione attorno alla particella catalitica deve essere trascurabile rispetto alla concentrazione nel bulk. Nella pratica, si considera la condizione soddisfatta se $C_{A,b} \approx C_{A,S}$, ovvero se la reazione è controllata dalla cinetica piuttosto che dal trasporto.

Per la corretta valutazione del termine $R_{v,A}^{\text{obs}}$, è essenziale sommare tutti i tassi di consumo della specie limitante in ogni reazione in cui essa partecipa come reagente:

$$R_{v,A}^{\text{obs}} = \left(\frac{\dot{n}_A^{\text{in}} - \dot{n}_A^{\text{out}}}{m_{\text{cat}}} \right) \rho_{\text{cat}} \tag{1.12}$$

1.3.3. Criterio di Mass Transfer Interno

Oltre alle limitazioni esterne, è fondamentale verificare la possibile presenza di limitazioni al trasporto di massa *interno* nella particella catalitica porosa. Tali limitazioni possono causare una distribuzione non uniforme della concentrazione dei reagenti all'interno della particella, influenzando negativamente l'effettiva velocità di reazione.

Il criterio per trascurare le limitazioni interne si basa sul calcolo dell'efficienza della particella η, definita in funzione del modulo di Thiele ϕ. Per una particella sferica e una reazione generica di ordine n, il modulo di Thiele è definito come:

$$\phi = \frac{d_p}{6}\sqrt{\frac{(n+1)}{2}\cdot\frac{R_{v,A}^{\text{obs}}}{D_A^{\text{eff}}C_{A,S}}} \tag{1.13}$$

dove:

- d_p è il diametro della particella catalitica
- $R_{v,A}^{\text{obs}}$ è la velocità osservata di consumo della specie limitante A
- D_A^{eff} è il coefficiente di diffusione effettivo della specie A nei pori del catalizzatore
- $C_{A,S}$ è la concentrazione della specie A alla superficie della particella
- n è l'ordine della reazione rispetto alla specie A

Per trascurare le limitazioni interne, l'efficienza deve risultare elevata, tipicamente:

$$\eta = \frac{1}{\phi}\left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi}\right) > 0.95 \tag{1.14}$$

Questo implica che la reazione non è limitata dalla diffusione nei pori e che il profilo di concentrazione della specie reagente è praticamente uniforme all'interno della particella. Come precedentemente affermato, in presenza di più reazioni parallele o consecutive, è necessario calcolare $R_{v,A}^{\text{obs}}$ come somma dei termini di consumo della specie limitante in tutte le reazioni in cui è coinvolta.

1.3.4. Calcolo delle diffusività molecolari

Per la determinazione delle diffusività molecolari delle specie presenti nel sistema in esame, si considera il sistema come costituito da una miscela binaria composta dalla specie che diffonde e dalla specie più abbondante tra le altre. È stata quindi applicata la correlazione

empirica di Fuller-Schettler-Giddings [2]. Questa correlazione, ampiamente validata per sistemi gassosi a bassa pressione, fornisce una stima accurata dei coefficienti di diffusione molecolare basandosi sui volumi atomici e molecolari di diffusione.

TABLE I. SPECIAL ATOMIC DIFFUSION VOLUMES[a]

Atomic and Structural Diffusion Volume Increments			
C	16.5	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	Aromatic or Hetero-cyclic rings	−20.2
(N)[b]	5.69		
Diffusion Volumes of Simple Molecules			
H_2	7.07	CO_2	26.9
D_2	6.70	N_2O	35.9
He	2.88	NH_3	14.9
N_2	17.9	H_2O	12.7
O_2	16.6	(CCl_2F_2)	114.8
Air	20.1	(SF_6)	69.7
Ne	5.59		
Ar	16.1	(Cl_2)	37.7
Kr	22.8	(Br_2)	67.2
(Xe)	37.9	(SO_2)	41.1
CO	18.9		

[a] $b = 1.75$.
[b] ( ) indicates that listed value is based on only a few data points.

Figura 1.1: Volumi Atomici di Diffusione

L'equazione di Fuller assume la forma:

$$D_{AB} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \cdot T^{1.75}}{P \cdot \left[\left(\sum_A v_i \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum_B v_i \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.15}$$

dove:

- D_{AB} rappresenta la diffusività binaria tra le specie A e B [cm^2/s]
- T è la temperatura assoluta [K]
- P è la pressione totale [atm]
- $\sum v_i$ indica la somma dei volumi atomici di diffusione per ciascuna specie [cm^3/mol]
- M_A, M_B sono le masse molecolari delle specie A e B rispettivamente [g/mol]

I volumi atomici di diffusione, parametri fondamentali per l'applicazione della correlazione, sono stati determinati utilizzando i valori tabulati disponibili in letteratura, riportati nella figura 1.1.

La metodologia di Fuller presenta il vantaggio di richiedere unicamente la conoscenza della composizione molecolare delle specie coinvolte e delle condizioni operative di temperatura e pressione, senza necessitare di parametri di interazione molecolare specifici.

I valori di diffusività così calcolati sono stati successivamente confrontati con i dati sperimentali disponibili nei manuali di riferimento per verificare la validità del metodo di calcolo applicato. Tale verifica è risultata essenziale per garantire l'accuratezza dei parametri di trasporto utilizzati nelle simulazioni del reattore, considerando che le diffusività molecolari influenzano direttamente i fenomeni di trasporto di massa all'interno del letto catalitico e, conseguentemente, l'efficacia globale del processo di reazione.

1.3.5. Gradienti di temperatura esterni

Questo criterio riguarda i gradienti termici che si sviluppano nel film fluido esterno alla particella di catalizzatore. La condizione da rispettare è:

$$\Delta T_{film} = \frac{R_{v,A}^{obs} |\Delta H_r| d_p}{6\alpha_p} < \frac{0.05 R T^2}{E_a} \tag{1.16}$$

dove:

- $R_{v,A}^{obs}$ è la velocità di reazione osservata per il componente A [mol/(m^3·s)]
- $|\Delta_r H|$ è il valore assoluto dell'entalpia di reazione [J/mol]
- d_p è il diametro della particella di catalizzatore [m]
- α_p è il coefficiente di scambio termico bulk-particella [W/(m^2·K)]
- R è la costante universale dei gas [J/(mol·K)]
- T è la temperatura assoluta [K]
- E_a è l'energia di attivazione [J/mol]

Il coefficiente di scambio termico bulk-particella è definito come:

$$\alpha_p \left[\frac{W}{m^2 K}\right] = \mathrm{Nu}\frac{\lambda_g}{d_p} \sim 2\frac{\lambda_g}{d_p} \tag{1.17}$$

dove Nu è il numero di Nusselt e λ_g è la conducibilità termica del gas [W/(m·K)]. Questo criterio garantisce che il calore generato (o assorbito) dalle reazioni sulla superficie catalitica possa essere efficacemente trasferito al fluido circostante senza creare gradienti

significativi. Un eccessivo gradiente termico nel film porterebbe a temperature superficiali diverse da quelle del bulk, alterando le velocità delle reazioni in modo non controllato.

Calcolo Conducibilità Termica e Viscosità

È necessario determinare con accuratezza i valori di viscosità dinamica e conducibilità termica delle specie gassose coinvolte nelle reazioni poiché questi parametri risultano fondamentali per il calcolo dei coefficienti di scambio termico e per la valutazione dei fenomeni di trasporto di quantità di moto all'interno del letto catalitico.

La viscosità dinamica delle singole specie è stata calcolata mediante una correlazione polinomiale di secondo grado in funzione della temperatura:

$$\mu = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \tag{1.18}$$

dove μ rappresenta la viscosità dinamica [µP], T è la temperatura assoluta [K], e A, B, C sono costanti specifiche per ciascuna specie, derivate da fitting di dati sperimentali disponibili nel Chemical Properties Handbook di Carl L. Yaws[3]. Il limite di utilizzo per l'interpolazione dei dati del metano è di soli 850 K (quindi inferiore alle temperature raggiunte nel reattore), ma si è deciso di utilizzarlo comunque per i seguenti motivi: primo, l'andamento della viscosità al variare della temperatura è molto regolare, per cui ci si aspetta che anche al di sopra della temperatura limite il polinomio interpolante fornisca ancora risultati accettabili. Secondo, confrontando le versioni precedenti della fonte si è visto che i range di interpolazione sono stati più volte estesi senza modificare i coefficienti del polinomio interpolante, di conseguenza si ritiene legittimo effettuare l'operazione descritta nel punto primo in quanto, come precedentemente detto, ci si aspetta che la curva interpolante fornisca risultati ragionevoli anche oltre i suoi limiti di interpolazione.

Analogamente, la conducibilità termica delle specie pure è stata correlata attraverso un'espressione polinomiale della stessa forma:

$$k = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \tag{1.19}$$

dove k è la conducibilità termica [W/(m·K)], T è la temperatura [K], e i coefficienti A, B, C sono specifici per ogni componente del sistema.

È importante sottolineare che la viscosità [4] è stata considerata come scarsamente dipendente dalla pressione per i casi in esame[5] [6]. Questa assunzione semplifica notevolmente

i calcoli senza introdurre errori significativi, come documentato in letteratura per gas a pressioni moderate.

La giustificazione teorica per la scarsa dipendenza dalla pressione della conducibilità termica, alle pressioni di esercizio del PFR, è stata derivata dalle considerazioni teoriche riportate nel lavoro di P. Sabacká[7]. L'autore dimostra che, per gas ideali o quasi-ideali, la conducibilità termica rimane sostanzialmente indipendente dalla pressione fino a valori dell'ordine di diverse decine di bar, condizione ampiamente soddisfatta nel sistema in esame.

Per il calcolo della conducibilità di miscela, è stato adottato il metodo di Wassiljewa-Mason-Saxena[8], che rappresenta un'estensione funzionale del metodo di Wilke utilizzato per il calcolo delle viscosità di miscela. Questo approccio sfrutta una correlazione basata sulla media pesata delle conducibilità delle specie pure, utilizzando fattori di correzione che tengono conto delle differenze nelle masse molecolari e nelle proprietà di trasporto individuali:

$$k_{mix} = \sum_{i=1}^{n} \frac{y_i k_i}{\sum_{j=1}^{n} y_j \Phi_{ij}} \tag{1.20}$$

dove y_i e y_j sono le frazioni molari delle specie i e j, k_i è la conducibilità termica della specie pura i, e Φ_{ij} sono i fattori di correzione di Wassiljewa-Mason-Saxena che incorporano gli effetti delle interazioni molecolari cross-species.

La metodologia adottata garantisce una stima accurata delle proprietà di trasporto termico della miscela gassosa [5], parametro essenziale per la valutazione dei criteri di validità del modello PFR e per il calcolo dei coefficienti di scambio termico utilizzati nelle equazioni di bilancio energetico del reattore.

1.3.6. Gradienti di temperatura intraparticellari

Il secondo criterio concerne i gradienti termici all'interno della particella catalitica porosa:

$$\Delta T_{int} = \frac{R_{v,A}^{obs} |\Delta H_r| d_p^2}{60 \lambda_p} < \frac{0.05 R T^2}{E_a} \tag{1.21}$$

dove:

- λ_p è la conducibilità termica effettiva della particella [W/(m·K)]
- Gli altri termini hanno lo stesso significato del criterio precedente

La dipendenza dal quadrato del diametro della particella (d_p^2) evidenzia come questo criterio diventi più restrittivo all'aumentare delle dimensioni del catalizzatore. All'interno della particella porosa, il calore deve essere condotto attraverso la matrice solida e i pori riempiti di fluido. Se il gradiente termico interno è eccessivo, si possono creare zone a temperatura diversa che favoriscono selettivamente alcune reazioni rispetto ad altre, compromettendo la selettività globale del processo.

1.3.7. Gradienti di temperatura radiali

Il terzo criterio si riferisce ai gradienti termici in direzione radiale all'interno del reattore:

$$\Delta T_{rad} = \frac{R_{v,A}^{obs} |\Delta_r H| (1-\varepsilon)(1-b) d_t^2}{32 \lambda_{er}} < \frac{0.05 R T^2}{E_a} \tag{1.22}$$

dove:

- ε è la porosità del letto [adimensionale]
- b è la frazione di vuoti alla parete [adimensionale]
- d_t è il diametro del tubo reattore [m]
- λ_{er} è la conducibilità termica effettiva radiale del letto [W/(m·K)]

Il termine $(1-\varepsilon)(1-b)$ rappresenta la frazione volumetrica effettiva di catalizzatore che contribuisce alla generazione di calore, mentre la dipendenza da d_t^2 indica che reattori di diametro maggiore sono più suscettibili a questo tipo di limitazione. I gradienti radiali sono particolarmente critici perché possono creare profili di concentrazione e temperatura che variano lungo il raggio, portando a distribuzioni non uniformi dei prodotti di reazione e a una perdita di controllo sulla selettività del processo.

1.4. Conclusioni

1.4.1. Risultati

Parametri Cinetici

Dati Cinetici	Steam Reforming	Water Gas Shift
K_0	12.273839 $\frac{\text{mol}\cdot\text{bar}^{0.5}}{\text{gcat}\cdot\text{h}}$	167.090723 $\frac{\text{mol}}{\text{gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{bar}}$
E_{Att}	211456.163346$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	98081.708489$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$

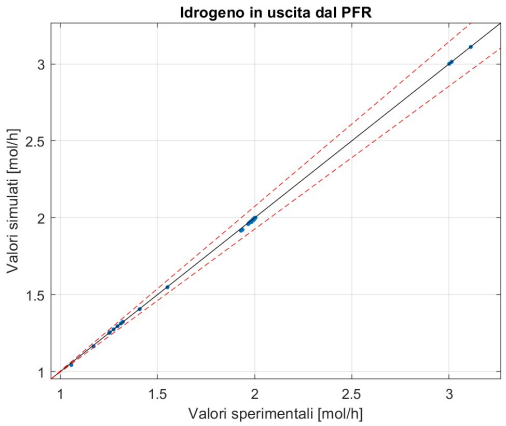
Tabella 1.2: Parametri Cinetici Stimati nel Modello

Prove Scartate Nella Verifica Criteri

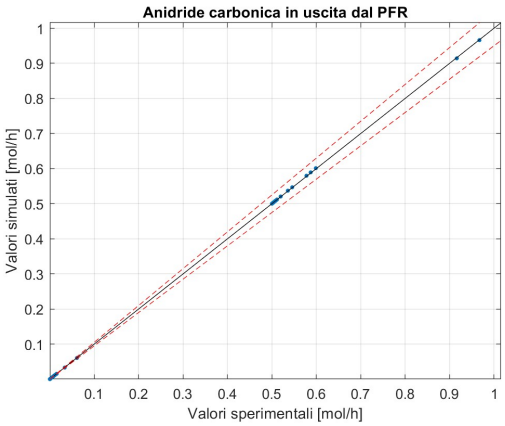
Prove	MT Est	MT Int	$\Delta Tfilm$	$\Delta Tradiale$	$\Delta Tintra$
4			SR MI	SR	
5			SR MI	SR	
8		MI	SR MI	SR	
9			SR WGS MI	SR WGS MI	
10			SR WGS MI	SR WGS MI	
14			SR MI	SR MI	
15			SR MI	SR MI	
18			SR MI	SR	
19			SR MI	SR MI	
20		SR MI	SR MI	SR MI	
23			MI		
24			SR MI	SR MI	
25			SR MI	SR MI	
28			SR MI	SR	
29			SR MI	SR MI	
30		SR MI	SR MI	SR MI	
34			MI	SR	
35			SR MI	SR MI	
40		MI	SR MI	SR	
45			SR MI	SR	
49		MI			
50		SR	SR MI	SR	
54			MI		
55		SR WGS MI	SR WGS MI	SR	
59			MI		
60		WGS MI	WGS MI		
65		MI	SR MI	SR	
70		MI	SR MI	SR	

Tabella 1.3: Sono riportate le prove scartate, i criteri violati e le reazioni coinvolte: *Steam Reforming (SR), Water Gas Shift (WGS) e Metanazione Inversa (MI)*

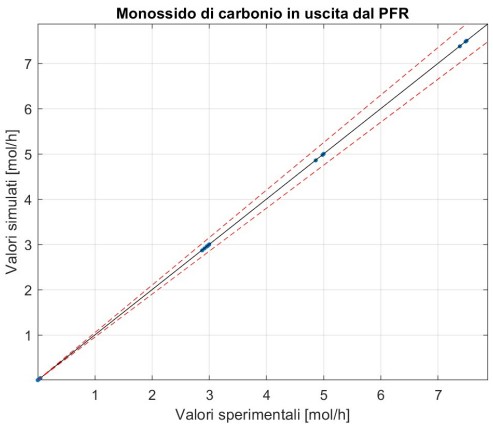
1.4.2. Grafici



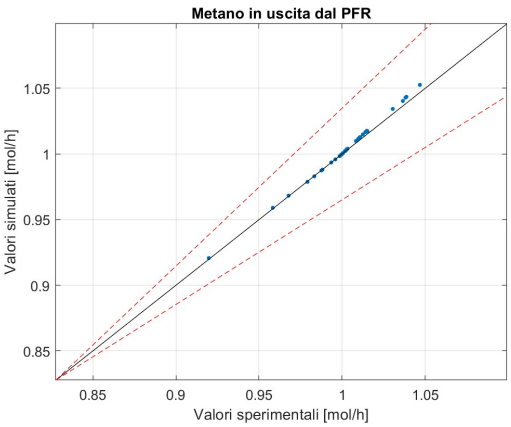
(a) H_2 in uscita dal PFR



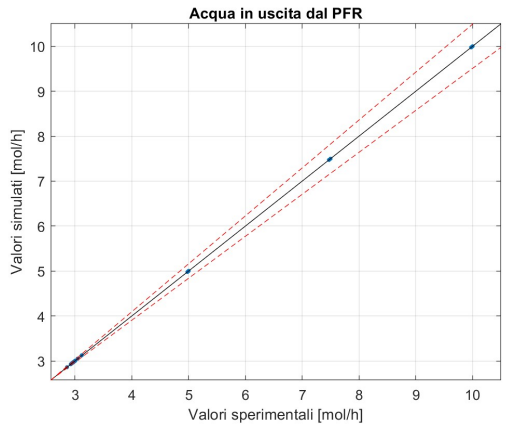
(b) CO_2 in uscita dal PFR



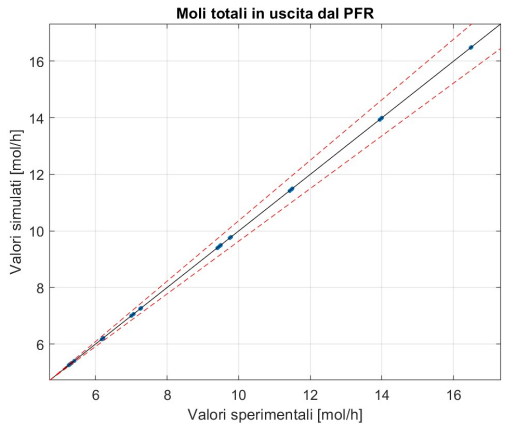
(c) CO in uscita dal PFR



(d) CH_4 in uscita dal PFR

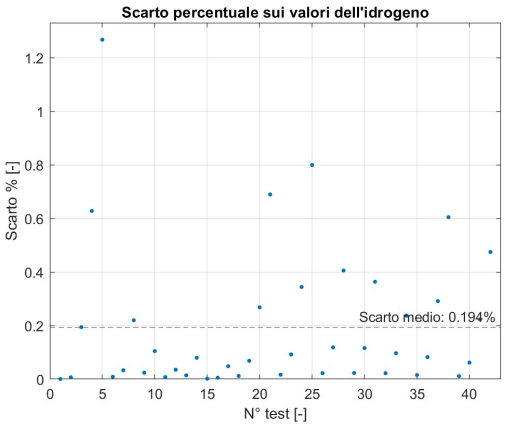


(e) H_2O in uscita dal PFR

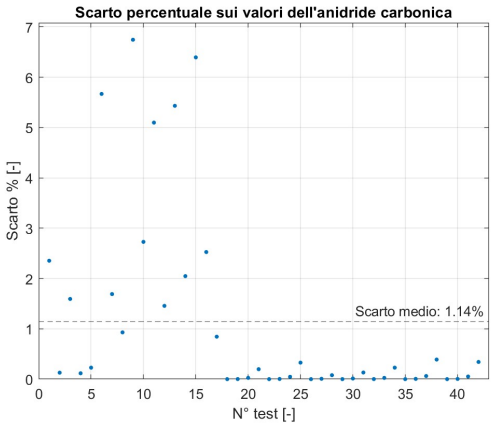


(f) Moli Totali in uscita dal PFR

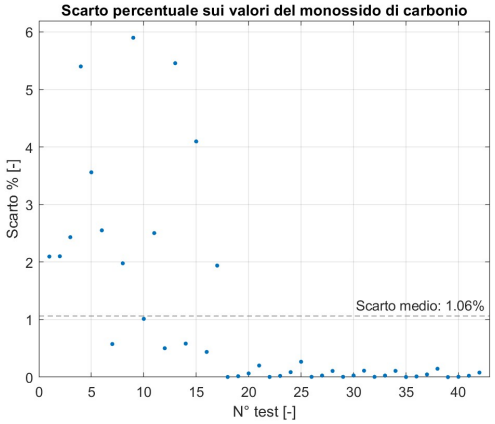
Figura 1.2: Confronto dell'aderenza del modello ai dati sperimentali. Le linee tratteggiate delimitano un range di valori simulati con uno scarto compreso fra +/- 5% dei valori sperimentali.



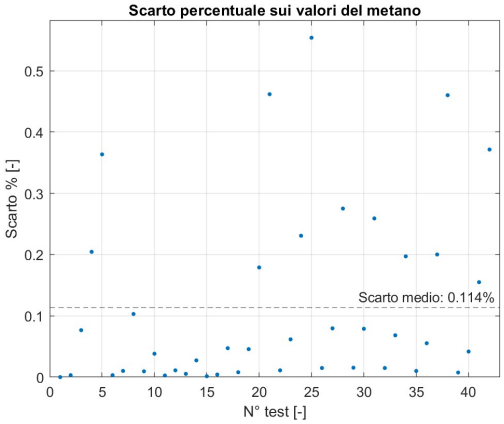
(a) Scarto percentuale sui valori di H_2



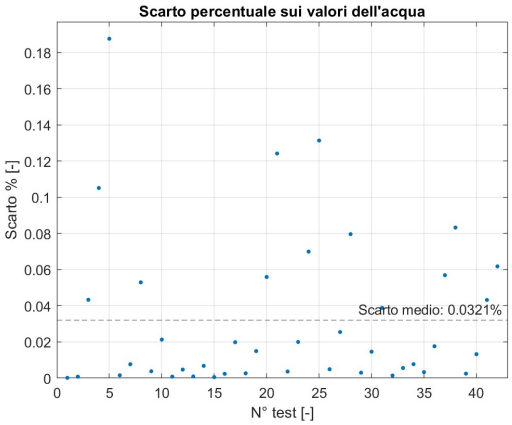
(b) Scarto percentuale sui valori di CO_2



(c) Scarto percentuale sui valori di CO



(d) Scarto percentuale sui valori di CH_4



(e) Scarto percentuale sui valori di H_2O

Figura 1.3: I grafici a dispersione forniscono la differenza tra il valore simulato del modello e quello sperimentale. Alcuni scarti percentuali possono sembrare discreri, ma sono calcolati su valori il cui ordine di grandezza è basso e quindi lo scarto assoluto risulta numericamente molto piccolo.

1.4.3. Conclusioni sull'affidabilità del modello e validità delle prove

Il modello simulato si è dimostrato in grado di descrivere in modo soddisfacente il comportamento del reattore PFR, mostrando una buona coerenza con i dati sperimentali disponibili. In particolare, l'accordo tra simulazione e risultati sperimentali è da considerarsi complessivamente positivo, con scarti percentuali contenuti.

Si osserva che gli scostamenti percentuali più elevati si verificano in corrispondenza delle basse concentrazioni di CO e CO_2. Tale comportamento è atteso, in quanto a valori di concentrazione ridotti anche piccole deviazioni assolute possono tradursi in errori percentuali più rilevanti. Tuttavia, tali scarti restano contenuti entro il 10%, e non compromettono la validità complessiva del modello.

Per quanto riguarda l'analisi dei criteri diffusivi e termici, sono state identificate 28 condizioni sperimentali non valide ai fini dell'analisi cinetica, a causa della violazione dei criteri di trasporto di massa (sia esterno che interno) o di eventuali limitazioni di natura termica, come riportato in tabella 1.3. Tali condizioni sono quindi escluse dalla stima affidabile dei parametri cinetici, in quanto non rappresentative del regime chimico.

2 | Progettazione preliminare di un impianto per la produzione di idrogeno

2.1. Introduzione

Il presente capitolo illustra la progettazione preliminare di un impianto di piccola scala per la produzione di idrogeno mediante steam reforming di gas naturale. L'attività di progettazione si prefigge di soddisfare una richiesta di produzione di $710\,\mathrm{kmol\,h^{-1}}$ di H_2 all'uscita della sezione di reforming, ponendo come obiettivo primario la minimizzazione dell'impronta carbonica del processo, espressa in $\mathrm{kg_{CO_2}/kg_{H_2}}$.

2.1.1. Linee Guida e Vincoli Progettuali

Di seguito si riassumono le linee guida e i vincoli progettuali adottati:

- **Feed**: gas naturale a 30 bar e temperatura ambiente, di composizione:

Componente	**Frazione Molare (%)**
Metano (CH_4)	92.0
Etano (C_2H_6)	4.0
Propano (C_3H_8)	2.5
Anidride Carbonica (CO_2)	1.5

Tabella 2.1: Composizione del feed di gas naturale.

- **Target di processo**:
  - $710\,\mathrm{kmol\,h^{-1}}$ di H_2 (a valle del reformer).
  - Minimizzazione dell'impronta carbonica.

- **Variabili operative esplorate**:
  - Rapporto H_2O/NG all'ingresso del prereformer: 2 - 5;
  - Rapporto di recupero PSA (H_2 prodotta / H_2 alimentata): 80 - 90 %;
  - Eccesso d'ossigeno in combustione: 15 - 70 %.
- **Vincoli termici e ambientali**:
  - Temperatura adiabatica di fiamma massima: 1900 K;
  - $\Delta T_{\min}$ nelle pinch analysis: 10 °C (generale) e 100 °C nella sezione di reforming;
  - Perdite di calore in fornace:
$$Q_{\text{loss}} = Q_{\text{reforming}} \cdot \left(\frac{T_{\text{fiamma}}}{1000} \right) \cdot 0.05 \tag{2.1}$$
  - Carbon credit dal calore in eccesso:
$$C_{credit} = \frac{Q}{890\,000} \times 0.5 \text{ mol } CO_2 \tag{2.2}$$
- **Assunzioni principali**:
  - Combustione completa dei PSA off-gas e del metano ausiliario.
  - Acqua unica specie condensabile.
  - Prodotti di combustione e syngas trattati in equicorrente per il pinch analysis.

2.2. Singole apparecchiature

2.2.1. Prereformer e Reformer

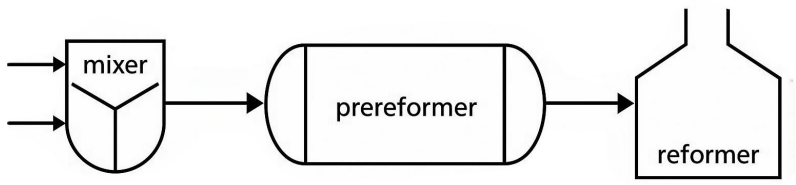
Lungo la linea di processo principale, le prime apparecchiature che si incontrano sono prereformer e reformer.

Il prereformer è un reattore adiabatico che converte a metano gli idrocarburi superiori. In questo modo si abbassa la quantità di nerofumo prodotta al reformer, permettendo di contenere gli effetti legati al coking (ricoprimento reversibile della superficie catalitica da parte di particelle carboniose). Inoltre, essendo il processo esotermico, si sfrutta il calore da esso generato per preriscaldare il flusso di alimentazione al reformer, diminuendo l'apporto termico richiesto e di conseguenza la quantità di combustibile necessario.

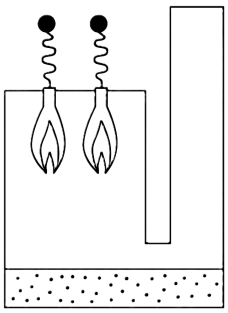
Il reformer è un reattore multitubolare riscaldato da una serie di bruciatori alimentati a gas naturale misto agli off-gas provenienti dalla PSA. L'apporto esterno di calore si rende necessario per garantire l'avanzamento della reazione endotermica di steam reforming:

Steam Reforming (SR)

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = +206\ kJ/mol \tag{2.3}$$



(a) Prereformer e reformer



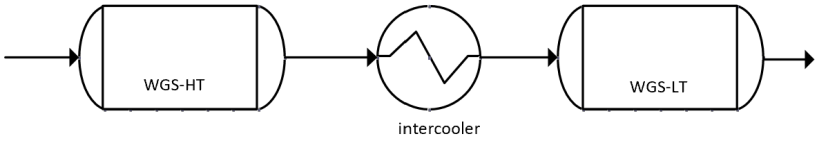
(b) Bruciatore

2.2.2. Water-Gas Shift

Essendo l'obiettivo dell'impianto la produzione di idrogeno, a valle del reattore di steam reforming si posiziona una sezione di water-gas shift in cui il monossido di carbonio reagisce con vapore acqueo a dare anidride carbonica e idrogeno molecolare. La reazione viene condotta in due stadi adiabatici (HT, *high temperature* e LT, *low temperature*) intervallati da un'interrefrigerazione. Vengono quindi utilizzati in serie due differenti sistemi catalitici ottimizzati per gli specifici range di temperatura ai quali si trovano a operare. Il campo di temperatura del primo catalizzatore è limitato inferiormente dalla scarsa attività catalitica e superiormente dalla sinterizzazione dello stesso. Questo catalizzatore è meno attivo rispetto a quello usato per le basse temperature, ma è più stabile e soprattutto meno sensibile all'avvelenamento. Il secondo catalizzatore, invece, è decisamente più attivo a basse temperature, ma è limitato superiormente dalla spiccata tendenza a sinterizzare propria dei cristalliti di rame. Essendo inoltre maggiormente sensibile all'avvelenamento, risulta ottimale un suo impiego in coda al primo stadio di reazione. Per lo stesso motivo, il carico di catalizzatore nel secondo reattore è molto maggiore del necessario (+ 70%) per compensare la disattivazione e consentire la marcia per più anni: la zona di reazione si sposta quindi progressivamente verso il fondo del letto catalitico.

Water-Gas Shift (WGS)

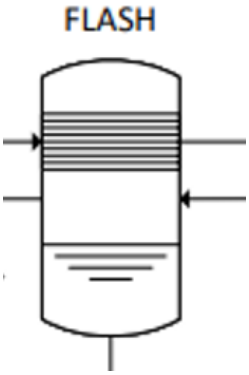
$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -41\ kJ/mol \tag{2.4}$$



(c) Sezione di water-gas shift

2.2.3. Flash

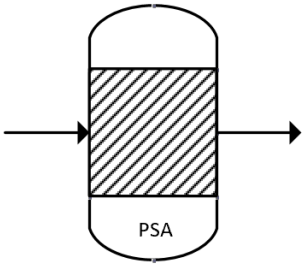
Essendo la reazione di water-gas shift esotermica, a valle del reattore WGS-LT è posizionato un flash/condensatore atto al recupero di calore e alla sottrazione di condensato, composto per la maggioranza da acqua.



(d) Flash

2.2.4. Pressure Swing Adsorption

L'operazione unitaria di Pressure Swing Adsorption (PSA) consente la separazione dell'idrogeno dal resto della miscela attraverso l'adsorbimento selettivo dei composti indesiderati su carbone attivo.



(e) Pressure Swing Adsorption

2.3. Anteprima del processo

Il flusso di processo analizzato si articola nelle seguenti sezioni principali, come descritto dalle specifiche di progetto:

2.3.1. Linea di Processo Principale

Alimentazione e Pre-trattamento Una corrente di gas naturale, la cui composizione è specificata nella tabella 2.1, viene alimentata a 30 bar e temperatura ambiente. Successivamente, viene riscaldata fino a 623 K prima di entrare in un'unità di desolforazione (non considerata in questa analisi).

Reforming Il gas naturale pre-trattato è miscelato con vapore surriscaldato (773 K, 30 bar). La miscela ottenuta alimenta in sequenza un pre-reformer adiabatico, con una pressione di uscita di 28 bar, e un reattore di steam reforming, dal quale i prodotti escono a 1123 K e 26.5 bar.

Water-Gas Shift (WGS) I prodotti del reforming vengono raffreddati e inviati a due stadi di reazione WGS adiabatici. Il primo stadio opera ad alta temperatura (WGS-HT) con una temperatura di ingresso di 703 K, mentre il secondo opera a bassa temperatura (WGS-LT) con ingresso a 493 K.

Separazione e Purificazione Le correnti in uscita dalla sezione di WGS vengono raffreddate per il recupero di calore e successivamente inviate a un'unità di flash, operante

a 25.5 bar. La temperatura del flash è regolata per ridurre la frazione molare di acqua nella fase gassosa all'1%. I gas così trattati sono infine inviati a un'unità di PSA ideale, che opera alle stesse condizioni di temperatura del flash e permette di ottenere idrogeno puro con un'efficienza di recupero definita.

2.3.2. Sistema di Combustione

Per fornire l'energia termica richiesta dal processo, in particolare alla sezione di reforming endotermica, viene utilizzato un sistema di combustione. Gli off-gas provenienti dalla PSA sono bruciati insieme a una corrente aggiuntiva di metano e aria pre-riscaldata. I fumi di combustione possono essere raffreddati fino a una temperatura minima di 390 K per massimizzare il recupero di calore.

2.4. Schema di impianto

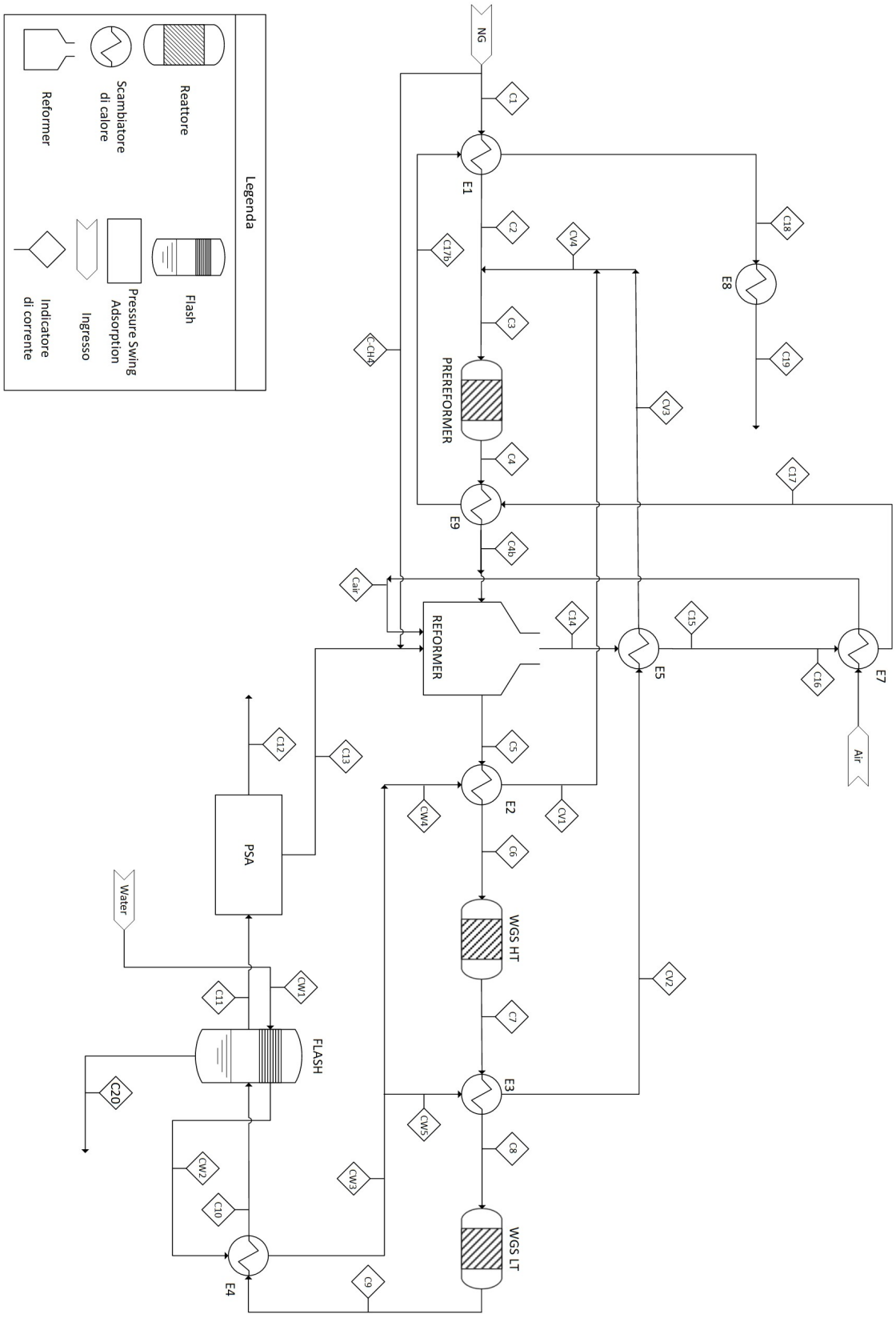


Figura 2.1: Process Flow Diagram (PFD) dell'impianto.

2.5. Design del network degli scambiatori

La rete degli scambiatori di calore è stata progettata con l'obiettivo di massimizzare il recupero energetico interno al processo, minimizzando così la dipendenza dalle utilities esterne e migliorando l'efficienza complessiva, rispettando le condizioni limite di pinch.

2.5.1. Linea del vapore

Nel processo considerato, l'acqua di processo viene inizialmente preriscaldata al fine di rimuovere una parte del calore dalla corrente proveniente dall'unità di flash. Il calore residuo viene successivamente allontanato mediante l'impiego di acqua di raffreddamento (cooling water), la cui presenza non è esplicitamente riportata nel Process Flow Diagram (PFD) per motivi di semplicità grafica.

Successivamente, l'acqua preriscaldata viene inviata allo scambiatore **E4**, dove subisce un ulteriore incremento di temperatura senza però raggiungere le condizioni di ebollizione. Questo accorgimento è necessario per evitare la formazione di una corrente bifasica, che comporterebbe complicazioni nel trasporto della stessa e nel controllo del processo.

L'acqua preriscaldata viene quindi suddivisa e inviata agli scambiatori **E2** ed **E3**.

- Nello scambiatore **E2** si ha la generazione di vapore surriscaldato alla temperatura di 773 K, destinato a essere impiegato come fluido di alimentazione.
- Nello scambiatore **E3**, parallelamente, si produce vapore saturo, evitando condizioni di pinch termico con la corrente calda. Questo vapore saturo viene surriscaldato alla stessa temperatura di 773 K nello scambiatore **E5**, per poi essere anch'esso utilizzato in alimentazione.

Una porzione del calore contenuto nella corrente C7, non impiegata per l'evaporazione dell'acqua di processo, viene valorizzata attraverso la generazione di carbon credit, sebbene tale unità non sia rappresentata nel PFD.

2.5.2. Linea dei Fumi

I gas combusti (fumi) vengono utilizzati in sequenza secondo un ordine ben definito:

- Nello scambiatore **E5** per surriscaldare il vapore.
- Nello scambiatore **E7** per preriscaldare l'aria destinata al bruciatore.

- Nello scambiatore **E1** per il preriscaldamento della corrente alimentante il prereformer.
- Nello scambiatore **E8** per recuperare il calore residuo, anch'esso destinato alla generazione di carbon credit.

Si prevede inoltre l'inserimento di uno scambiatore aggiuntivo (**E9**), finalizzato al recupero di calore dai fumi per preriscaldare la corrente C4. Questo intervento ha lo scopo di aumentare la temperatura di ingresso al reformer, rendendo il processo più efficiente, in quanto, come verrà discusso nei capitoli successivi, il funzionamento del reformer non sarà controllato da un regime termodinamico, bensì da fenomeni di natura cinetica.

2.6. Approccio utilizzato e considerazioni operative

Viene di seguito descritta la metodologia adottata per la modellazione termodinamica e l'ottimizzazione del processo. L'obiettivo è minimizzare il *Carbon Footprint* (CF) del sistema, identificando le condizioni operative ottimali e rispettando i vincoli operativi menzionati in precedenza.

2.6.1. Modelli Termodinamici e di Equilibrio

La simulazione del processo si avvale di modelli termodinamici consolidati per descrivere accuratamente il comportamento dei diversi componenti.

Reattori (Pre-reformer, Reformer, WGS). La composizione delle correnti in uscita dalle diverse sezioni di reazione è stata determinata assumendo il raggiungimento dell'equilibrio chimico. In particolare, nello stadio di Water Gas Shift (WGS) è stata considerata esclusivamente la relativa reazione di equilibrio.

Per ciascun reattore, l'equilibrio è stato calcolato determinando la costante di equilibrio in funzione delle grandezze termodinamiche e confrontandola con la produttoria delle pressioni parziali dei componenti. La risoluzione è stata condotta tramite azzeramento numerico, applicando il metodo dei gradi di avanzamento.

Si assume inoltre che, nel pre-reformer, tutti gli idrocarburi superiori eventualmente presenti nel gas naturale pirolizzino completamente a metano.

Proprietà Termodinamiche. Le proprietà termodinamiche delle specie chimiche coinvolte (entalpia, entropia, energia libera di Gibbs e capacità termica) sono state stimate con elevata precisione utilizzando i **polinomi NASA**[1].

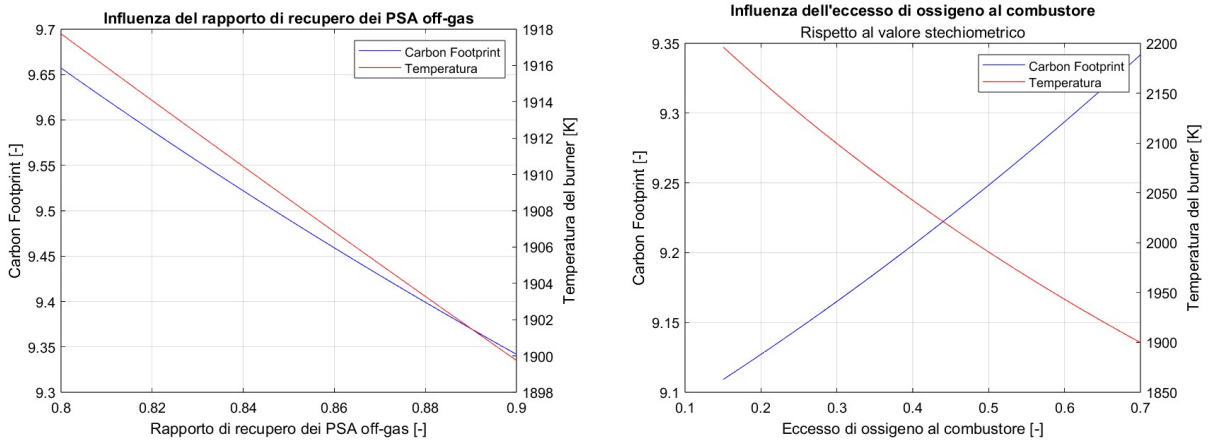
Equilibrio Liquido-Vapore. Per il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore nel separatore *flash*, si è impiegato un modello combinato basato sulla **legge di Raoult** e sulla **legge di Dalton**. La tensione di vapore dell'acqua è stata determinata tramite l'equazione di Antoine.

Combustore. La temperatura di fiamma è stata calcolata come **temperatura adiabatica di fiamma**, ipotizzando una conversione completa nel combustore mettendo a sistema il bilancio materiale con quello energetico per ricavare la temperatura, adottando così un approccio conservativo. Inoltre si considera la corrente ausiliaria C-CH4 di gas naturale in alimentazione al combustore composta esclusivamente da metano.

2.6.2. Parametri del Modello e Strategia di Ottimizzazione

Il modello di processo si basa sull'analisi di quattro parametri operativi chiave, considerati come variabili decisionali libere:

- Temperatura dell'aria in ingresso al combustore
- Rapporto Steam to Carbon in ingresso al reattore (H_2O/NG)
- Rapporto di recupero dell'idrogeno nell'unità PSA (*Pressure Swing Adsorption*)
- Eccesso d'aria al combustore



(a) Influenza del rapporto di recupero dei PSA off-gas (b) Influenza dell'eccesso di ossigeno al combustore.

Figura 2.2: Andamento del Carbon Footprint e della Temperatura al variare dei parametri operativi.

Un'analisi preliminare ha evidenziato che, all'interno dei rispettivi range di operabilità, il rapporto di recupero della PSA esercita un'influenza monotona decrescente sia

sull'indicatore di Carbon Footprint che sulla temperatura, come mostrato in figura 2.2a.

Al contrario, un aumento dell'eccesso di ossigeno al bruciatore presenta un leggero aumento del Carbon Footprint, ma una forte riduzione della temperatura, come si evince dalla figura 2.2b. Considerando che l'effetto sul Carbon Footprint risulta marginale, mentre quello sulla temperatura è significativo, risulta più vantaggioso operare con un elevato eccesso di ossigeno, così da ridurre la temperatura e consentirne un eventuale incremento attraverso la regolazione di altri parametri che esercitano un impatto più marcato sul Carbon Footprint.

Per massimizzare il beneficio ambientale e semplificare il problema di ottimizzazione, tali parametri sono stati fissati ai loro valori massimi tecnicamente ammissibili, ovvero:

- **Rapporto di recupero PSA: 90%**
- **Eccesso di O_2 al combustore: 70%**

L'ottimizzazione si è quindi concentrata sulle due variabili più influenti: la **temperatura dell'aria** e il **rapporto steam to carbon (H_2O/NG)**.

Per la fase di calcolo e ottimizzazione, si è adottata una base di calcolo con portata molare unitaria in ingresso. I risultati ottenuti sono pertanto scalabili proporzionalmente per soddisfare la produttività richiesta all'impianto.

2.6.3. Calcolo del Carbon Footprint e del Carbon Credit

Il calcolo del *Carbon Footprint* netto include il conteggio delle emissioni dirette e dei crediti derivanti dal recupero energetico.

I crediti di carbonio (*Carbon Credits*), derivanti dal calore di processo in eccesso ad alta temperatura, sono stati quantificati utilizzando la correlazione 2.2. Tali crediti sono stati sottratti dalle emissioni totali di CO_2 prodotte.

Il calore a bassa temperatura proveniente dal separatore di *flash* non è stato considerato ai fini del calcolo dei crediti, poiché il suo livello termico non ne consente una successiva valorizzazione energetica.

2.7. Risultati dell'Ottimizzazione

L'ottimizzazione è stata condotta tramite un algoritmo di minimizzazione numerica volto a identificare il punto di minimo del *Carbon Footprint* nel dominio definito dalle variabili T_{air} e H_2O/NG. L'analisi ha escluso i regimi operativi che avrebbero condotto a una temperatura di fiamma superiore ai limiti strutturali del reformer ("zona bianca" nella figura 2.3).

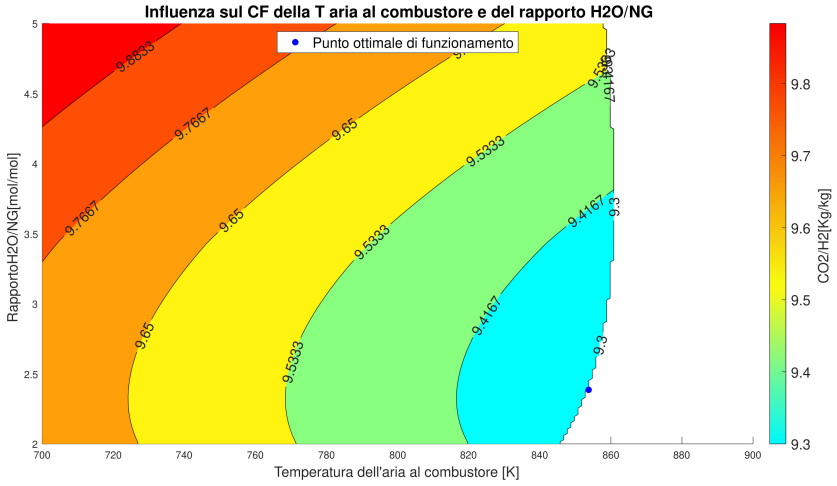


Figura 2.3: Punto ottimale di funzionamento, ottenuto minimizzando il carbon footprint e rispettando tutti i vincoli operativi.

L'algoritmo ha identificato le seguenti condizioni operative ottimali:

- Rapporto H_2O/NG: 2.386 mol/mol
- Temperatura aria T_{air}: 853.73 K

La temperatura di fiamma ottenuta in tali condizioni operative ha un valore di 1900 K, coincidente con il limite massimo di resistenza termica del reformer.

A questo punto di ottimo, la potenza termica recuperabile e valorizzabile come crediti di carbonio ammonta a 9999.055 kW, che equivalgono a un risparmio di emissioni di 5.62 mol/s di CO_2.

L'ottimizzazione porta a un valore finale di *Carbon Footprint* pari a: $\text{CF}_{\text{ottimo}} = 9.33\,\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Tale valore si riferisce alla massa di CO_2 emessa per unità di massa di idrogeno puro prodotto a valle dell'unità PSA.

2.8. Parametri Operativi e Risultati Ottenuti

Di seguito è riportata la tabella riassuntiva contenente composizione, temperatura e pressione di ognuna delle correnti presenti nel processo analizzato.

	CH4 [kmol/h]	C2H6 [kmol/h]	C3H8 [kmol/h]	CO2 [kmol/h]	CO [kmol/h]	O2 [kmol/h]	N2 [kmol/h]	H2 [kmol/h]	H2OL [kmol/h]	H2OV [kmol/h]	T [K]	P [bar]
C1	266.8106	11.6005	7.2503	4.3502	0	0	0	0	0	0	298.00	30
C2	266.8106	11.6005	7.2503	4.3502	0	0	0	0	0	0	623.00	30
C3	266.8106	11.6005	7.2503	4.3502	0	0	0	0	0	691.8965	713.17	30
C4	292.9082	0	0	23.0594	0.1449	0	0	49.1706	0	654.3331	675.10	28
C5	90.4492	0	0	76.5121	149.1511	0	0	710.0000	0	398.4214	1123.00	26.5
C6	90.4492	0	0	76.5121	149.1511	0	0	710.0000	0	398.4214	703.00	26.5
C7	90.4492	0	0	156.0848	69.5785	0	0	789.5728	0	318.8488	762.19	26.5
C8	90.4492	0	0	156.0848	69.5785	0	0	789.5728	0	318.8488	493.00	26.5
C9	90.4492	0	0	215.0047	10.6586	0	0	848.4927	0	259.9289	541.58	26.5
C10	90.4492	0	0	215.0047	10.6586	0	0	848.4927	0	259.9289	441.94	26.5
C11	90.4492	0	0	215.0047	10.6586	0	0	848.4927	0	2.5993	332.01	25.5
C12	0	0	0	0	0	0	0	763.6435	0	0	332.01	25.5
C13	90.4492	0	0	215.0047	10.6586	0	0	84.8493	0	2.5993	332.01	25.5
C14	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	1224.00	1
C15	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	1200.37	1
C16	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	1200.37	1
C17	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	803.88	1
C18	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	756.64	1
C19	0	0	0	344.1957	0	199.3731	1821.4837	0	0	324.5134	390.00	1
C20	0	0	0	0	0	0	0	0	257.3296	0	332.01	25.5
Cair	0	0	0	0	0	484.1919	1821.4837	0	0	0	853.73	1
C-CH4	28.0832	0	0	0	0	0	0	0	0	0	298.00	30
CW1	0	0	0	0	0	0	0	0	691.8965	0	300.00	30
CW2	0	0	0	0	0	0	0	0	691.8965	0	358.06	30
CW3	0	0	0	0	0	0	0	0	691.8965	0	447.78	30
CW4	0	0	0	0	0	0	0	0	444.8762	0	447.78	30
CW5	0	0	0	0	0	0	0	0	247.0203	0	447.78	30
CVap1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	444.8762	773.00	30
CVap2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	247.0203	507.00	30
CVap3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	247.0203	773.00	30
CVap4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	691.8965	773.00	30

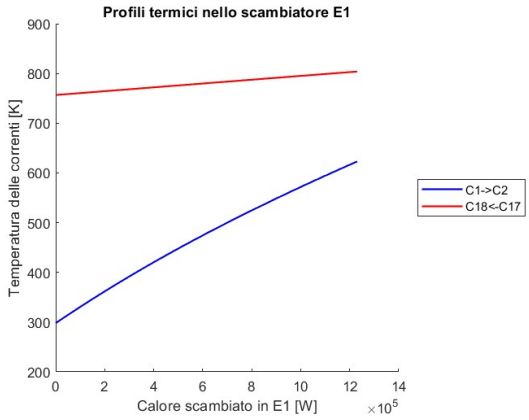
RR PSA [$H2/H2_{in}$]	Eccesso O2 al Burner	Temperatura Aria al Burner [K]	Steam to Carbon [H2O/C]	Carbon Footprint [CO2/H2]	Carbon Credit [KW]	Carbon Credit CO2 [kmol/h]
90%	70%	853.73	2.3858	9.3334	9999.0546	20.2228

Figura 2.4: Composizione, temperatura e pressione delle correnti riferite allo schema d'impianto in figura 2.1. Sono riportati i valori dei parametri liberi ottimizzati, del carbon footprint e del carbon credit.

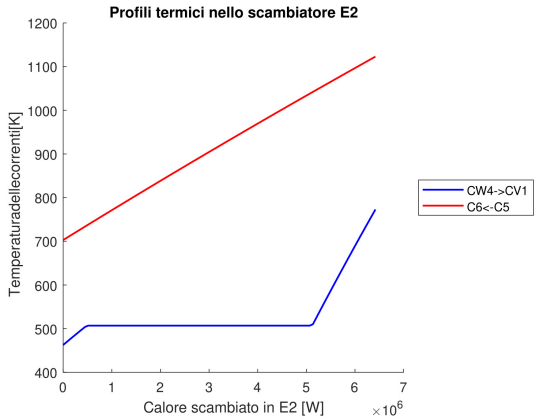
La corrente di processo uscente dal reformer, ovvero C5, permette di raggiungere la produttività di H_2 richiesta di 710 $kmol/h$. Sono allo stesso modo rispettate tutte le specifiche di progetto sulle temperature, grazie all'attento design del network di scambiatori di calore.

2.9. Diagrammi T-Q per l'analisi di pinch

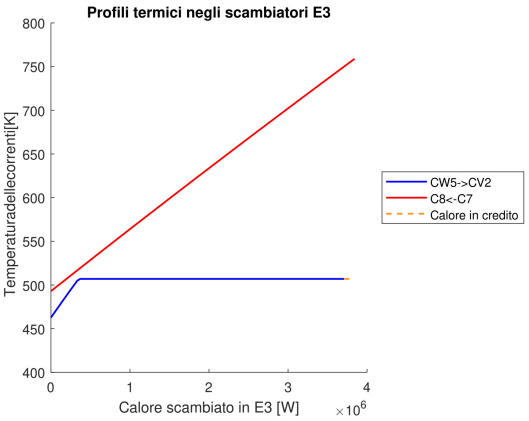
I diagrammi ottenuti sono riportati nelle figure 2.5 e 2.6.



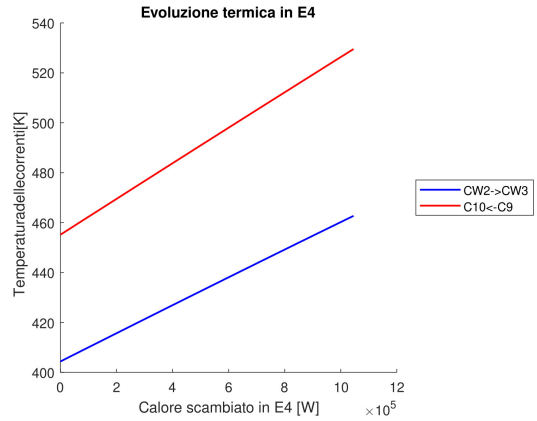
(a) Scambiatore E1.



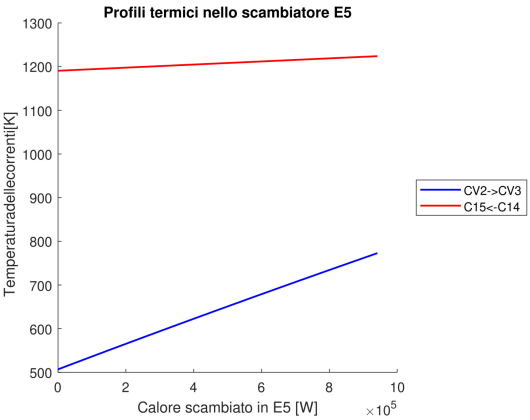
(b) Scambiatore E2.



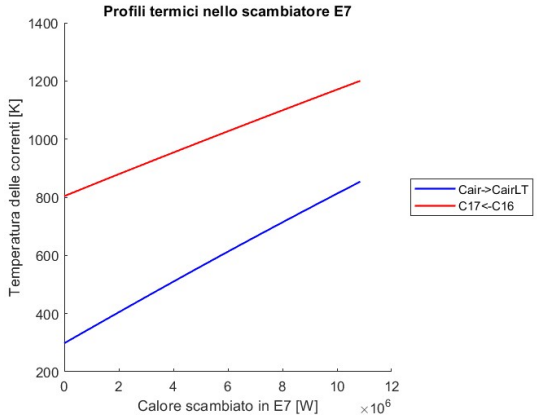
(c) Scambiatore E3.



(d) Scambiatore E4.



(e) Scambiatore E5.



(f) Scambiatore E7.

Figura 2.5: Grafici T-Q della rete di scambiatori.

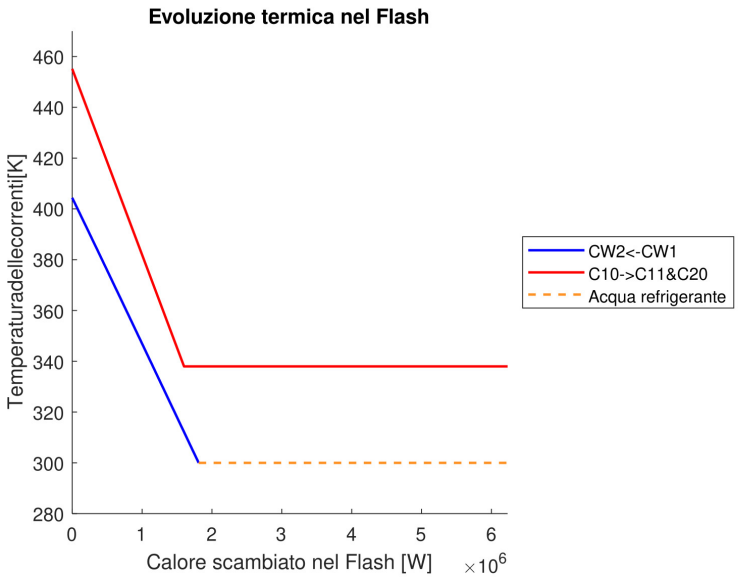


Figura 2.6: Grafico T-Q nel separatore flash.

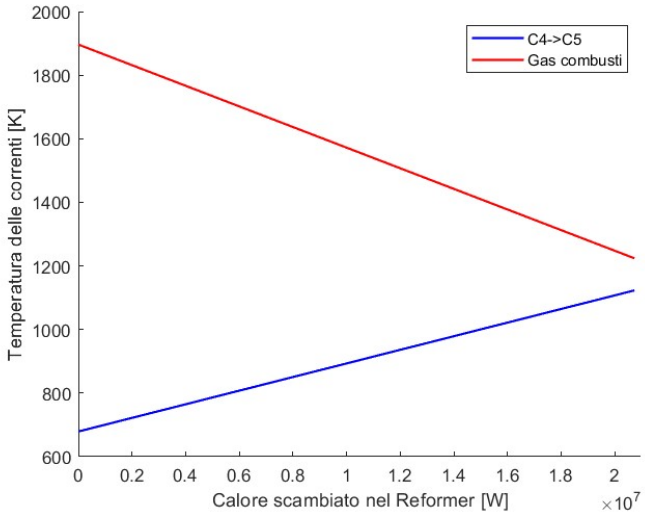


Figura 2.7: Grafico T-Q nello steam reformer.

L'analisi di pinch è fondamentale per assicurare un corretto funzionamento dell'impianto. Se ben effettuata, essa garantisce aree di scambio, e dunque costi, di dimensioni ragionevolmente contenute. Il ΔT di pinch è definito come la minima differenza di temperatura fra le due correnti lungo lo scambiatore. Mantenere un valore minimo di questa grandezza è ottimale dal punto di vista energetico, dal momento che permette un'efficiente cessione di calore dalla corrente calda a quella fredda. Tuttavia, tanto più le temperature dei due flussi si avvicinano, tanto più saranno elevate le dimensioni richieste delle apparecchiatu-

re. Nell'impianto dimensionato si mantiene dunque un $\Delta T_{pinch} \geq 10°C$, al fine di trovare un punto di accordo tra i due obiettivi contrastanti.

Come si evince osservando i grafici soprastanti, la condizione di pinch si verifica quasi sempre in uscita allo scambiatore. La causa va ricercata nella disposizione in controcorrente dei flussi all'interno delle singole apparecchiature. Fanno eccezione E3, in figura 2.5(c), ed il flash, nel diagramma 2.6. In queste situazioni le condizioni di pinch sono dettate dalla temperatura di ebollizione dell'acqua, la quale crea una differenza di temperatura minima all'interno dell'unità. Nel flash inoltre, al fine di rispettare il vincolo sul ΔT di pinch, si è sfruttata una funzione per ripartire efficientemente lo scambio termico fra la corrente d'acqua di processo e quella di acqua refrigerante. È così possibile porsi in condizioni limite in E3, al fine di recuperare il massimo calore estraibile.

Nella sezione di reforming risulta verificata la condizione di ΔT di pinch pari a 100 K. Si opta infatti per un salto termico minimo di 110 K all'uscita dalla fornace. In questa sezione, mostrata in figura 2.7, è necessaria una differenza termica superiore vista la disposizione dei flussi in equicorrente. A parità di dimensioni, infatti, questa configurazione risulta meno efficiente, rendendo necessario l'utilizzo di prodotti di combustione nettamente più caldi dei gas di processo. In conclusione, è importante sottolineare che per la rappresentazione dei profili nel reformer si è assunta capacità termica delle correnti costante.

3 | Progetto della Sezione Catalitica della Fornace di Steam Reforming

In questo capitolo si procederà al design della sezione catalitica di un reattore di Steam Reforming. L'obiettivo principale è dimensionare opportunamente il numero e le caratteristiche dei tubi all'interno della fornace, la configurazione del catalizzatore e la scelta di un'unità di reazione adeguata. Contemporaneamente, vengono valutate le prestazioni del sistema in termini di conversione del metano, produttività di idrogeno, perdite di carico e temperature operative, nel rispetto dei vincoli imposti.

Verranno inoltre considerati gli effetti di una possibile disattivazione del catalizzatore nel tempo, con l'obiettivo di proporre una configurazione robusta e sostenibile dal punto di vista tecnico ed economico.

3.1. Introduzione

Il reformer, oggetto di studio, viene alimentato mediante una miscela di gas naturale e vapore d'acqua, preventivamente miscelati. Prima di essere introdotta nel letto catalitico, tale corrente viene preriscaldata sfruttando il calore sensibile sia della corrente gassosa in uscita dal reattore sia dei fumi caldi generati dalla fornace, al fine di massimizzare l'efficienza energetica complessiva del sistema.

I tubi del reformer sono riempiti con un catalizzatore a base di nichel, disponibile in due differenti configurazioni geometriche. Per ciascuna di esse, il fornitore ha messo a disposizione specifiche correlazioni empiriche per il calcolo delle perdite di carico e dei coefficienti di scambio termico, parametri fondamentali per l'analisi termo-fluidodinamica del sistema. Studi di laboratorio, condotti su campioni di catalizzatore in forma polverulenta, hanno permesso di caratterizzare la cinetica delle reazioni coinvolte, i cui parametri cinetici sono stati determinati nel capitolo 1.

Ai fini dell'analisi, si assume trascurabile la resistenza dovuta alla parete del tubo nello scambio termico tra fornace e reattore.

3.1.1. Obiettivi di performance

Per il corretto dimensionamento del reattore, è necessario soddisfare una serie di requisiti operativi e vincoli strutturali:

- La produzione di idrogeno deve essere di almeno 710 $\mathrm{kmol\,h^{-1}}$;.
- La conversione di metano deve essere almeno 70 %.
- La temperatura di uscita dei gas deve essere attorno a 1123 K.
- La corrente di processo uscente dal reformer deve trovarsi a 26.5 bar e le perdite di carico massime ammissibili sono 1.5 bar.
- La temperatura di pelle esterna del tubo non può superare i 1195 K per motivi strutturali di resistenza del materiale.
- Si vogliono mantenere le condizione operative con una disattivazione del catalizzatore del 40% dopo 5 anni.

3.1.2. Configurazioni disponibili dei tubi

Sono disponibili tubi reattori in tre diverse dimensioni. La scelta del diametro influenzerà le perdite di carico, il trasferimento di calore e il numero totale di tubi necessari.

- **Materiale:** La conducibilità termica del materiale dei tubi è $k_t = 29.8$ W $\mathrm{m^{-1}K^{-1}}$.
- **Dimensioni:** Le opzioni disponibili per il diametro interno e lo spessore della parete sono:
  - Diametro interno: **3 pollici** (7.62 cm), Spessore: **1.2 cm**.
  - Diametro interno: **4 pollici** (10.16 cm), Spessore: **1.5 cm**.
  - Diametro interno: **5 pollici** (12.70 cm), Spessore: **1.8 cm**.

  Nella trattazione, queste tipologie vengono definite come Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3 rispettivamente.
- **Lunghezza:** La lunghezza di ogni tubo è fissata dall'altezza utile della fornace, pari a $L = 9.85$ m.

- **Costo:** Il costo per singolo tubo è funzione del suo diametro interno $d_{t,\text{int}}$ (espresso in pollici) secondo la seguente correlazione:

$$\text{Costo}_{\text{tubo}}\ [\$] = 15000 + 1000 \cdot (d_{t,\text{int}} - 3'') \tag{3.1}$$

3.1.3. Tipologie disponibili di catalizzatore

Il catalizzatore a base di Nickel è disponibile in due configurazioni commerciali, **"Standard"** e **"Low-DP"** (Low-Pressure Drop), che presentano differenti proprietà geometriche, fluidodinamiche e di scambio termico.

Le loro caratteristiche principali sono riassunte nella tabella seguente.

Proprietà	**Standard**	**Low-DP**
Diametro equivalente ($d_{p,eq}$)	0.59 cm	0.86 cm
Grado di vuoto del letto (ϵ)	0.55	0.62
Densità del letto (ρ_{bed})	1058 kg m^{-3}	556.3 kg m^{-3}
Fattore di efficienza (η)	0.04	0.08
Costo	50 \$/kg	70 \$/kg
Geometria		
Correlazioni		
Fattore di attrito (f)	$\frac{(1-\epsilon)^{1.2}}{\epsilon^3 d_{p,eq}} \cdot 10.5 \cdot \text{Re}^{-0.3}$	$\frac{(1-\epsilon)^{1.2}}{\epsilon^3 d_{p,eq}} \cdot 4.63 \cdot \text{Re}^{-0.16}$
Numero di Nusselt ($Nu_{d_{p,eq}}$)	$\frac{\alpha_0 d_{p,eq}}{\lambda_{\text{gas}}} + 0.25\text{Re}^{0.72}\text{Pr}^{0.33}$	$\frac{\alpha_0 d_{p,eq}}{\lambda_{\text{gas}}} + 0.15\text{Re}^{0.76}\text{Pr}^{0.33}$

Per lo scambio termico interno, si assume un contributo radiativo alla superficie del catalizzatore pari a $\alpha_0 = 70\,\text{W m}^{-2}\,\text{K}^{-1}$ in entrambi i casi.

3.1.4. Possibili configurazioni della fornace

La fornace fornisce la potenza termica di 18 MW necessaria per sostenere la reazione endotermica. Sono disponibili due tipologie, che si differenziano per la posizione dei bruciatori e, di conseguenza, per il profilo di flusso termico lungo i tubi:

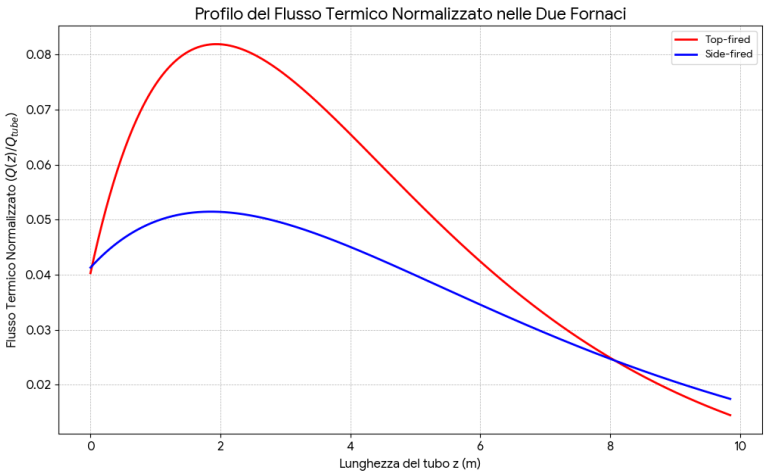


Figura 3.1: Confronto dei profili di calore per le due configurazioni della fornace.

- **Top-fired:** I bruciatori sono installati sul tetto della fornace e la fiamma è diretta verso il basso. Questa configurazione tende a generare un flusso termico massimo nella parte superiore dei tubi reattori.
- **Side-fired:** I bruciatori sono montati sulle pareti laterali. Questa disposizione permette una distribuzione del calore più uniforme.

Per entrambi i casi, il modello di progetto assume che la resistenza di scambio termico tra la fornace e la parete esterna del tubo sia trascurabile.

Il diverso profilo di flusso termico specifico $Q(z)$ lungo l'asse del tubo z è descritto matematicamente dalla seguente equazione, dove le costanti cambiano in base alla tipologia di fornace:

$$Q(z) = Q_{\text{tube}} \left(C_1 \left(\frac{z}{L} + C_2 \right) \exp \left(-C_3 \left(\frac{z}{L} + C_4 \right) \right) \right) \tag{3.2}$$

Nella formula, Q_{tube} rappresenta la potenza media per unità di area interna del tubo, mentre L è la sua lunghezza, pari all'altezza utile della fornace($L = 9.85\ m$). Le costanti specifiche sono:

Tipologia	C_1	C_2	C_3	C_4
Top-fired	17.22	0.0578	3.930	0.816
Side-fired	5.819	0.170	2.791	1.138

Tabella 3.1: Costanti per la correlazione del flusso termico in base alla tipologia di fornace.

3.2. Analisi Preliminare

Si vuole progettare la sezione catalitica del reattore di steam reforming garantendo il rispetto degli obiettivi di performance, tenendo conto di una progressiva disattivazione del catalizzatore, stimata al 40% dopo un periodo operativo di 5 anni.

Dall'analisi preliminare condotta, emerge che, per tutte le possibili configurazioni, sovradimensionare sin dall'inizio il reattore e conseguentemente la massa di catalizzatore in modo tale da raggiungere i limiti prestazionali solo al termine del quinquennio, risulta economicamente vantaggioso.

Infatti progettare il sistema per una vita utile del catalizzatore più breve, pur avendo un apparente minor impatto economico, implicherebbe la necessità di almeno una sostituzione entro i primi cinque anni di esercizio, con relativi costi di fermo impianto e manutenzione straordinaria. Questa scelta risulta dunque meno conveniente dal punto di vista economico.

3.3. Metodologia e Approccio Utilizzato

Per la determinazione della miglior configurazione si sfrutta un metodo di minimizzazione con i seguenti parametri liberi: numero dei tubi, pressione in ingresso, temperatura in ingresso e geometria del reattore. Vista la necessità di aumentare la temperatura in ingresso, per poter raggiungere la produttività richiesta si introduce lo scambiatore E9. Altri parametri liberi sono la pressione, dal momento che si prevede l'aggiunta di una valvola di laminazione in ingresso, e il numero dei tubi in quanto specifica di progettazione.

L'algoritmo di ottimizzazione si basa sulla minimizzazione di una funzione multivariabile, la quale calcola il costo del reattore in funzione dei parametri liberi sopra elencati. Nella pratica, tale minimizzazione dei costi è però effettuata 12 volte, una per ogni possibile configurazione (3 tipologie di tubo, 2 di catalizzatore e 2 di fornace), nei soli parametri numero di tubi, temperatura in ingresso e pressione in ingresso. In questo modo è possibile valutare singolarmente ciascuna combinazione costruttiva. Un assetto è ritenuto valido solo nel caso sia possibile, variando opportunamente i tre gradi di libertà, ricavare

una condizione di funzionamento che rispetti tutti gli obiettivi di performance. Tra le configurazioni valide viene poi selezionata quella con il costo più ridotto. Si è scelto di operare nel modo appena descritto, ovvero delegando la totalità dei calcoli al risolutore, in quanto il sistema analizzato include dipendenze non banali da variabili multiple per tutti i parametri critici della progettazione. Ad esempio, un aumento del numero dei tubi porta ad una diminuzione della velocità del fluido al loro interno, la quale può però essere compensata tramite una diminuzione del diametro delle tubature stesse. Dalla velocità dipendono poi le perdite di carico, le quali vanno a influire sull'andamento della reazione per mezzo del profilo di pressione. Inoltre, la reazione condiziona fortemente il profilo termico all'interno del reattore, il cui picco non deve assolutamente superare la temperatura massima a cui il materiale dei condotti può resistere. Il massimo dell'andamento può però essere modificato cambiando ognuna delle variabili interdipendenti. Risulta dunque evidente la necessità dell'utilizzo di un calcolatore.

3.4. Ottimizzazione con il metodo di Pareto

3.4.1. Introduzione al problema

Si pone ora il problema di trovare un accordo fra la minimizzazione delle emissioni di carbonio e quella dei costi del reattore. La configurazione di ottimo, relativa ai quattro parametri liberi presentata nel capitolo 2, non permette la realizzazione di un reattore che rispetti tutti i vincoli imposti.

STC	Singole specie nella corrente C4 [mol/s]					CF	Tmax [K]	Costo [AVV]	N° tubi	Tin [K]	Pin [bar]
2.00	89.860	6.455	0.041	12.751	165.570	9.341	1904.29	Temperatura Troppo Elevata			
2.10	87.038	6.434	0.040	12.988	169.827	9.337	1902.90	Temperatura Troppo Elevata			
2.20	84.903	6.419	0.040	13.223	174.038	9.334	1901.72	Temperatura Troppo Elevata			
2.30	82.934	6.409	0.040	13.458	178.209	9.333	1900.71	Temperatura Troppo Elevata			
2.39	81.363	6.405	0.040	13.658	181.759	9.333	1899.96	Performances Non Raggiunte (Ottimo Precedente)			
2.50	79.421	6.405	0.040	13.925	186.455	9.335	1899.10	Performances Non Raggiunte			
2.60	77.848	6.409	0.040	14.157	190.539	9.338	1898.47	4,264,972.30	195.1	710.00	26.538
2.70	76.381	6.417	0.040	14.389	194.602	9.341	1897.94	3,423,592.65	156.6	710.00	26.559
2.80	75.010	6.428	0.040	14.621	198.649	9.346	1897.48	2,830,165.35	129.5	710.00	26.585
2.90	73.726	6.442	0.040	14.852	202.682	9.351	1897.10	2,390,655.40	109.4	710.00	26.618
3.00	72.521	6.459	0.041	15.084	206.705	9.357	1896.78	2,053,173.93	93.9	710.00	26.658
3.10	71.389	6.478	0.041	15.315	210.719	9.364	1896.52	1,787,256.15	81.8	710.00	26.708
3.20	70.322	6.500	0.041	15.546	214.727	9.371	1896.31	1,621,788.13	74.2	708.97	26.753
3.30	69.316	6.524	0.041	15.777	218.732	9.379	1896.14	1,543,465.45	70.6	706.71	26.781
3.40	68.367	6.550	0.041	16.008	222.735	9.387	1896.02	1,472,302.86	67.4	704.77	26.811
3.50	67.468	6.578	0.041	16.240	226.737	9.397	1895.93	1,407,365.67	64.4	703.12	26.843
3.60	66.618	6.607	0.042	16.471	230.741	9.408	1895.87	1,348,075.22	61.7	701.76	26.877
3.70	65.811	6.638	0.042	16.703	234.747	9.419	1895.85	1,293,700.28	59.2	700.65	26.913
3.80	65.045	6.671	0.042	16.935	238.757	9.431	1895.85	1,243,835.13	56.9	699.76	26.951
4.00	63.625	6.741	0.042	17.400	246.792	9.455	1895.92	1,155,753.06	52.9	698.69	27.033
4.20	62.337	6.815	0.043	17.867	254.853	9.480	1896.08	1,080,752.02	49.4	698.39	27.123
4.40	61.163	6.894	0.044	18.335	262.945	9.508	1896.31	1,016,472.07	46.5	698.80	27.219
4.60	60.090	6.977	0.044	18.806	271.073	9.536	1896.59	960,871.40	44.0	699.75	27.324
4.80	59.106	7.064	0.045	19.279	279.238	9.565	1896.93	912,611.89	41.8	701.22	27.435
5.00	58.200	7.154	0.045	19.751	287.444	9.595	1897.31	870,442.41	39.8	703.12	27.553

Tabella 3.2: Valori calcolati a diversi rapporti STC. Configurazione: ottimale nella data condizione. $T_{air} = 853.73\ K$. Rapporto di recupero PSA: 90%. Eccesso di O_2 al bruciatore: 70%. Ordine delle specie: CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O.

Il motivo è da ricondursi alla scarsità di acqua nella miscela di reazione, tale per cui la temperatura necessaria a soddisfare i requisiti di produttività e conversione porterebbe al superamento della massima temperatura di pelle sopportabile dal materiale che costituisce i tubi interni al reattore. Prendendo però come riferimento questa configurazione, variando il solo rapporto Steam to Carbon (STC), è possibile trovare diverse combinazioni costruttive valide senza distanziarsi eccessivamente dall'ottimo. Dalla tabella 3.2 si nota

però come gli andamenti delle emissioni di carbonio (Carbon Footprint, CF) e del costo del reattore al variare del rapporto STC siano incompatibili con una loro contemporanea minimizzazione. Si è quindi deciso di risolvere il problema utilizzando un'ottimizzazione multi-obiettivo di tipo no-preference ed il metodo della prossimità al Punto Utopico.

3.4.2. Ottimizzazione multi-obiettivo e Fronte di Pareto

L'approccio multi-obiettivo permette di prendere decisioni riguardanti problemi di ottimizzazione in cui sono coinvolte molteplici funzioni obiettivo. In questo tipo di situazioni non c'è garanzia che una singola soluzione ottimizzi tutte le richieste, ovvero è molto probabile che le funzioni obiettivo siano conflittuali. Può quindi emergere un insieme potenzialmente infinito di soluzioni equivalenti date dal compromesso tra i differenti obiettivi. Queste sono dette ottimi Paretiani, dal nome dello studioso italiano Vilfredo Pareto, ed hanno la caratteristica comune di non poter essere migliorate in nessuno specifico obiettivo senza degradarne almeno uno degli altri. Il loro insieme costituisce il Fronte di Pareto, il quale può essere ottenuto seguendo diversi percorsi:

- **Metodi a priori o a posteriori**: l'insieme delle soluzioni equivalenti è costruito sulla base di una preferenza nei confronti di uno o più obiettivi. Tale scelta è effettuata prima o dopo il calcolo delle soluzioni, in modo da ridurre il loro numero.
- **Metodi interattivi**: il processo di soluzione è iterativo e si basa su ripetuti cicli di calcolo. Questi sono alternati all'espressione di una serie di preferenze da parte di un decisore esterno , effettuate sulla base del risultato ottenuto ad ogni iterazione.
- **Metodi no-preference**: a differenza dei casi precedenti, il Fronte di Pareto è ricavato senza basarsi su di una esplicita preferenza. Questi metodi sono estremamente sensibili all'ordine di grandezza delle funzioni obiettivo, per cui si rende necessario normalizzare gli obiettivi in una scala adimensionale uniforme.

Poiché nel caso analizzato non si hanno preferenze nei confronti dei due obiettivi considerati, si è deciso di procedere con un metodo no-preference, la cui implementazione è disponibile di default in Matlab®.

3.4.3. Creazione delle funzioni obiettivo

Condizione necessaria all'ottimizzazione con il Fronte di Pareto è la conoscenza delle funzioni di ottimo con cui modellizzare il problema. A causa dell'approccio numerico mantenuto fino ad ora, non sono disponibili correlazioni analitiche che forniscano le dipendenze funzionali del Carbon Footprint e dei costi del reattore dal rapporto Steam to Carbon. Si

decide dunque di creare tali funzioni attraverso l'interpolazione di un sufficiente numero di punti operativi tramite Excel.

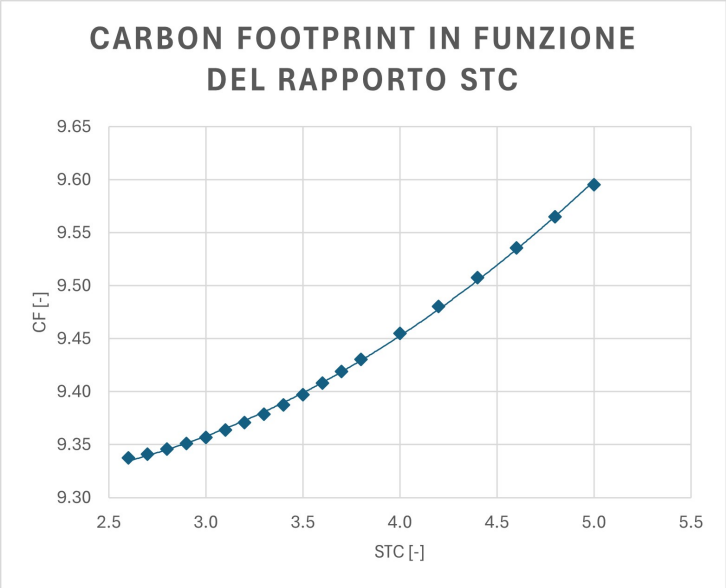


Figura 3.2: Andamento del Carbon Footprint in funzione del rapporto STC.

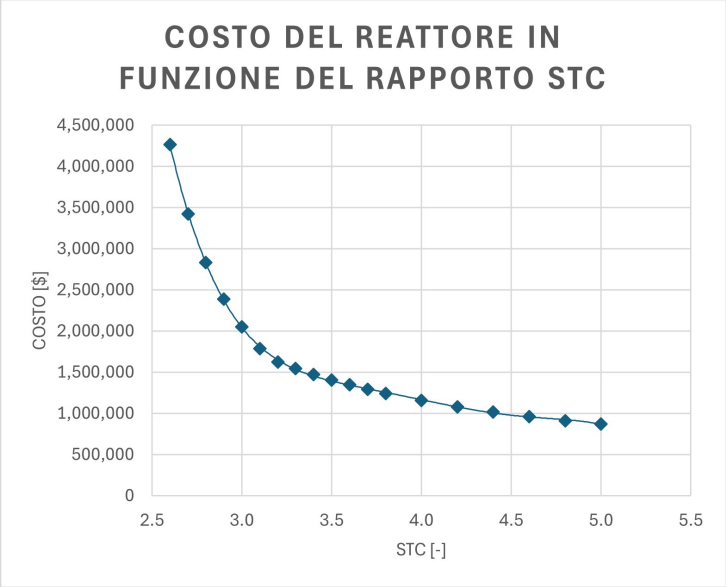


Figura 3.3: Andamento del costo in funzione del rapporto STC.

Osservando l'andamento in figura 3.2, si vede come un'interpolazione polinomiale del secondo ordine fornisca risultati soddisfacenti. Per il costo, in figura 3.3, è stato invece necessario ricorrere ad un polinomio interpolante di quinto grado, il quale replicasse con affidabilità la discontinuità della derivata attorno al valore 3.15 del rapporto STC. Tale

discontinuità è dovuta al fatto che, al di sotto di suddetto valore, il punto di operatività del reattore che minimizza i costi si trova ad una temperatura di ingresso eccedente il limite massimo impostato (710 K). Dunque l'algoritmo di ottimizzazione riporta in automatico la temperatura entro il range consentito, modificando così l'andamento della curva. Tuttavia, nuovamente, il comportamento sperimentale viene modellizzato con risultati più che soddisfacenti.

3.4.4. Insieme delle soluzioni e distanza dal Punto Utopico

Le funzioni obiettivo precedentemente create vengono quindi utilizzate per generare il Fronte di Pareto visibile in figura 3.4. Sull'asse delle ascisse è indicato il costo in dollari, mentre su quella delle ordinate il valore del Carbon Footprint (adimensionale). I punti in blu costituiscono il Fronte di Pareto, mentre il punto rosso rappresenta il cosiddetto Punto Utopico. Esso mostra la miglior soluzione possibile, ottenibile solo nel caso di coesistenza tra gli ottimi dei due parametri in esame. Come suggerisce il nome, essa non è però realistica, in quanto i due obiettivi sono, come menzionato precedentemente, conflittuali. Dal

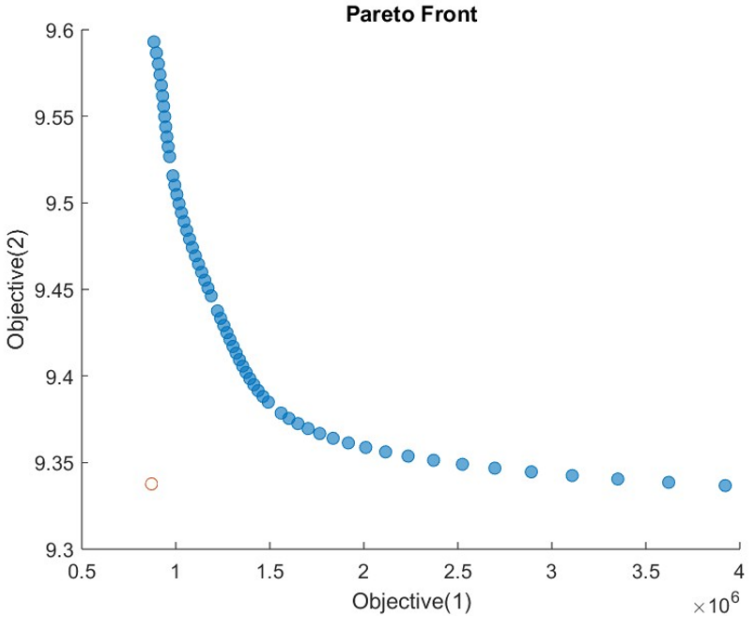


Figura 3.4: Fronte di Pareto [CF/$].

momento che i punti del Fronte di Pareto sono equivalenti tra loro, permane il problema della scelta della soluzione ottimale. Per selezionare il valore del rapporto STC da adottare si calcola quindi la distanza di ogni soluzione dal Punto Utopico e si seleziona quello più vicino ad esso. Tale metodo è però estremamente sensibile all'ordine di grandezza delle funzioni obiettivo e, senza i dovuti accorgimenti, tenderebbe ad ignorare quasi del tutto

l'apporto dato dalla distanza verticale rispetto al Punto Utopico. Per ovviare a ciò, si procede a normalizzare nell'intervallo adimensionale [0,1] la scala di valori di entrambi gli obiettivi. Detto X il generico valore che la funzione obiettivo assume, la normalizzazione viene effettuata con la seguente formula:

$$X_N = \frac{X - MIN(X)}{MAX(X) - MIN(X)} \tag{3.3}$$

In questo modo, il Punto Utopico viene trasformato nel punto di origine del piano $O(0,0)$ e le distanze da esso vengono calcolate dando uguale peso al costo e al Carbon Footprint.

3.5. Andamenti nelle diverse configurazioni

Stabilito l'approccio utilizzato, si procede ad un'analisi preliminare del comportamento delle varie configurazioni, monitorando la produttività di idrogeno, la conversione di metano, la massima temperatura di pelle e la pressione di uscita dal reattore. Dato l'elevato numero di configurazioni possibili, si procede alla descrizione dei tre casi più significativi, ai quali è possibile ricondurre tutti gli altri. Si allegano in appendice A.2 i grafici raffiguranti gli andamenti di ogni configurazione.

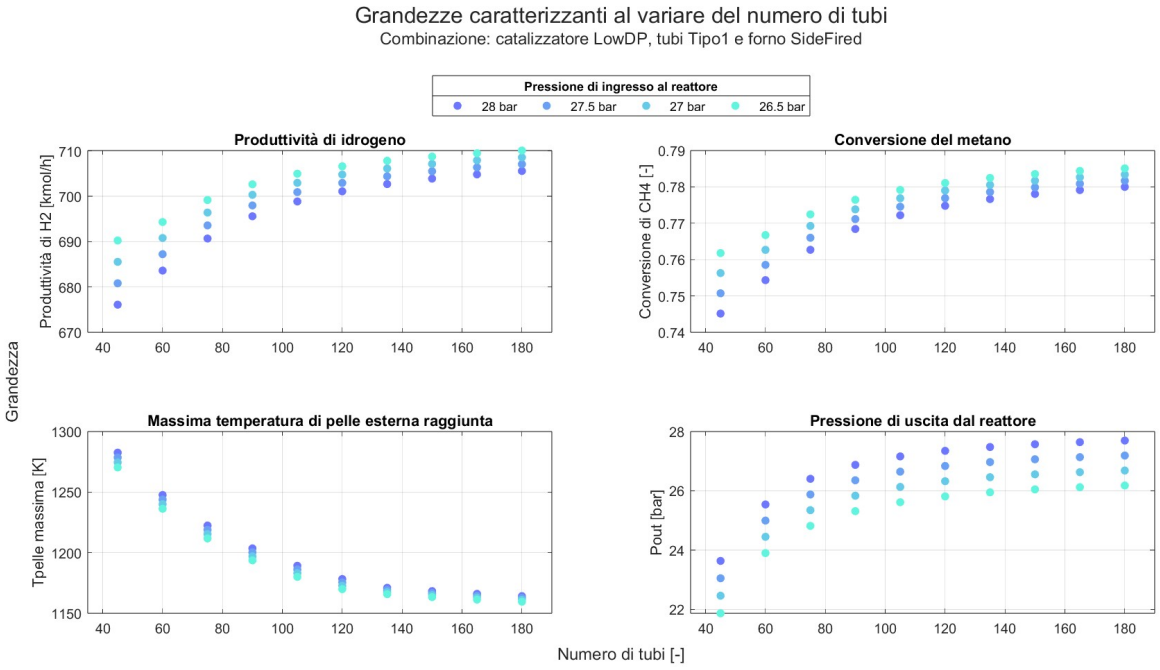


Figura 3.5: Andamenti per Low-DP, Tipo1, SideFired senza avvelenamento.

Nel primo caso, in figura 3.5, all'aumentare del numero di tubi, la riduzione di velocità all'interno del reattore comporta una crescita della pressione in uscita. A questa è ovviamente associata una diminuzione delle perdite di carico. La produttività di idrogeno sale con N_{tubi}, poiché la massa crescente di catalizzatore porta un avvicinamento al limite termodinamico, rappresentato dal plateau. Un ragionamento analogo si applica alla conversione di metano. La temperatura di pelle massima decresce all'aumentare del numero di tubi, vista la crescita dell'area di scambio, come si nota nel grafico 3.6.

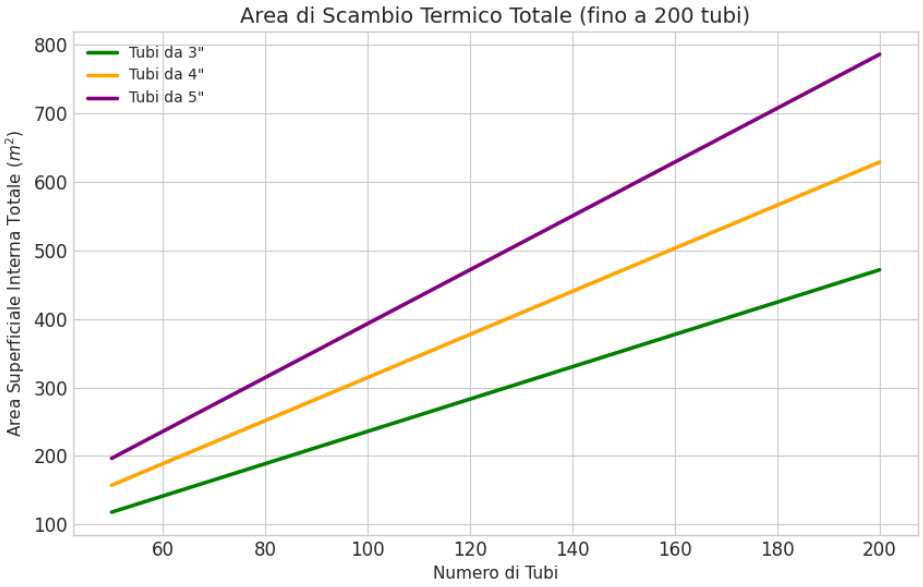


Figura 3.6: Area di scambio totale dei tubi al variare di N_{tubi}.

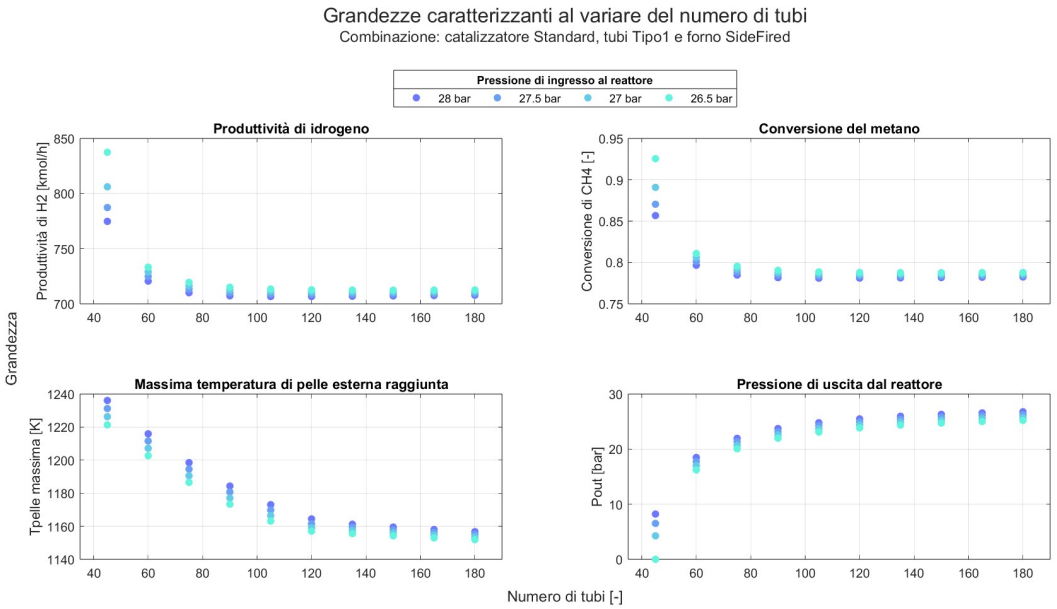


Figura 3.7: Andamenti per Standard, Tipo1, SideFired senza avvelenamento.

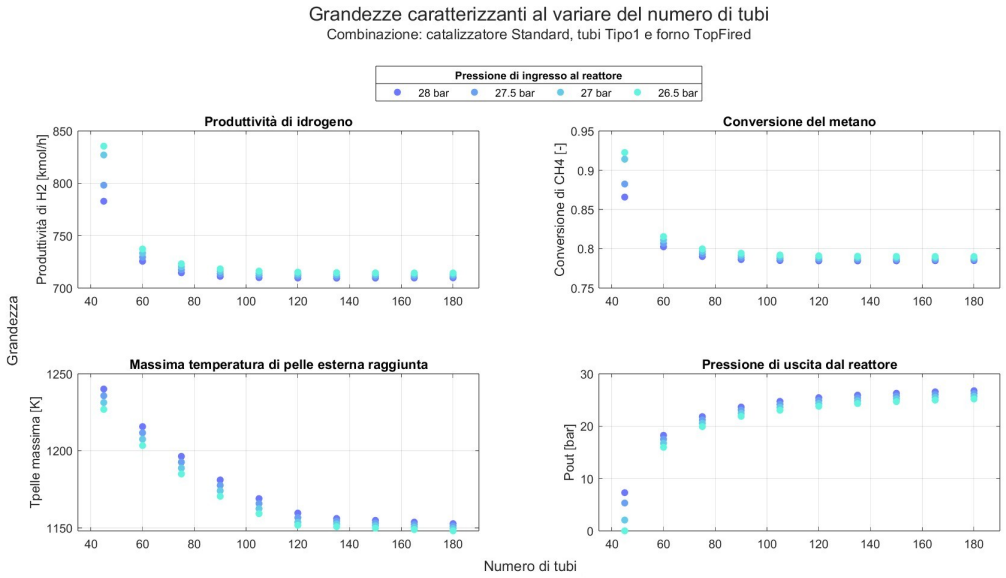


Figura 3.8: Andamenti per Standard, Tipo1, TopFired senza avvelenamento.

Nel secondo caso, riportato nelle figure sovrastanti, l'andamento della pressione di uscita e della temperatura massima di pelle è analogo a quello osservato in precedenza. Di contro, le conversioni di metano e idrogeno diminuiscono all'aumentare del numero di tubi. Questo poiché, a differenza della prima situazione, l'aumento di pressione in uscita comporta una riduzione più significativa del limite termodinamico, la quale contrasta l'aumento di velocità di reazione dovuta alla maggiore massa di catalizzatore.

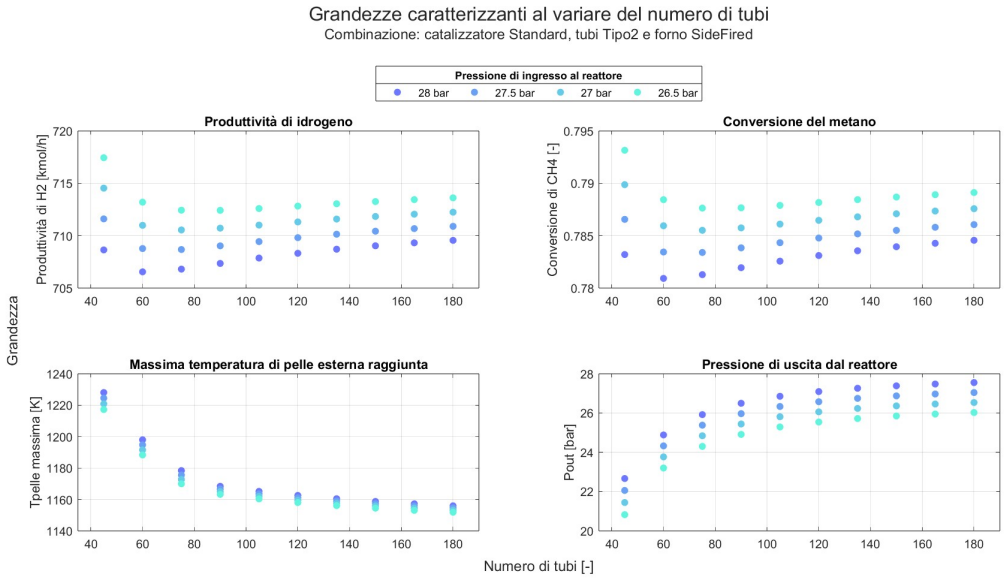


Figura 3.9: Andamenti per Standard, Tipo2, SideFired senza avvelenamento.

Anche nell'ultima tipologia, come nei casi precedenti, si ha una crescita di pressione e una diminuzione della temperatura all'aumentare del numero dei tubi. Per quanto riguarda la conversione di metano e la produttività di idrogeno, si ha un comportamento intermedio fra le due situazioni precedenti. Una diminuzione iniziale dovuta al brusco aumento di pressione in uscita, la quale abbassa il limite termodinamico, è seguita da una leggera ripresa dovuta alla maggior massa catalitica.

Di seguito si riportano i costi e la massa di catalizzatore al variare del numero dei tubi e delle configurazioni disponibili. Questi dati sono utili per effettuare un'analisi preliminare del comportamento del sistema, da raffinare poi con gli algoritmi di minimizzazione descritti nel paragrafo 3.3.

Tubi	**Top-Fired**			**Side-Fired**		
	3"	**4"**	**5"**	**3"**	**4"**	**5"**
45	2.1386	3.8020	5.9406	2.1386	3.8020	5.9406
60	2.8515	5.0693	7.9208	2.8515	5.0693	7.9208
75	3.5644	6.3367	9.9010	3.5644	6.3367	9.9010
90	4.2772	7.6040	11.8812	4.2772	7.6040	11.8812
105	4.9901	8.8713	13.8614	4.9901	8.8713	13.8614
120	5.7030	10.1387	15.8417	5.7030	10.1387	15.8417
135	6.4159	11.4060	17.8219	6.4159	11.4060	17.8219
150	7.1287	12.6733	19.8021	7.1287	12.6733	19.8021
165	7.8416	13.9407	21.7823	7.8416	13.9407	21.7823
180	8.5545	15.2080	23.7625	8.5545	15.2080	23.7625

Tabella 3.3: Massa [ton] per cat. standard al variare di numero tubi e configurazioni.

Tubi	**Top-Fired**			**Side-Fired**		
	3"	**4"**	**5"**	**3"**	**4"**	**5"**
45	1.1245	1.9991	3.1236	1.1245	1.9991	3.1236
60	1.4993	2.6655	4.1648	1.4993	2.6655	4.1648
75	1.8742	3.3318	5.2060	1.8742	3.3318	5.2060
90	2.2490	3.9982	6.2472	2.2490	3.9982	6.2472
105	2.6238	4.6646	7.2884	2.6238	4.6646	7.2884
120	2.9987	5.3309	8.3296	2.9987	5.3309	8.3296
135	3.3735	5.9973	9.3708	3.3735	5.9973	9.3708
150	3.7483	6.6637	10.4120	3.7483	6.6637	10.4120
165	4.1231	7.3300	11.4532	4.1231	7.3300	11.4532
180	4.4980	7.9964	12.4944	4.4980	7.9964	12.4944

Tabella 3.4: Massa [ton] per cat. Low-DP al variare di numero tubi e configurazioni.

Tubi	Top-Fired			Side-Fired		
	3"	4"	5"	3"	4"	5"
45	0.7819	0.9101	1.0620	0.7819	0.9101	1.0620
60	1.0426	1.2135	1.4160	1.0426	1.2135	1.4160
75	1.3032	1.5168	1.7701	1.3032	1.5168	1.7701
90	1.5639	1.8202	2.1241	1.5639	1.8202	2.1241
105	1.8245	2.1236	2.4781	1.8245	2.1236	2.4781
120	2.0851	2.4269	2.8321	2.0851	2.4269	2.8321
135	2.3458	2.7303	3.1861	2.3458	2.7303	3.1861
150	2.6064	3.0337	3.5401	2.6064	3.0337	3.5401
165	2.8671	3.3370	3.8941	2.8671	3.3370	3.8941
180	3.1277	3.6404	4.2481	3.1277	3.6404	4.2481

Tabella 3.5: Costo [M$] per cat. standard al variare di numero tubi e configurazioni.

Tubi	Top-Fired			Side-Fired		
	3"	4"	5"	3"	4"	5"
45	0.7537	0.8599	0.9837	0.7537	0.8599	0.9837
60	1.0050	1.1466	1.3115	1.0050	1.1466	1.3115
75	1.2562	1.4332	1.6394	1.2562	1.4332	1.6394
90	1.5074	1.7199	1.9673	1.5074	1.7199	1.9673
105	1.7587	2.0065	2.2952	1.7587	2.0065	2.2952
120	2.0099	2.2932	2.6231	2.0099	2.2932	2.6231
135	2.2611	2.5798	2.9510	2.2611	2.5798	2.9510
150	2.5124	2.8665	3.2788	2.5124	2.8665	3.2788
165	2.7636	3.1531	3.6067	2.7636	3.1531	3.6067
180	3.0149	3.4397	3.9346	3.0149	3.4397	3.9346

Tabella 3.6: Costo [M$] per cat. Low-DP al variare di numero tubi e configurazioni.

3.6. Risultati dell'ottimizzazione

Il metodo appena discusso fornisce quindi un valore ottimale del rapporto Steam to Carbon di 3.28 mol_{H_2O}/mol_C, dal quale deriva un Carbon Footprint di 9.377 kg_{CO_2}/kg_{H_2}. Il reformer selezionato presenta dunque la configurazione descritta in tabella 3.7.

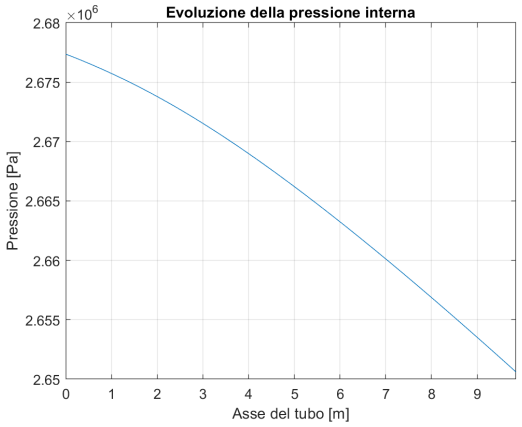
Catalizzatore	LowDP
Diametro tubi	5"
Spessore tubi	1.8 cm
Numero di tubi	72
Costo del reattore	1,562,964.23 $
Temperatura ingresso	707.26 K
Pressione ingresso	26.77 bar

Tabella 3.7: Caratteristiche del reformer, configurazione 11.

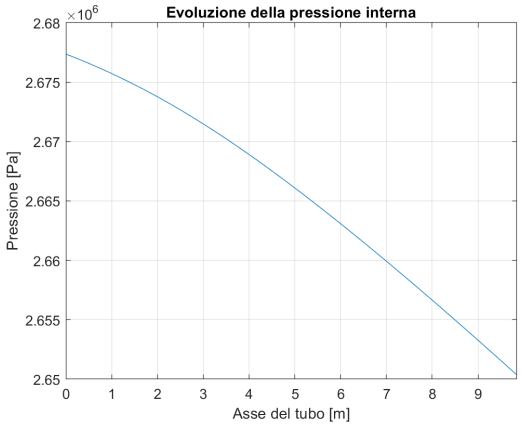
CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O
69.562	6.518	0.041	15.720	217.700

Tabella 3.8: Portata molare delle specie in ingresso al reformer $[mol/s]$.

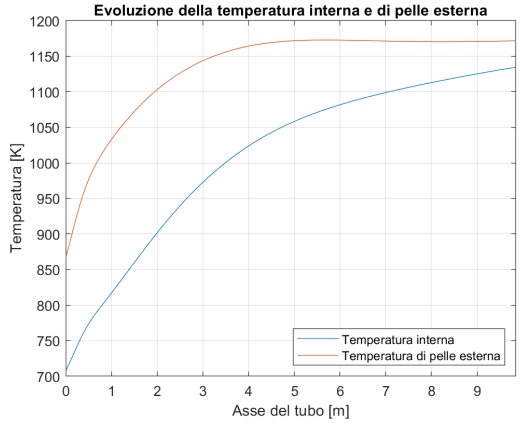
Gli andamenti delle principali grandezze sono rappresentati, per entrambe le situazioni analizzate, in figura 3.10. Si nota immediatamente come, anche nel caso di catalizzatore avvelenato, i profili qualitativi lungo la coordinata spaziale del reattore non subiscano particolari variazioni. Il motivo è da ricercarsi nel fatto che l'avvelenamento del catalizzatore riduce la velocità complessiva di reazione, ma non ne altera il meccanismo. Di conseguenza, tenendo anche conto che il reattore è progettato per fare in modo che rispetti le specifiche di performance sia in caso di catalizzatore nuovo che avvelenato, la forma generale delle curve rimane sostanzialmente invariata.



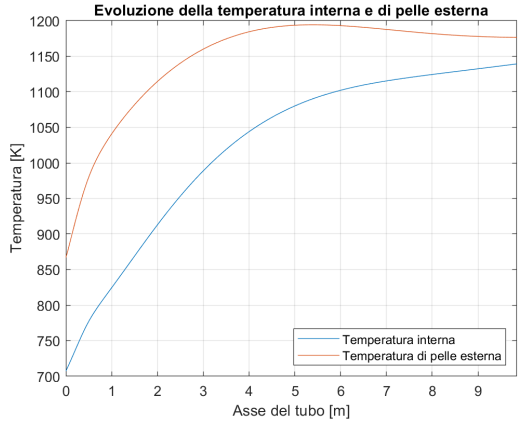
(a) Andamento della pressione nel caso non avvelenato.



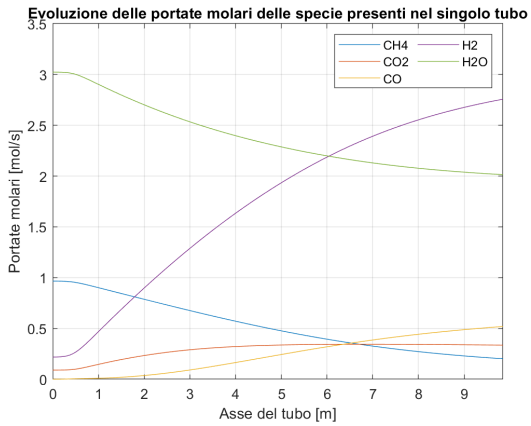
(b) Andamento della pressione nel caso avvelenato.



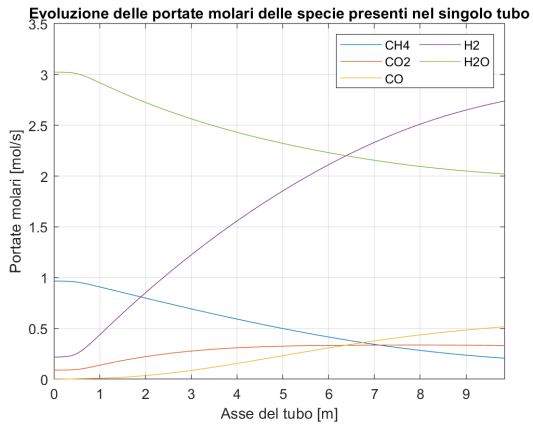
(c) Andamento della temperatura nel caso non avvelenato.



(d) Andamento della temperatura nel caso avvelenato.



(e) Andamento delle portate molari nel caso non avvelenato.



(f) Andamento delle portate molari nel caso avvelenato.

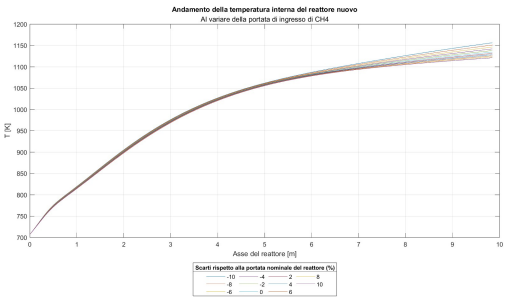
Figura 3.10: Andamenti delle principali grandezze nel reattore.

3.7. Studio della sensitività

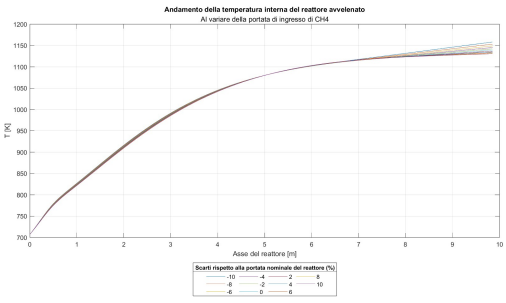
Per garantire la sicurezza e il corretto funzionamento dell'impianto è fondamentale effettuare un'analisi di sensitività del reattore rispetto ai vari parametri operativi. In questo modo si verifica che esso non possa essere soggetto a fenomeni di runaway o blowdown.

I criteri utilizzati per lo studio sono quelli proposti da D.M. Himmelblau con K.B. Bischoff [9] e da M. Dente con A. Collina [10]. I primi classificano come sensitivo un reattore in cui lievi modifiche delle condizioni d'entrata portano a pesanti alterazioni dei profili termici e di concentrazione. Tra queste si annoverano la comparsa di picchi di temperatura accentuati o forti variazioni nella forma degli andamenti lungo l'asse del reattore. I secondi, invece, basano la valutazione sullo studio dei soli profili di temperatura nelle condizioni di operatività. Viene dunque etichettato come sensitivo un reattore che presenta un andamento di tale profilo caratterizzato da un massimo accentuato, con curvatura prima di esso almeno parzialmente positiva (ovvero con $\frac{d^2T}{dz^2} > 0$ in qualche intervallo prima del massimo).

A livello pratico l'analisi è effettuata variando i parametri d'ingresso del modello matematico del reformer e osservando gli effetti di tale operazione sui profili termici e di concentrazione. Lo studio è condotto sia considerando il reattore appena costruito, quindi con catalizzatore fresco, sia nella condizione prevista dopo cinque anni di operatività, ovvero con letto catalitico avvelenato. I risultati ottenuti sono forniti nei grafici a seguire.

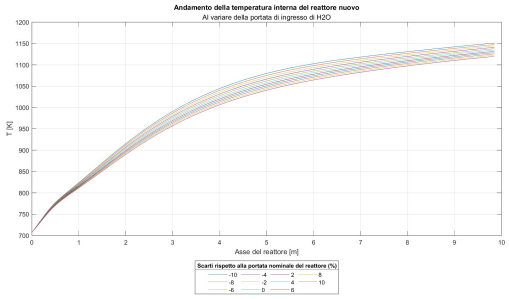


(a) Influenza di CH_4 senza avvelenamento.

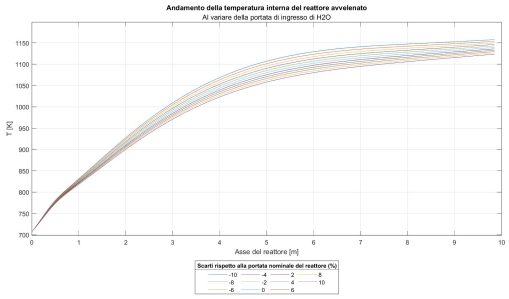


(b) Influenza di CH_4 con avvelenamento.

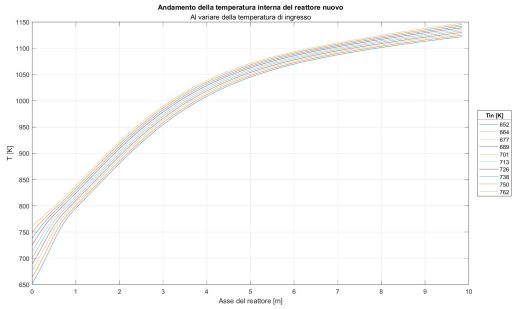
Figura 3.11: Andamenti nel reattore a seguito di disturbi applicati per lo studio di sensitività (A).



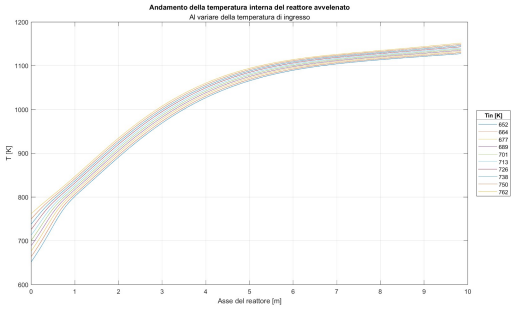
(a) Influenza di H_2O senza avvelenamento.



(b) Influenza di H_2O con avvelenamento.



(c) Influenza della temperatura senza avvelenamento.



(d) Influenza della temperatura con avvelenamento.

Figura 3.12: Andamenti nel reattore a seguito di disturbi applicati per lo studio di sensitività (B).

Le figure indicano un'elevata stabilità rispetto alle perturbazioni dei valori di temperatura e composizione in ingresso, sia secondo il criterio proposto da Himmelblau e Bischoff che secondo quello riportato da Dente e Collina. La scarsa sensitività alla temperatura era in realtà prevedibile, essendo il processo endotermico e perciò tendente ad autoregolarsi. Tali conclusioni si applicano sia in caso di catalizzatore nuovo che avvelenato. È quindi lecito assumere in prima analisi che, non essendo il reattore sensitivo in nessuna delle due condizioni limite di operatività previste, esso non lo sia nemmeno in tutte quelle ad esse intermedie.

Gli andamenti derivanti dai disturbi di composizione entrante in CO_2, CO, H_2 sono stati volutamente omessi a causa del minimo scostamento rilevato in uscita. Per maggiori informazioni o curiosità si rimanda all'appendice A.2.

3.8. Dimensionamento disco di rottura

La seconda sezione di questo capitolo verte intorno al dimensionamento di un disco di rottura per un serbatoio di butano. Questa apparecchiatura non è parte integrante dell'impianto considerato, ma rappresenta un caso molto presente nell'industria chimica.

3.8.1. Introduzione teorica

Il disco di rottura, insieme alle valvole di sicurezza, è uno dei principali sistemi di sicurezza che possono essere installati sulle apparecchiature in impianto per gestire rischi di sovrapressione. Non è raro incontrare entrambi questi oggetti in campo contemporaneamente e, in particolare, il disco rappresenta l'ultima risorsa prima della completa perdita di controllo. Il principio di funzionamento è molto semplice: fratturarsi e permettere lo sfiato del contenuto del serbatoio. La pressione a cui esso scatta è determinata da un attento design della membrana che lo compone. Semplici ed affidabili, sono molto utilizzati per sventare incidenti anche se, poiché intrinsecamente monouso, devono essere sostituiti a seguito dell'evento incidentale. Sono diverse le ragioni che potrebbero portare un serbatoio ad un aumento repentino di pressione, come reazioni esotermiche in runaway, malfunzionamenti o incendi.

Nella progettazione di un disco di rottura risultano importanti diversi elementi. Innanzitutto è importante studiare il sistema e stabilire una pressione obiettivo a cui lo strumento deve entrare in azione, allo scopo di prevenire conseguenze catastrofiche. Successivamente va dimensionata la membrana metallica in modo che questa specifica di pressione sia rispettata. È necessario fare molta attenzione dal momento che, anche se il disco si apre alla pressione corretta, esso deve garantire un efflusso sufficiente a depressurizzare il serbatoio. Particolare cura va prestata per sistemi a tendenza schiumogena o con liquidi che subiscono fenomeno di flash. In questi casi, dal momento che la fuoriuscita risulta bifasica, l'efflusso volumetrico ridotto e la depressurizzazione meno incisiva, si rende necessario sovradimensionare il disco in accordo con i metodi successivamente affrontati.

3.8.2. Grado di riempimento usuale

Il caso in esame riguarda un serbatoio contenente 100 tonnellate di butano puro in condizioni di saturazione ad 1 barg. La forma di tale vessel è cilindrica, con fondo piatto e testa bombata, dalle dimensioni di 8 metri di diametro e 5 metri di altezza. Al fine di valutare l'altezza del battente di butano, si parte ricercando la densità del butano liquido a condizioni di saturazione ad 1 barg. Invertendo ed utilizzando l'equazione di Antoine, valida nel range $0 - 150°C$,

$$T_{ev}[K] = \frac{B}{A - log_{10}P[bar]} - C \tag{3.4}$$

si ricava la temperatura a cui il butano è stoccato in condizioni normali, ovvero $T = 19.06\ °C$. Ricercando i dati tra quelli disponibili sul database nel NIST [11], si ottiene una densità di butano liquido di $\rho_{C4} = 579.9\ kg/m^3$. Dividendo la massa totale contenuta nel serbatoio per la densità si ricava il volume di composto stoccato. Da semplici considerazioni geometriche si determina l'area del vessel come $A_{tank} = \pi \frac{Dtank^2}{4}$. Infine si ottiene, calcolando il rapporto tra il volume totale e la sezione del serbatoio, l'altezza usuale di $h_{C4} = 3.43\ m$ di butano.

3.8.3. Dimensionamento del disco

Si prosegue con la progettazione di tre dischi di rottura, nel caso di incendio esterno al serbatoio, assumendo le pressioni di scatto a 1.5 barg, 2.0 barg e 2.5 barg. Il testo inoltre assegna la convenzione standard a cui attenersi per la progettazione, ovvero la API 520 [12].

Come menzionato in precedenza, per il disco di rottura non è sufficiente garantire l'apertura alla pressione stabilita. Esso deve anche permettere un efficace efflusso del contenuto del serbatoio verso l'ambiente/blow down. Per far sì che questo avvenga, occorre che la portata materiale scaricata dal foro sia tale da bilanciare la quantità di butano che vaporizza al momento dello scatto. Se questo non fosse garantito, l'effetto flash porterebbe ad una ulteriore sovrapressione, la quale potrebbe scatenare incidenti.

Poiché il caso analizzato è quello di incendio esterno al serbatoio, l'analisi del sistema parte da una stima della potenza trasferita dalla fiamma all'apparecchiatura. Questa potenza termica può essere stimata dalla relazione:

$$\dot{Q} = qFA_{wet}^{\beta} \tag{3.5}$$

All'interno dell'equazione compaiono diversi termini, ricavabili dagli standard API 520[12].

Il primo parametro da indagare è A_{wet}, ovvero l'area del serbatoio bagnata dal butano. E' cruciale indagare questa grandezza dal momento che il calore trasferito al butano, responsabile dell'aumento di P, passa principalmente per la sezione di cisterna a contatto con la fase liquida. La ragione va ricercata nella maggiore capacità del liquido di trasferire il calore. Dal momento che, col progredire dello scambio, il liquido tende ad evaporare, anche l'area bagnata varia. Tuttavia la API 520 permette di prendere come riferimento la superficie bagnata nelle condizioni di funzionamento standard. E' dunque sufficiente sommare i contributi dell'area di base e di quella laterale sottostante il battente:

$$A_{wet} = \pi \frac{Dtank^2}{4} + \pi D_{tank} h_{C4} \tag{3.6}$$

Successivamente si ricava, sempre dalla letteratura scientifica, il valore di β. Questo parametro stima, sulla base della geometria e delle dimensioni del serbatoio, la percentuale di area bagnata a contatto con la fiamma. Segue la stima di q, ovvero la potenza specifica trasferita dalla sorgente di calore al serbatoio. Questa grandezza dipende generalmente dall'area bagnata ma, nel caso della API 520, è fissata a 71 $kW/(m^2)^{\beta}$.

L'ultimo termine necessario per il calcolo di $\dot{Q}$ è F. Esso riassume tutti i possibili contributi di isolamento o protezione di cui l'apparecchiatura è fornita: tanto più si tende ad 1, tanto più il serbatoio è scoperto. In questa situazione, dal momento che non sono fornite informazioni in merito, poniamo $F = 1$ al fine di ottenere una soluzione il più conservativa possibile.

Una volta calcolata la potenza termica $\dot{Q}$ trasferita dall'incendio al serbatoio, è necessario modellare le portate in gioco. Per ottenere una prima stima di queste ultime è necessario introdurre alcune ipotesi semplificative:

- sistema temperato, ovvero T non varia significativamente nel tempo;
- butano puro;
- energia interna ed entalpie indipendenti dalla pressione;
- massa liquida >> massa evaporata nel serbatoio;
- $\dot{Q}$ trasferita ed accumulata solo in fase liquida;
- volume specifico nella zona del disco di rottura costante.

Al fine di valutare la portata molare W evaporante all'interfaccia liquido-vapore, sarebbe necessario compiere un bilancio di energia sulla massa liquida. Tuttavia, assumendo uno scarico monofase vapore, si ricorre alla relazione semplificata:

$$W = \frac{\dot{Q}}{\Delta h_{ev}} \tag{3.7}$$

dove il salto entalpico di evaporazione va valutato alla T che il sistema raggiunge nel momento in cui il disco di rottura si apre. L'ipotesi semplificativa è legittimata dal comportamento fisico del butano puro nelle 3 situazioni in esame. Infatti le pressioni di scatto non sono sufficienti affinché il contenuto vada incontro al cosiddetto "effetto champagne", che porterebbe ad una rapida ebollizione della fase liquida e uno scarico bifase attraverso il foro.

Al fine di determinare i valori di Δh_{ev} è necessario calcolare i valori di T_{ev} alle differenti pressioni di scatto, tramite l'utilizzo dell'equazione (3.4). Una volta ricavate le T e validate le ipotesi semplificative, si valutano i Δh_{ev} come differenza tra le entalpie di vapore e liquido saturo [13].

L'ultimo passo del design è la stima della portata massica da scaricare attraverso il disco per garantire la sicurezza. Prima di procedere con la matematica è però necessario assumere nuovamente scarico monofase vapore e considerare il rilascio isoentropico (valido poiché molto rapido). Per un efflusso di vapore da un orifizio, si nota che la velocità di fuoriuscita continua ad aumentare al diminuire della P a valle fino al raggiungimento di un valore limite. Questo limite è rappresentato dalle condizioni soniche che, non permettendo ai segnali di variazione di pressione a valle di "risalire" al serbatoio, stabiliscono un limite superiore alla portata massica scaricabile.

Per stabilire la situazione che si instaura nei casi in esame (sonica o meno) è necessario valutare

$$\eta_c = (\frac{2}{\gamma + 1})^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \tag{3.8}$$

dove $\gamma = c_p/(c_p - R_u)$ per un gas assunto perfetto. I valori di c_p e della densità del gas alla T di scoppio ρ_{sc}, necessaria in seguito, sono stati stimati dal NIST [11]. Confrontando i valori di $\eta = P_{amb}/P_{sc}$, a quelli ricavati di η_c, si nota che η risulta sempre inferiore. La relazione da utilizzare per il calcolo della portata massica specifica in uscita dal disco, G, è la seguente:

$$G = K_d \sqrt{\gamma P_{sc} \rho_{sc} (\frac{2}{\gamma + 1})^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \tag{3.9}$$

dove ρ_{sc} e P_{sc} sono la densità del gas e la pressione alle 3 condizioni di scoppio. Il valore di K_d è invece una costante correttiva ricavabile dalla normativa API 520 pari a 0.62 per moltissime applicazioni.

In conclusione l'area di membrana del disco di rottura necessaria per mettere in sicurezza il serbatoio di butano alle 3 diverse pressioni di scoppio è ricavabile come :

$$A = \frac{W}{G} P M_{C4} \tag{3.10}$$

dove è necessario convertire la portata massica specifica, G, in dimensioni molari. Tale equazione racchiude il principio di funzionamento del disco di rottura stesso, ovvero garantire un efflusso superiore alla quantità di liquido che evapora allo scoppio al fine di depressurizzare il sistema.

3.8.4. Risultati

In seguito si riportano i risultati ottenuti per le tre diverse situazioni in esame:

$P_{sc}[barg]$	$T_{ev}[°C]$	$D_{disco}[cm]$
1.5	26.12	16.98
2.5	32.16	15.68
3.5	37.47	14.67

Tabella 3.9: Risultati del dimensionamento dei dischi.

Come atteso la temperatura di equilibrio liquido-vapore alle condizioni di scoppio aumenta assieme alla P_{sc}. Si nota inoltre che, al crescere della pressione di scoppio del disco di rottura, il diametro richiesto diminuisce. La ragione di questa tendenza va ricercata nel comportamento dei gas: una compressione maggiore risulta in una maggiore portata di efflusso. È importante sottolineare che tale comportamento è valido in virtù dell'ipotesi di scarico monofase, in quanto la presenza di fase liquida causa una diminuzione della portata volumetrica in uscita, rendendo necessario un disco più grande.

Va inoltre sottolineato che il design di tale strumento di sicurezza esime da ogni complicazione strutturale a valle dello sfiato. Vale infatti l'ipotesi di scarico in ambiente, la quale permette un dimensionamento ideale. Se infatti si vuole far effluire il contenuto del

serbatoio ad un blow down, diretto verso la torcia d'impianto, è necessario conoscere la geometria a valle, in modo da valutare i possibili fattori di riduzione della portata scaricata. Per un dimensionamento di un sistema reale, lo scarico in ambiente di butano, gas infiammabile, non è certamente accettabile. Questo potrebbe infatti portare ad enormi rischi di incendio o esplosione, con catastrofiche conseguenze anche sulle apparecchiature adiacenti.

In conclusione, le scelte conservative assunte nel design permettono di affermare che i risultati proposti abbiano un discreto margine di sicurezza. Tuttavia, si sottolinea che la progettazione effettuata è frutto di importanti assunzioni di idealità, certamente non adatte a situazioni reali.

4 | Analisi tecnico-economica di un Processo di Steam Reforming

4.1. Introduzione e presentazione impianto

In questo capitolo si discuterà il dimensionamento e l'analisi tecnico-economica di un impianto di Steam Reforming su scala industriale.

La configurazione dell'impianto in esame è articolata nelle seguenti sezioni operative, le cui specifiche di progetto sono di seguito riportate. Lo schema di processo (Process Flow Diagram, PFD) è illustrato in Figura 4.1.

- **Alimentazione e Ricircolo:** La corrente di alimentazione alla sezione di reforming presenta una composizione identica a quella definita dalle condizioni operative ottimali nel Capitolo 2. A tale corrente, viene addizionato, a monte del reattore, un flusso di ricircolo proveniente dalla sezione di purificazione, al fine di incrementare la conversione di equilibrio e la resa complessiva del processo.
- **HX-1**: Scambiatore di calore posizionato a valle della sezione di reforming per il raffreddamento dell'effluente del reattore fino a una temperatura $T_{04} = 370°C$.
- **Sezione di *Water Gas Shift***: La conversione del monossido di carbonio avviene in una sezione a doppio stadio con reattori adiabatici (*High-Temperature Shift, HTS, e Low-Temperature Shift, LTS*), separati da una fase di refrigerazione intermedia. Tale configurazione permette di raggiungere una resa di idrogeno del 90% del valore teorico. La temperatura in ingresso allo stadio *LTS* è pari a $T_{07} = 220°C$.
- **HX-2**: Scambiatore di calore in cui avviene un primo raffreddamento del flusso uscente dalla sezione *WGS* tramite acqua di caldaia a 1.5 bar. La corrente è raffreddata fino a una temperatura di $20°C$ sopra il punto di rugiada della miscela.
- **HX-3**: Scambiatore di calore in cui si utilizza acqua di falda a $T = 20°C$ e pressione di 5 bar per raffreddare ulteriormente la corrente in uscita dal HX-2. Le perdite di carico sono pari a 0.5 bar sia lato tubi che lato mantello.

- **Flash**: Separatore di fase impiegato per la rimozione della frazione liquida condensata presente nella corrente di processo prima della *PSA (Pressure Swing Adsorption)*.
- **HX-4**: Scambiatore di calore ausiliario, di dimensioni ridotte, che porta la corrente di processo a $20°C$. Nella trattazione, visto il ridotto salto termico, è considerato come parte integrante della PSA.
- **PSA (*Pressure Swing Adsorption*)**: Sistema di adsorbimento impiegato per la separazione di idrogeno puro al 99%. Il ciclo operativo, rappresentato schematicamente con tre letti adsorbenti, si basa su una variazione ciclica della pressione per ottimizzare l'adsorbimento delle impurità e il successivo desorbimento.
- **Linea di Ricircolo**
  - **Compressione:** a frazione di off-gas da ricircolare viene compressa fino a 28 bar.
  - **Assorbimento CO_2:** A valle della compressione, uno step di assorbimento provvede al recupero del 98% della CO_2 e della totalità dell'acqua residua.
  - **HX-5:** La corrente di ricircolo purificata viene riscaldata alla temperatura di ingresso del reformer, completando così il ciclo.

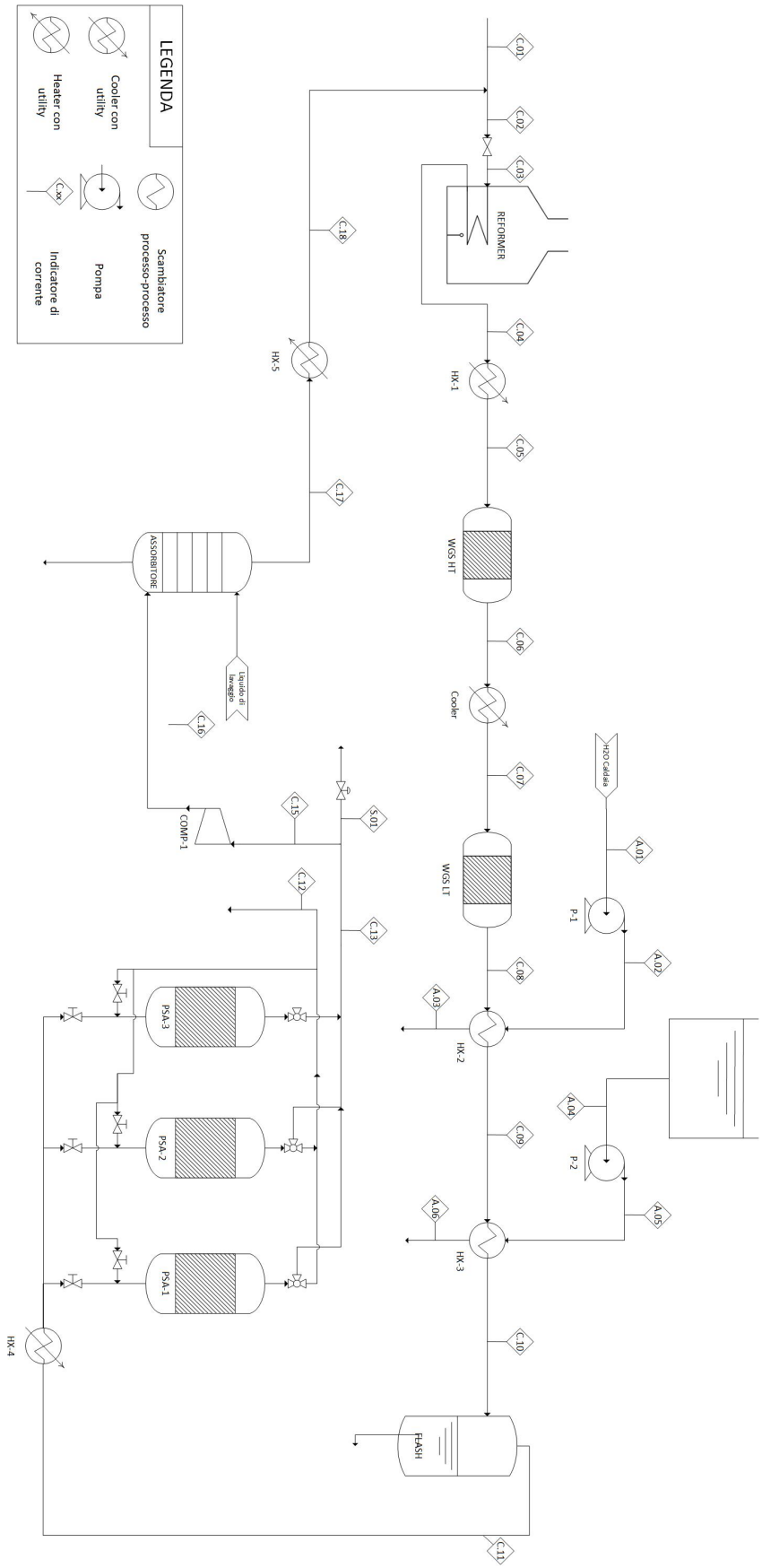


Figura 4.1: PFD dell'impianto da dimensionare.

4.2. Scelta frazione di spurgo

Uno dei parametri che più influisce sul funzionamento dell'intero impianto considerato è la frazione di off-gas destinati allo spurgo. Non è infatti possibile ricircolare al reattore tutta la corrente in uscita dalla *PSA*, in quanto si incorrerebbe inevitabilmente in un aumento non controllato della portata d'impianto. La rimozione del ricircolo, invece, comporterebbe l'impossibilità di recuperare il metano non reagito nella sezione di reforming.

La scelta di una frazione di spurgo maggiore permette di avere una minor quantità di gas nel loop di produzione dell'idrogeno, contribuendo quindi ad un abbassamento della potenza assorbita dal compressore C1 e dalle pompe P1 e P2, oltre che del calore scambiato nei vari scambiatori presenti. Ne risulta così un abbassamento dei costi di realizzazione e gestione relativi di suddette apparecchiature, in quanto avranno dimensioni più contenute e avranno minori richieste energetiche.

Di contro, un abbassamento della portata riciclata porta alla comparsa e al successivo aumento della frazione di liquido in ingresso al compressore, condizione altamente problematica per il suo funzionamento.

Si vuole quindi raggiungere un compromesso, ovvero trovare la frazione di spurgo massima ottenibile prima della formazione di liquido al compressore. Si procede quindi alla risoluzione dell'intero impianto con valori crescenti della frazione di spurgo, valutando le potenze assorbite dal compressore e da una delle due pompe, oltre che del calore scambiato da uno degli scambiatori. Si verifica inoltre l'eventuale presenza di liquido al compressore.

I risultati di tale operazione sono riassunti nella tabella 4.1. Come si può notare, la comparsa della fase liquida si ha in corrispondenza di una percentuale di spurgo del 23%. Si sceglie pertanto di operare l'impianto ad una percentuale appena più bassa, ovvero al 22%. L'intrusione di liquido all'interno del compressore può comunque essere ulteriormente scongiurata tramite l'inserimento di knock-out drum a monte di quest'ultimo.

Purge	**Q-P2 [kW]**	**Q-HX2 [kW]**	**Q-C1 [kW]**	**Liquido in C1 [-]**
20%	1.067	$4.07 \cdot 10^6$	2033	No liq. in C1
22%	1.060	$4.01 \cdot 10^6$	1888	No liq. in C1
23%	1.058	$3.99 \cdot 10^6$	1835	Liq. in C1
24%	1.056	$3.97 \cdot 10^6$	1776	Liq. in C1
30%	1.046	$3.86 \cdot 10^6$	1495	Liq. in C1

Tabella 4.1: Effetto dello spurgo sulle potenze richieste dalle apparecchiature e sulla presenza di liquido al compressore

4.3. Dimensionamento scambiatore HX-2

4.3.1. Informazioni generali

All'interno dell'impianto di steam reforming da gas naturale considerato, risulta cruciale il dimensionamento dello scambiatore HX-2. Tale apparecchiatura viene posizionata a valle della sezione di Water Gas Shift, a capo di un treno di unità di scambio termico che preparano la corrente di processo alle operazioni unitarie successive.

E' necessario definire i flussi disponibili per garantire le specifiche richieste. Innanzitutto, la corrente gassosa deve essere raffreddata da $T_{in} = 244°C$ ad una temperatura di 20°C superiore alla temperatura di rugiada della miscela, la quale si attesta a $T_{out} = 177.1°C$. La corrente di processo presenta una portata di $\dot{n}_{in} = 1712\ kmol/h$ e una composizione molare di:

CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O
0.1334	0.1297	0.0053	0.5031	0.2285

Per poter garantire questo salto termico è disponibile una portata di acqua da caldaia, assunta in condizioni di liquido saturo a 0.8 bar. Ricavando i dati tecnici dalle tabelle termodinamiche dell'acqua [14], la temperatura sarà di $T_{H2O} = 93.52°C$. Questa corrente viene compressa attraverso la pompa P1 senza causare alcun considerevole aumento di temperatura. Di conseguenza, l'acqua di servizio utilizzata in HX-2 entra alle condizioni di $T_{H2O,in} = 93.52°C$ e $P_{H2O,in} = 1.5$ bar.

La richiesta è di considerare perdite di carico di 0.7 bar a cavallo del mantello e dei tubi dello scambiatore, da verificare a seguito della progettazione dell'apparecchiatura. Non sono presentati vincoli su efficienza e ingombro di HX-2, dunque si procede con l'obiettivo di offrire uno scambio termico efficiente, considerando anche l'ottimizzazione dei costi.

4.3.2. Ipotesi e scelte progettuali

Definite le correnti in gioco, è necessario introdurre le scelte di design effettuate e le ipotesi semplificative assunte nel dimensionamento preliminare dello scambiatore. Innanzitutto, HX-2 è assunto adiabatico verso l'esterno, dunque il calore è trasferito esclusivamente dalla corrente gassosa di processo all'acqua bollente. Si opta per uno scambiatore Shell&Tube di tipologia U-Tube, in cui lato tubi fluisce la corrente gassosa mentre l'acqua di raffreddamento è posizionata nel mantello.

Questa configurazione permette di contenere le perdite di carico della corrente gassosa, oltre a facilitare la manutenzione in caso di erosione e danni generati da quest'ultima sulle

condutture. Inoltre, far scorrere acqua nello shell rappresenta una scelta cruciale per la progettazione proposta dello scambiatore. Si ipotizza infatti di lavorare in un mantello costantemente riempito di acqua in condizioni di liquido saturo fino al di sopra dei tubi. In questo modo è possibile garantire uno scambio con liquido bollente perfettamente miscelato ed in quiete, dal momento che l'ebollizione aumenta il rimescolamento e la corrente refrigerante in ingresso è nettamente inferiore alla massa di acqua contenuta nello scambiatore. Una scelta di questo tipo prevede spesso l'utilizzo di ribollitori di tipo Kettle che, per evitare trascinamento di particelle di liquido nelle apparecchiature a valle, abbiano sezione e distanza dal pelo libero maggiori. Tuttavia si ipotizza un ricircolo di quest'acqua, previo passaggio in un condensatore per cedere la potenza calorifica tramite la pompa P1. Dunque non risulta necessario implementare delle soluzioni che escludano totalmente la presenza di liquido a valle di HX-2, dal momento che tale corrente è comunque destinata ad essere condensata.

Per quanto riguarda lo scambio termico, si prendono in considerazione i fattori di sporcamento su entrambe le facce delle condutture. I valori utilizzati sono di $R_{H2O} = 0.0002\ m^2K/W$ e $R_{gas} = 0.0001\ m^2K/W$. Sarebbe infatti imprudente la scelta di trascurare tali resistenze aggiuntive, soprattutto nel lato mantello, dove l'acqua bollente può causare depositi di carbonati. Per quanto riguarda il gas, la resistenza scelta rappresenta un valore conservativo. Per contenere la precipitazione, usare acqua trattata o demineralizzata, dal momento che si lavora a ciclo chiuso, è una scelta ingegnosa, oltre a garantire manutenzione e controllo costanti.

Viene trascurata la resistenza offerta dallo spessore delle tubazioni, considerando ottima la conducibilità dell'acciaio AISI 304, selezionato per il progetto. È possibile arrivare a tale conclusione da tabelle tecniche di fornitori e con relazioni ASME [15] come:

$$t_w = \frac{P_i \cdot D_e}{2(SE + P_iY)} \tag{4.1}$$

dove P_i è la pressione operativa, D_e il diametro esterno della tubatura, S il massimo sforzo sopportabile dall'acciaio a 250°C, E ed Y coefficienti di qualità del materiale [16]. Svolgendo il calcolo per tubature da 1.5 pollici, è possibile stimare che, per acciaio inox AISI 304, uno spessore di circa 2 mm sia in grado di resistere a pressioni superiori a 30 bar. Dunque, avendo uno spessore molto ridotto, lo si considera trascurabile insieme alla resistenza da esso offerta nella modellazione dello scambio termico.

Si lavora infine in ipotesi di perdite di carico concentrate completamente in ingresso nel lato mantello, in modo da considerare il mezzo termico refrigerante a temperatura costante. La portata di acqua circolante sarà dunque quella che, per raffreddare la corrente

di processo del ΔT fissato, evapora completamente. Tale ipotesi è ben supportata dalla miscelazione ipotizzata nello shell, dove liquido e vapore saturo si troveranno in equilibrio a 0.8 bar. Per quanto concerne le perdite di carico lato tubi, queste vengono spezzate in due macro contributi. Usando una relazione come

$$\Delta P_{tot}^{tubi} = \rho_{gas} \frac{v_{gas}^2}{2} 4f^* \frac{L}{D_{in,tubi}} + 2.5\rho_{in} \frac{v_{in}^2}{2} \tag{4.2}$$

dove $f^* = 0.0576 Re^{-0.2}$ è il fattore d'attrito per moto turbolento, si considera il primo termine come perdita di carico distribuita nelle tubature, mentre il secondo come concentrata all'imbocco dei condotti, dunque valutato alle condizioni di ingresso. Si attende una leggera sottostima delle perdite di carico, per questo lo scambiatore viene progettato per fornire un certo margine di sicurezza su P_{out}^{tubi}. Nel calcolo delle proprietà della fase gassosa è stata utilizzata l'equazione di stato dei gas perfetti.

4.3.3. Processo di dimensionamento

Introdotte le ipotesi e definite le scelte progettuali, il dimensionamento inizia calcolando la portata d'acqua, che nel mantello evapora completamente, necessaria per garantire le prestazioni. Risulta necessario calcolare la quantità di calore da rimuovere alla corrente di processo. A tal fine si calcola la temperatura media $T_{med} = (T_{in} + T_{out})/2$ alla quale valutare le proprietà del flusso gassoso. Nota la composizione in ingresso è possibile, tramite i polinomi NASA [1], risalire ai calori specifici molari delle singole specie e, facendo una media ponderata sull'abbondanza relativa, trovare $c_{p,mix}$. Dunque si calcola il calore totale scambiato $\dot{Q}_{HX-2} = 1.11\ MW$ con la relazione

$$\dot{Q}_{HX-2} = \dot{n}_{in} c_{p,mix} (T_{in} - T_{out}) \tag{4.3}$$

Una volta valutato il calore richiesto, è possibile calcolare la portata totale di acqua evaporante necessaria a rimuovere tale potenza termica dal processo utilizzando

$$\dot{n}_{H2O} = \frac{\dot{Q}_{HX-2}}{\Delta h_{ev}} \tag{4.4}$$

dove Δh_{ev} è il calore latente di evaporazione dell'acqua a 0.8 bar, ricavato da tabelle tecniche [14]. Ne risulta $\dot{n}_{H2O} = 27.12\ mol/s$, equivalente a circa mezzo litro di acqua al secondo, da confrontare col valore finale di $m_{H2O,shell}$ per verificare l'ipotesi di ebollizione in quiete.

Calcolata la portata evaporante necessaria per il raffreddamento della corrente, si procede

con il dimensionamento dello scambiatore andando a valutare il coefficiente di scambio globale U. Il profilo termico all'interno delle singole tubature segue l'andamento in Figura 4.2. Si nota come, a causa delle resistenze convettive e di sporcamento, tre grandezze

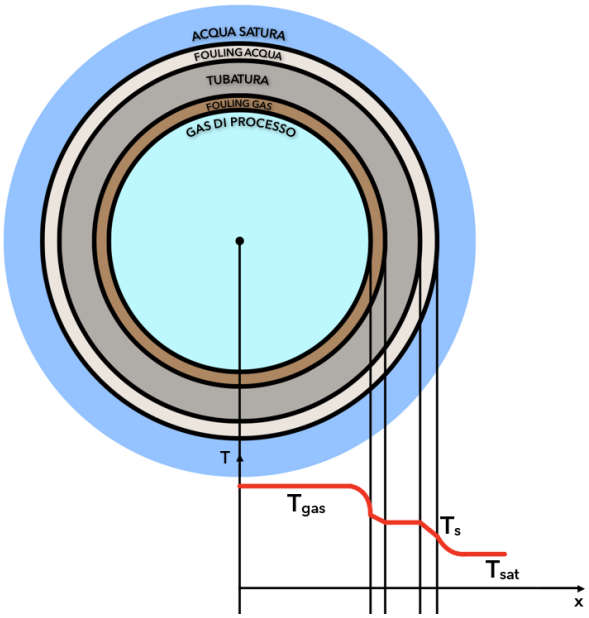


Figura 4.2: Profilo di temperatura nelle tubazioni.

risultano essenziali per la caratterizzazione del sistema. T_{gas} è la temperatura dei gas all'interno della tubatura, assunta costante in direzione radiale fino all'inizio dello strato limite termico interno. T_s è la temperatura di parete direttamente a contatto con l'acqua satura, ovvero quella assunta oltre lo strato di sporcamento causato dalla precipitazione di carbonati. Questo dettaglio è importante poiché anche R_{H2O} sarà inserita nel calcolo di questa temperatura, permettendo una maggiore affinità con le correlazioni utilizzate nel seguito. Resta incognita la reale temperatura di parete, la quale non risulta cruciale per la trattazione proposta. Infine T_{sat} è la temperatura di ebollizione dell'acqua, assunta costante nel mantello.

Per poter dimensionare lo scambiatore, si procede con la soluzione dei bilanci infinitesimi lungo la coordinata spaziale x:

$$\frac{dT_{gas}}{dx} = -\frac{U(T_{gas} - T_{sat})}{c_{p,gas}\dot{n}_{in}} \pi D_{in,tubi} N_{tubi} \tag{4.5}$$

$$\frac{dP}{dx} = -\rho_{gas} \frac{v_{gas}^2}{2} \frac{4f^*}{D_{in,tubi}} \tag{4.6}$$

L'obiettivo del design è, risolvendo i bilanci con un algoritmo ODE, ricavare la lunghezza L_{tubi} necessaria per raffreddare i gas in uscita a T_{out}, rispettando il vincolo di perdite di

carico. Le condizioni iniziali sono rappresentate da T_{in} per la temperatura del gas e da P_{tubi} per la pressione. Questo valore è ricavato rimuovendo dalla pressione di processo in ingresso allo scambiatore, pari a 26.5 bar, la perdita di carico concentrata menzionata nella sezione precedente. Il seguente approccio permette una precisione superiore nella determinazione delle proprietà della corrente gassosa, ipotizzata come miscela di gas perfetti. Le proprietà di miscela sono valutate con le stesse modalità del capitolo 1.

Al fine di stimare U, sarà dunque necessario ricavare, oltre ai già noti fattori di sporcamento, entrambi i coefficienti liminari di scambio h_{tubi} e h_{shell}, i quali regolano il flusso di calore dalla corrente gassosa all'acqua bollente al progredire della coordinata spaziale di HX-2. Per quanto concerne il lato tubazioni, si ricorre alla correlazione di Dittus-Boelter per flussi completamente turbolenti:

$$h_{tubi} = \frac{\lambda_g}{D_{in,tubi}} \cdot 0.023 Re^{4/5} Pr^{1/3} \tag{4.7}$$

In questo caso le proprietà della fase gassosa vengono valutate per infinitesimi seguendo l'andamento della temperatura e della pressione all'interno della tubazione, poiché le grandezze da cui $Re = \frac{\rho_{gas} v_{gas} D_{in,tubi}}{\mu_{gas}}$ e $Pr = \frac{\mu_{gas} c_{p,gas}}{\lambda_{gas}}$ dipendono sono fortemente influenzate da esse. Inoltre, la velocità deve tener conto del numero di tubi presenti nello scambiatore, poiché la portata molare si ripartisce tra le condutture. Per la valutazione del coefficiente liminare di scambio lato mantello h_{shell}, si ricordano le ipotesi introdotte precedentemente. Infatti, trascurando il movimento dell'acqua e ipotizzando la completa immersione delle tubature al di sotto del pelo libero di liquido saturo, è possibile ricorrere alla teoria dell'ebollizione nucleata causata dal contatto con una superficie calda [17]. Si utilizzano la lunghezza caratteristica L_c, numero di Prandtl per liquido saturo e il numero di Jakob definiti come:

$$L_c = \left(\frac{\sigma}{(\rho_l - \rho_v) g}\right)^{1/2} \tag{4.8}$$

$$Pr_l = \frac{\mu_l c_{p,l}}{\lambda_l} \tag{4.9}$$

$$Ja_l = \frac{c_{p,l}(T_s - T_{sat})}{\Delta h_{ev}} \tag{4.10}$$

Dove σ è la tensione superficiale dell'acqua, λ_l e μ_l la conducibilità e viscosità dinamica che, come tutte le proprietà dell'acqua, sono calcolate in condizioni di liquido saturo, eccetto per ρ_v densità di vapore saturo. I dati dell'acqua sono estratti dal NIST [18], mentre le proprietà di miscela sono calcolate come nel capitolo 1 [5]. Ricavando dai manuali i coefficienti di interazione acqua-acciaio inossidabile $C_{nb} = 0.013$ e $m = 2$ è

possibile calcolare il coefficiente liminare:

$$h_{shell} = \frac{\lambda_l}{L_c} \frac{Ja_l^2}{C_{nb}^3 Pr_l^m} \tag{4.11}$$

Dal momento che h_{shell} dipende dalla temperatura di parete, è necessario stimare T_s ad ogni iterazione. Eguagliando i calori fluenti sulle due facce della tubatura, di spessore trascurabile per garantire $A_{in,tubi} = A_{out,tubi}$ è possibile ricavare T_s azzerando

$$U_{in}(T_{gas} - T_s) - h_{shell}(T_s - T_{sat}) = 0 \tag{4.12}$$

dove $U_{in} = (1/h_{tubi} + R_{gas} + R_{H2O})^{-1}$. Questa equazione permette di ricavare dunque sia la temperatura di parete che il valore di h_{shell} al progredire dello scambio termico lungo HX-2. Infine si procede con la stima di U che, avendo ipotizzato lo spessore trascurabile, vale

$$U = (\frac{1}{h_{tubi}} + \frac{1}{h_{shell}} + R_{gas} + R_{H2O})^{-1} \tag{4.13}$$

4.3.4. Risultati e grafici

Andando ad integrare con un algoritmo ODE i bilanci energetici 4.5 e 4.6 è possibile osservare l'andamento dell'area di scambio richiesta e delle cadute di pressione al variare dei due principali gradi di libertà: $D_{in,tubi}$ e N_{tubi}. La scelta ricade su una disposizione di 11 tubi con diametro interno di 1.5 pollici ($\sim 3.81\ cm$), con uno spessore di 2 millimetri trascurato nella trattazione. La disposizione dei tubi, proposta in figura 4.3, presenta un

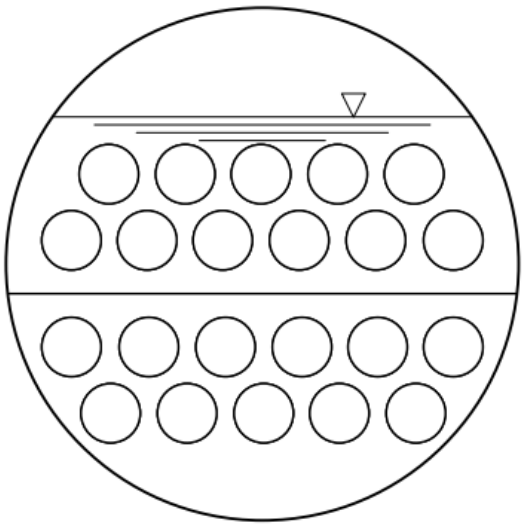


Figura 4.3: Disposizione tubi proposta.

passo triangolare per garantire ottima miscelazione e ridotta sintesi di cuscini di vapore, i quali ridurrebbero lo scambio termico. Le tubature sono inoltre decentrate verso il basso, permettendo completa immersione in acqua satura e sufficiente distanza tra pelo libero e uscita del mantello, posta in alto ma non presente in grafica. La linea orizzontale separa gli 11 tubi di mandata da quelli di ritorno nella geometria U-Tube. La configurazione selezionata fornisce i seguenti risultati:

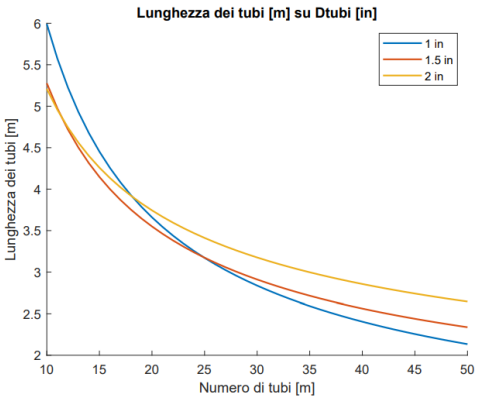
$A_{scambio}[m^2]$	$L_{tubi}[m]$	$P_{out}^{tubi}[bar]$	$P_{out}^{shell}[bar]$	U $[W/m^2K]$
6.55	4.98	25.84	25.8	1438.3

Tabella 4.2: Risultati del dimensionamento dello scambiatore HX-2.

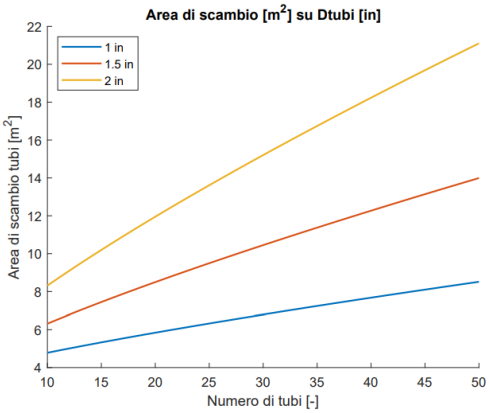
Le dimensioni finali confermano che $\dot{m}_{H2O} << m_{H2O,shell}$, dunque l'ipotesi di quiete dell'acqua all'interno del mantello risulta ragionevole. Inoltre, la velocità elevata del gas nelle tubature garantisce un regime di moto completamente turbolento, validando le correlazioni utilizzate per f^* e h_{tubi}.

Le decisioni progettuali sono derivate in funzione degli andamenti delle grandezze principali all'interno dello scambiatore al variare di $D_{in,tubi}$ e N_{tubi} in figura 4.4. Si nota immediatamente come delle tubature da 1 pollice di diametro interno siano inaccettabili per via delle eccessive perdite di carico indotte. La scelta ricade dunque sulla misura di 1.5 pollici a causa della minore area utile richiesta dallo scambiatore per effettuare il salto termico. Anche i costi seguono una tendenza analoga ad A, confermando la selezione effettuata.

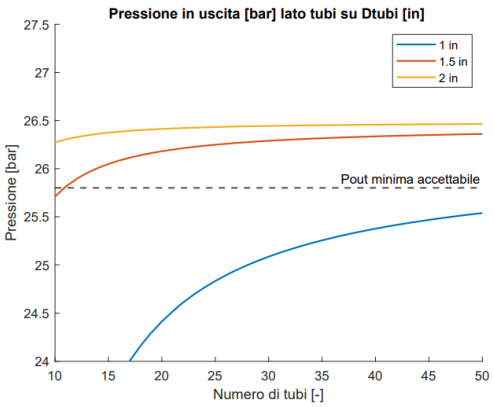
Si ricorda infine che, a causa delle ipotesi semplificative adottate nella soluzione dello scambio termico, nel design di disposizione e nella stima dei costi, il progetto proposto per lo scambiatore HX-2 rappresenta solo un disegno preliminare su cui basarsi per una reale apparecchiatura d'impianto.



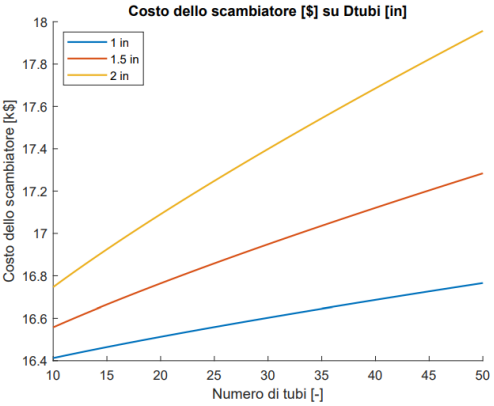
(a) Andamento lunghezza dei tubi.



(b) Andamento area dei tubi.



(c) Andamento P_{out} dei tubi.



(d) Andamento costo dei tubi.

Figura 4.4: Andamento grandezze in funzione di $D_{in,tubi}$ e N_{tubi}

4.4. Dimensionamento compressore C-1

L'obiettivo della sezione corrente è arrivare ad un dimensionamento del compressore C1 in termini di tipologia e potenza assorbita, da utilizzare successivamente come base di partenza per una stima dei costi del macchinario stesso. La funzione del compressore, collocato sulla linea di ricircolo posta all'uscita della PSA, è di ricomprimere una parte degli off-gas provenienti da quest'ultima. Questi vengono poi ricircolati al reattore in seguito al passaggio in assorbitore, per rimuovere anidride carbonica ed acqua, e in uno scambiatore, per innalzarne la temperatura. Come base di partenza per i calcoli si utilizza lo stesso modello di impianto, creato con Aspen®, già sfruttato per la determinazione della frazione di spurgo. Da quest'ultimo vengono ricavati tutti i valori delle proprietà delle correnti, quali ad esempio portata, temperatura, composizione, viscosità e calori specifici.

È importante notare come il dimensionamento del compressore sia strettamente legato a quello delle linee a monte dello stesso. Infatti, esse influenzano le cadute di pressione del fluido che scorre al loro interno, le quali devono essere adeguatamente compensate per ottenere la medesima pressione della corrente C.01 al punto di miscelazione con la corrente di ricircolo. A seconda della pressione e della temperatura di uscita dal compressore, però, cambiano le proprietà della miscela; di conseguenza, la configurazione delle linee a monte e l'entità delle perdite di carico lungo le stesse. Si rende quindi necessario un processo iterativo a cui, ad un primo dimensionamento di massima della linea di ricircolo, fa seguito la progettazione del compressore e successivamente un ricalcolo delle caratteristiche delle tubazioni al suo seguito. Si verifica infine il rispetto dei vincoli progettuali.

4.4.1. Definizione iniziale delle linee a valle del compressore

Al fine di dare una definizione preliminare delle caratteristiche della linea a valle del compressore, si procede nel modo seguente:

1. Descrizione della linea in termini di quante e quali apparecchiature e valvole sono presenti.
2. Stima di di primo tentativo della lunghezza dei tubi e del numero di gomiti presenti.
3. Calcolo delle proprietà chimico-fisiche dei fluidi trasportati tramite Aspen®.
4. Scelta della tipologia di tubazione da utilizzare.
5. Determinazione delle perdite di carico distribuite e concentrate, unendo i dati ricavati nei punti precedenti.

Configurazione della linea

L'ipotesi della configurazione costruttiva della linea si rende necessaria in quanto le apparecchiature ed il valvolame presente sono la principale fonte di perdite di carico concentrate. Dalla lunghezza dei tubi, invece, dipendono le perdite di carico distribuite. La linea ipotizzata è rappresentata in figura 4.5.

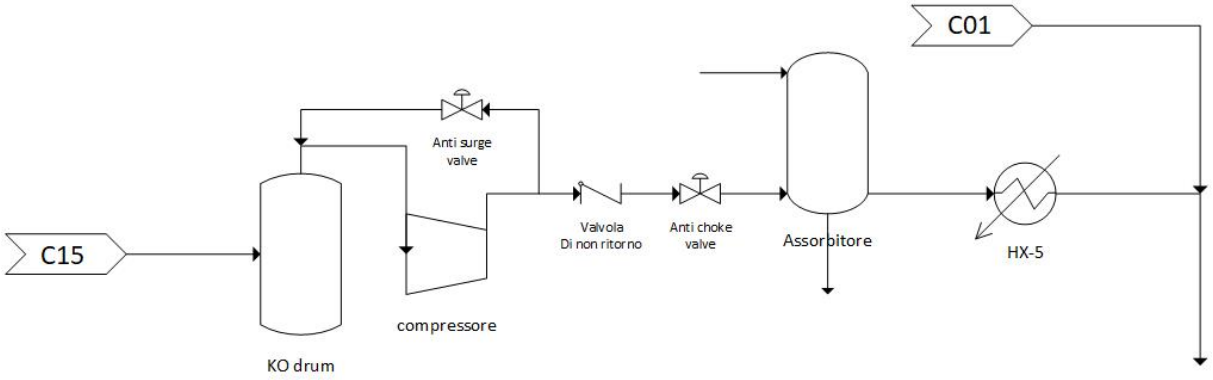


Figura 4.5: PFD della sezione d'impianto del compressore.

Le considerazioni fatte per giungere a tali conclusioni sono le seguenti:

- All'ingresso del compressore la pressione corrisponde a quella nominale di uscita dalla PSA (1 bar). Si considera che tale valore tenga già conto delle perdite di carico causate dal KO-drum, dal giunto per il collegamento del bypass per l'anti-surge e dalla lunghezza dei tubi di collegamento fra tali apparecchiature.
- Si assume che l'ingresso e l'uscita della linea si trovino alla stessa altezza, verosimilmente all'incirca al livello del terreno, in modo da poter trascurare l'apporto energetico necessario ad un eventuale sollevamento del fluido di processo.
- All'uscita del compressore si considera l'inserimento del giunto a tre vie necessario per il collegamento del bypass per l'anti-surge. Quest'ultimo, detto anche pompaggio, si verifica in concomitanza di un forte abbassamento di portata circolante, il quale porta il valore del flusso al di sotto di un limite specifico, detto "surge line". In queste condizioni il compressore non riesce a garantire un rapporto di compressione sufficientemente alto. Di conseguenza si verificano inversioni di flusso, le quali causano aumenti non controllati di temperatura, vibrazioni, rumori ed in generale danni anche molto gravi alla macchina. Il bypass serve quindi a ricircolare una parte della portata in modo da aumentare "artificialmente" la quantità di fluido elaborato dal compressore. Tale linea è normalmente chiusa, per cui gli effetti di un eventuale scambiatore presente su di essa, necessario per abbassare la temperatura di rein-

vio al compressore, non vengono considerati. Tuttavia, dal momento che anche un giunto in cui non scorre portata causa perdite di carico, si considera comunque la sua presenza. Questo è necessario poiché si introduce una discontinuità nelle pareti dei condotti.

- In coda al giunto a tre vie si ipotizza l'inserimento di una valvola di non ritorno, necessaria per evitare ritorni di portata al compressore. Inoltre si aggiunge una valvola per l'anti-choke, la quale aumenta le perdite di carico in modo da evitare il raggiungimento delle condizioni di blocco sonico. La valvola in questione può anche essere utilizzata, all'evenienza, come valvola di regolazione tramite laminazione in mandata. Si è deciso di considerare l'inserimento della valvola per l'anti-choke in virtù delle elevate portate elaborate dal compressore, nell'ordine dei 10000 kg/h. Queste renderebbero molto probabile l'insorgere del blocco sonico nel caso di diminuzione delle perdite di carico a valle.

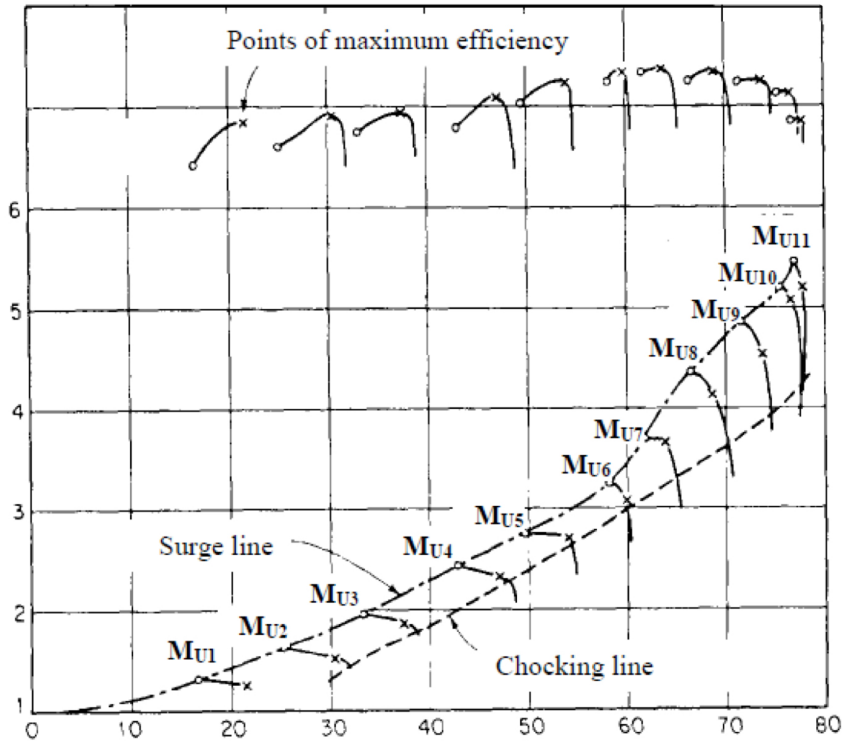


Figura 4.6: Tipico diagramma per l'individuazione delle curve di surge e choke in funzione del rapporto di compressione, portata adimensionale e numero di Mach periferico.

- Relativamente all'assorbitore, non avendo alcuna informazione sulle sue caratteristiche costruttive, lo si considera come un serbatoio dove si hanno perdite di carico in entrata e in uscita.

- Come per tutti gli scambiatori con utility presenti in impianto, si considerano trascurabili le perdite di carico associate allo scambiatore HX-5.
- Per ultimo, si tiene anche conto della presenza del giunto a tre vie per il collegamento con la linea C.01.

Lunghezze e deviazioni

Normalmente, i fattori che principalmente condizionano la lunghezza ed il percorso delle tubazioni sono i vincoli progettuali dati dalla conformazione del terreno e dalle caratteristiche geografiche ed atmosferiche dell'area su cui sorgerà l'impianto. Queste influenzano significativamente la collocazione delle varie unità di processo. Non disponendo però di tali informazioni, si effettuano le valutazioni necessarie basandosi su un altro fattore, anch'esso di primaria importanza: la sicurezza industriale e la prevenzione delle perdite economiche. La distanza tra le varie unità è infatti uno degli elementi che più condizionano l'evoluzione di un fenomeno incidentale. Incendi o esplosioni in aree congestionate causano tendenzialmente danni molto maggiori che in zone dove vengono rispettati adeguati criteri di distanziamento tra i vari reparti operativi. Il gruppo assicurativo francese AXA fornisce delle indicazioni sulle minime distanze da mantenere sia fra le singole apparecchiature che tra le varie sezioni degli impianti operanti nel settore chimico e petrolchimico [19]. Sulla base di tali indicazioni, sintetizzate rispettivamente nelle tabelle 4.7 e 4.8, è possibile ricavare delle stime soddisfacenti per la lunghezza delle linee. Tuttavia, poiché non ha senso aspettarsi che tutti i collegamenti consistano in delle linee rette disposte lungo la direttrice ottimale di collegamento fra unità, i valori minimi ricavati vengono cautelativamente raddoppiati. Viene inoltre conteggiata la presenza di quattro collegamenti a gomito su ogni connessione. In questo modo si è sufficientemente certi di poter sempre collegare due apparecchiature seguendo un percorso non diretto (necessario, ad esempio, per aggirare eventuali ostacoli) che colleghi due flange allineate su due rette sghembe e poste ad altezze differenti, come in figura 4.9.

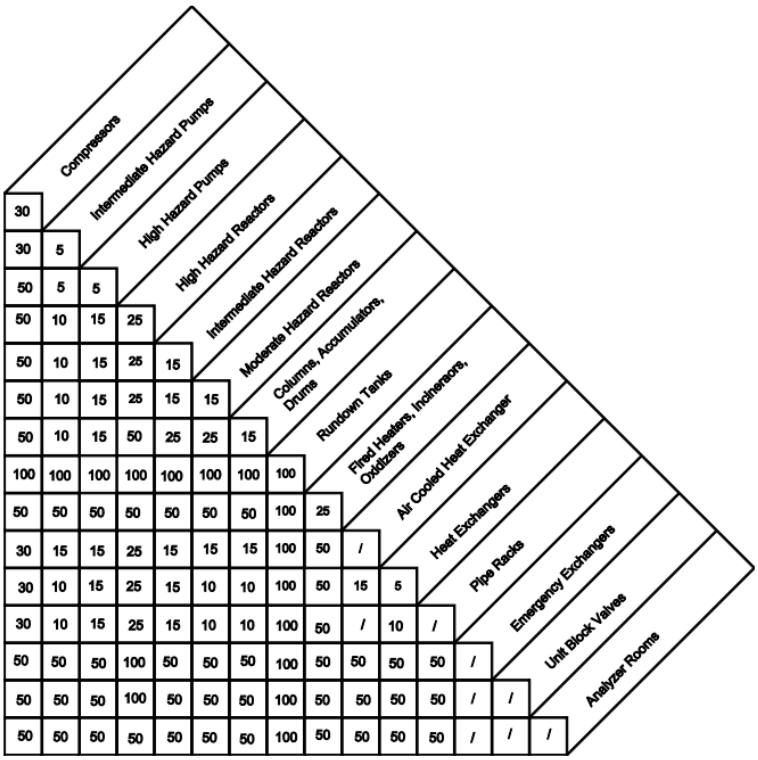


Figura 4.7: Spaziature consigliate per impianti petrolchimici (A).

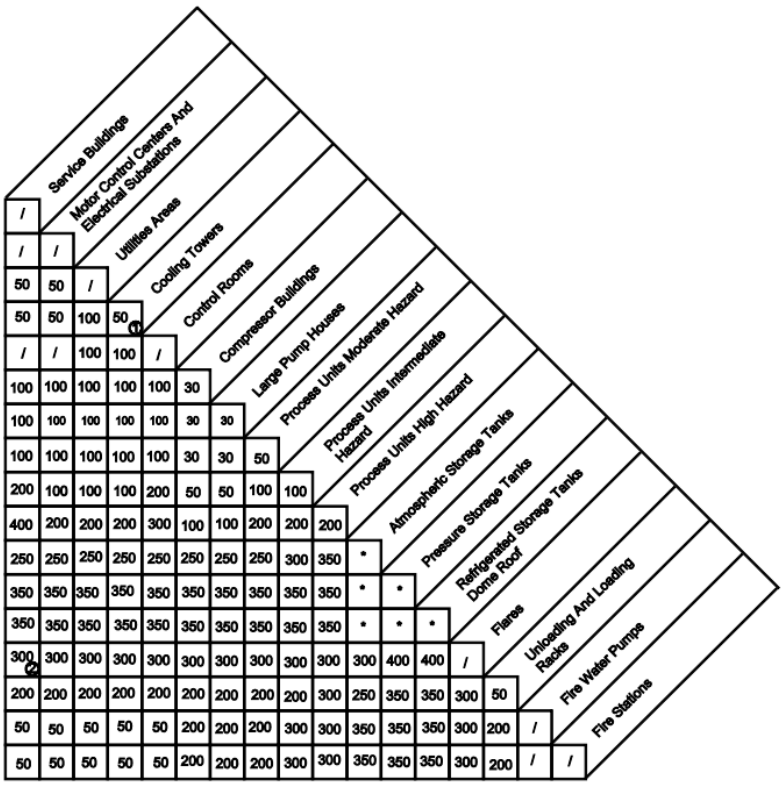


Figura 4.8: Spaziature consigliate per impianti petrolchimici (B).

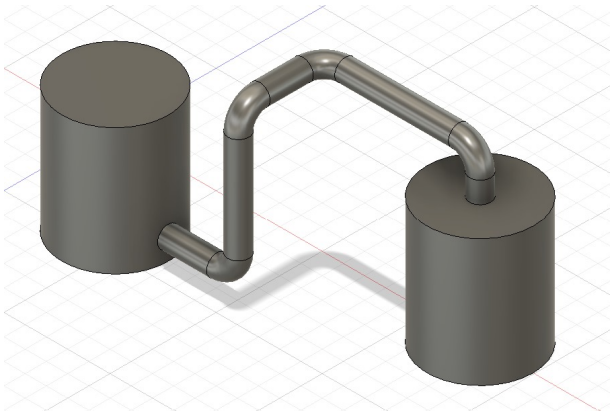


Figura 4.9: Esempio di collegamento modellato in 3D.

Una sintesi delle considerazioni così fatte è riportata nella tabella seguente:

Parametro	**C.16**	**C.17**	**C.18**
Tipo di collegamento	Inter-unità	Inter-unità	Intra-unità
Elemento 1	Edificio compressore	Assorbitore	HX-5
Classe Elemento 1	-	Intermediate hazard	-
Elemento 2	Assorbitore	Area scambiatore	Reformer
Classe Elemento 2	Intermediate hazard	-	Intermediate hazard
L_{min} $[ft]$	50	100	15
L_{tot} considerata $[ft]$	100	200	30

Tabella 4.3: Tabella riassuntiva delle connessioni tra unità con parametri in riga.

La classificazione della pericolosità dei vari elementi è stata fatta seguendo le indicazioni presenti nello stesso documento.

Calcolo delle proprietà chimico-fisiche delle correnti

Prima di passare alla fase di calcolo, rimangono da reperire diverse proprietà relative alle correnti trattate. Tali grandezze, elencate nella tabella 4.4, vengono ricavate tramite il software Aspen®. L'utilizzo di tali informazioni sarà meglio discusso nelle sezioni seguenti. Per la definizione del materiale dei tubi si rimanda al capitolo 4, concernente la definizione delle linee d'impianto.

Scelta della tipologia delle tubazioni

A questo punto, si procede con il calcolo delle effettive dimensioni delle tubazioni. Si procede nel modo seguente:

Proprietà	Necessaria per
Temperatura	Materiale dei tubi, s_{tubi}, c
Pressione	s_{tubi}
Composizione	Materiale dei tubi
Portata volumetrica	D_{tubi}
Densità	D_{tubi}, ΔP_{tot}
γ (c_p/c_v)	c
Peso molecolare	c

Tabella 4.4: Relazione tra proprietà fisiche e utilizzo nella trattazione. c è la velocità del suono, D_{tubi} il diametro dei tubi, s_{tubi} lo spessore dei tubi, ΔP_{tot} le perdite di carico.

1. Sulla base della densità della corrente, si determina il valore della velocità ottimale della corrente grazie alle correlazioni sviluppate da Simpson nel 1968.

Fluid Density kg/m^3	Velocity m/s
1600	2.4
800	3.0
160	4.9
16	9.4
0.16	18.0
0.016	34.0

Figura 4.10: Velocità ottimale in funzione del fluido.

2. Conoscendo la velocità ottimale e la portata, si risale dapprima alla misura della sezione ideale del tubo e successivamente al valore del diametro, il quale permette di ottenere esattamente la velocità indicata da Simpson.

3. Poiché le tubazioni commercialmente disponibili hanno delle dimensioni standardizzate, utilizzando delle tabelle tecniche fornite sul manuale Perry[17], si trova la combinazione di diametro nominale e schedula che fornisce il valore del diametro interno più vicino a quello ottimale. Nel caso non esistesse un'esatta corrispondenza, si approssima per eccesso, in modo da garantire perdite di carico minori.

4. Si determina la velocità del suono nella miscela con la formula

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{PM}} \tag{4.14}$$

dove γ è il rapporto tra i calori specifici della miscela, R la costante universale dei gas, T e PM la temperatura di miscela e il peso molecolare di miscela. Successivamente, si stima il numero di Mach, calcolato con la velocità della corrente nel tubo

commerciale, verificando che $Ma \leq 0.3$. La verifica in questione si rende necessaria in quanto il calcolo delle perdite di carico sarà effettuato approssimando il gas a fluido incomprimibile. Tuttavia, tale approssimazione è lecita solo se, appunto, il numero di Mach è inferiore a 0.3 [20]. Se il vincolo in esame è rispettato si procede al prossimo punto, altrimenti si seleziona un tubo con diametro interno maggiore al fine di diminuire la velocità.

5. Si controlla che la tubazione selezionata sia in grado di resistere alle condizioni di temperatura e pressione a cui è soggetta. La verifica viene fatta secondo le normative ASME B31.3 utilizzando un software di calcolo [21]. Temperature più alte abbassano la massima pressione interna sopportabile dalle tubazioni, per cui se essa risultasse minore di quella di esercizio, includendo anche un certo margine di sicurezza, è necessario compensare adottando spessori maggiori.

Determinazione delle perdite di carico

L'ultimo passo consiste nella determinazione delle perdite di carico concentrate e distribuite, passaggio essenziale in quanto il compressore dovrà fornire una pressione in uscita sufficiente a contrastarle. Risulta così possibile arrivare al punto di immissione nella corrente C.01 con una pressione di esattamente 28 bar. Si calcolano le perdite di carico distribuite, note le caratteristiche del tubo e del fluido, adoperando l'abaco di Moody per la determinazione del fattore d'attrito di Darcy

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2\log\left(\frac{2.51}{\mathrm{Re}\sqrt{\lambda}} + \frac{\epsilon/d_h}{3.72}\right) \tag{4.15}$$

dove λ è il fattore d'attrito, Re il numero di Reynolds, ϵ il fattore di scabrezza e d_h il diametro idraulico. Si ricorre ad un valore di scabrezza assoluta pari a $\epsilon = 0,0457$ mm[17], ovvero quello tipico dell'acciaio commercialmente disponibile. Per il calcolo delle perdite di carico si utilizza la relazione di Darcy-Weisbach

$$\Delta P_{loss} = \lambda\left(\frac{L}{d_h}\right)\left(\frac{\rho_f v^2}{2}\right) \tag{4.16}$$

in cui L è la lunghezza del condotto, mentre ρ_f e v la densità e velocità del fluido. Si verifica poi che le perdite di carico distribuite appena calcolate rispettino i vincoli dati da:

Service	ΔP (kPa/m)
Liquids, pumped (not viscous)	0.5
Liquids, gravity flow	0.05
Gases and vapors	0.02% of line pressure
High-pressure steam, $>$ 8 bar	—

Tabella 4.5: Tipiche perdite di carico per vari fluidi.

Nel caso le cadute di pressione risultino eccessive, si procede ad un ridimensionamento della tubazione considerando un diametro interno maggiore.

Si calcolano infine le perdite di carico concentrate utilizzando il metodo delle quote cinetiche equivalenti. I valori dei coefficienti utilizzati sono quelli elencati nella tabella seguente:

Oggetto	C.16	C.17	C.18	K
Gomito standard, 90°	4	4	4	0,75
Valvola a globo, aperta	1	0	0	6
Tank inlet	1	0	0	1
Tank outlet	0	1	0	0,5
Tee, entering run	0	0	1	1
Tee, branch closed	1	0	0	0,4
Valvola di non ritorno, tipo “swing”	1	0	0	2
	Numero di elementi			

Tabella 4.6: Numero di oggetti sulla linea e relativi coefficienti K per ogni tratto.

I risultati dei calcoli effettuati sono i seguenti:

Linea	C.16	C.17	C.18
Perdite di carico distribuite [Pa]	1351	2011	253
Perdite di carico localizzate [Pa]	6557	966	964

Tabella 4.7: Perdite di carico distribuite e localizzate.

La perdita di carico globale si attesta dunque a $\Delta P_{tot} = 0.121\ bar$.

4.4.2. Progettazione del compressore C-1

Avendo definito le linee a monte e le relative perdite di carico, è ora possibile procedere con il dimensionamento del compressore. Alla pressione nominale di uscita vengono quindi aggiunte le perdite di carico totali della linea, ed il valore così ottenuto viene incrementato del 15%. L'aumento si rende necessario per tre motivi:

- Avere un sufficiente margine di progetto relativamente all'effetto del ricalcolo delle linee e delle perdite di carico dopo la progettazione del compressore.
- Compensare la presenza di eventuali perdite non considerate nella fase precedente e cautelarsi nei confronti di comportamenti imprevisti. Tra questi, in particolare, il fatto che l'analisi effettuata è di tipo statico, ovvero non si è considerata l'evoluzione delle cadute di pressione al variare del flusso di gas.
- Avere un sufficiente margine di operatività a compressore installato.

Dunque si ha che:

Pressione nominale di uscita	28 bar
Pressione effettiva richiesta	28.121 bar
Pressione di progetto	33 bar

Tabella 4.8: Valori di pressione ottenuti.

Passando al design vero e proprio, per prima cosa è necessario definire la tipologia di compressore da progettare. Per fare ciò si sfrutta il diagramma in figura 4.11 [22], note la portata volumetrica e la pressione di uscita.

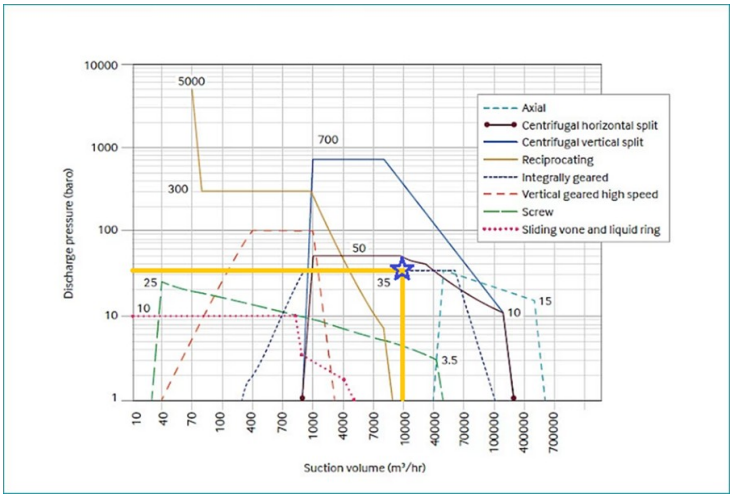


Figura 4.11: Diagramma per la scelta della tipologia di compressore.

Di seguito una breve descrizione delle varie tipologie di compressore presenti nel grafico:

- **Assiali**: comprimono il gas attraverso una serie di stadi con palette rotanti e fisse. Sono molto efficienti per alte portate ma, a parità di rapporto di compressione, richiedono un numero di stadi maggiore rispetto ai compressori centrifughi. Sono utilizzati principalmente nella compressione d'aria.
- **Centrifughi**: aumentano la pressione del fluido di lavoro tramite la forza centrifuga. Hanno giranti ad alta velocità e sono adatti ad elaborare portate medio-grandi. Lavorano in continuo e richiedono minore manutenzione rispetto ai compressori alternativi.
- **A pistoni**: utilizzano cilindri e pistoni per comprimere il gas. Offrono rapporti di compressione molto alti e sono particolarmente adatti per basse portate. Funzionano in modo intermittente, per cui generano un flusso discontinuo che rende necessaria l'installazione di volani pneumatici.
- **Integrally geared**: compressori multi stadio, sia assiali che centrifughi, le cui giranti sono collegate tra loro attraverso sistemi di ingranaggi. Questo permette di far ruotare ciascuna di esse alla velocità ottimale. Risultano estremamente efficienti, ma sono più complicati da costruire e non consentono di avere rapporti di compressione eccessivamente alti.
- **Verticali ad alta velocità**: sono macchine compatte con alberi verticali e ingranaggi per la trasmissione ad alta velocità. Particolarmente adatti quando è necessario un ingombro ridotto. Forniscono pressioni in uscita paragonabili a quelle dei compressori centrifughi, ma per portate minori.
- **A vite**: sfruttano viti elicoidali rotanti per comprimere il gas in uno spazio sempre più piccolo, aumentando quindi gradualmente la pressione del gas man mano che il volume diminuisce. Sono adatti a basse portate.
- **Ad anello liquido**: usano una girante montata eccentricamente la quale comprime il fluido di lavoro negli spazi tra le pale della girante stessa e l'anello liquido. Anch'essi adatti per basse portate.

Come si può notare dal diagramma, date la portata e la pressione di uscita necessarie, le tipologie più adatte risultano le due diverse configurazioni costruttive di compressore centrifugo. L'integrally geared viene scartato in quanto il punto di lavoro è prossimo all'estremo del range di funzionamento. Esse differiscono principalmente sul piano costruttivo e manutentivo, ma presentano alcune differenze non trascurabili a livello di performance. I compressori centrifughi horizontal split hanno la cassa divisa orizzontalmente, facilitando

l'accesso interno per manutenzione. Quelli vertical split sono divisi verticalmente e sono generalmente meno ingombranti. I primi però forniscono pressioni in uscita tipicamente più basse dei secondi, per cui si sceglie di operare con un centrifugo di tipo vertical split.

La scelta di un compressore centrifugo appare decisamente sensata in quanto, oltre a soddisfare le richieste in fatto di pressione di uscita e portata elaborata, esso si addice alla natura almeno parzialmente discontinua dell'unità di PSA a monte. I compressori centrifughi, infatti, sopportano maggiori variazioni di carico rispetto ad altre tipologie di macchine. Inoltre, se costruiti con pale rivolte all'indietro come in figura 4.12, permettono di operare a giri fissi, anche in presenza di variazioni di portata di una certa entità, senza avere instabilità del flusso.

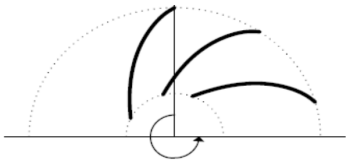


Figura 4.12: Esempio di rotore con pale all'indietro.

Come ultimo passaggio preliminare allo svolgimento dei calcoli, è necessario tenere in considerazione che ogni stadio di compressione, oltre ad innalzare la pressione del fluido di lavoro, causa un incremento della temperatura del gas. Questo risulta tanto maggiore quanto più alto è il gradino entalpico interno al singolo stadio e più bassa è l'efficienza. Poiché generalmente si preferisce non superare i $350°F - 177°C$ in modo da evitare problemi con i materiali del compressore, le guarnizioni e le tolleranze, si rende necessario l'inserimento di uno stadio di interrefrigerazione ogni qual volta la temperatura del gas tenda a superare tale limite. Il limite termico menzionato dipende molto dal gas compresso, dai materiali che costituiscono il compressore e le guarnizioni, dal tipo di olio lubrificante e così via. $350°F$ è un valore sensato ma decisamente cautelativo.[23] In questo modo si ha anche il vantaggio di comprimere a temperature più basse, cosicché a parità di rapporto di compressione è necessario meno lavoro per portare a termine la compressione. Gli stadi di interrefrigerazione sono tipicamente in grado di abbassare la temperatura del fluido di lavoro fino a $20 - 30°C$ al di sopra della temperatura dell'aria ambiente. [24]

Dimensionamento

Come nota preliminare, si rammenta che tutte le proprietà del fluido di processo sono ricavate dalla simulazione in Aspen®.

Il dimensionamento del compressore viene fatto basandosi sul diagramma in figura 4.13 [25], il quale definisce due fasce di operatività per singoli stadi di compressori rispettivamente centrifughi e assiali. All'interno di tali fasce vengono poi identificate delle zone di

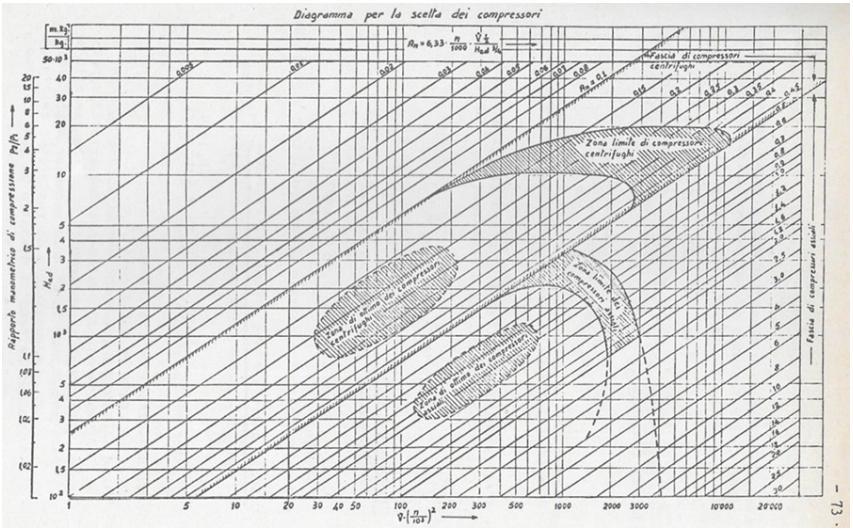


Figura 4.13: Diagramma per la progettazione del compressore C-1.

ottimo, entro le quali è auspicabile far lavorare le sezioni del compressore. Vengono anche definite delle zone limite, oltre le quali non è possibile operare. Sull'asse delle ascisse si ha un parametro derivato dalla portata volumetrica $\dot{V}$ alle condizioni operative e dal numero di giri dell'albero n, espressi rispettivamente in m^3/s e $giri/min$:

$$X = \dot{V}(\frac{n}{10^3})^2 \tag{4.17}$$

Sull'asse delle ordinate, invece, è presente una duplice scala recante sia il valore del rapporto di compressione $\beta = P_{out}/P_{in}$ sia il salto entalpico adiabatico espresso in kgm/kg, ovvero chilogrammetri per chilogrammo. . Il chilogrammetro è un'unità di misura tecnica dell'energia, pari ad un chilogrammo forza per un metro ($1\ kgm \simeq\ 10\ J$).

Si opera quindi nel modo seguente: Nota la portata volumetrica in ingresso al compressore, pari a 10449.96 m^3/h, utilizzando il diagramma appena descritto si fissa il numero di giri in funzione del valore dell'ascissa, scelto a fronte delle seguenti considerazioni:

- I valori ottimali di X sono compresi all'incirca fra 30 e 200, per cui è auspicabile che gli stadi del compressore ricadano in tale intervallo.
- Il valore dell'ascissa si muoverà sempre più a sinistra man mano che si procede con la compressione, poiché la portata volumetrica diminuisce ma il numero di giri rimane costante essendo il compressore monoalbero.

Poiché si è osservato, in alcune prove di calcolo preliminari, che i primi stadi risultano avere rapporti di compressione ben più alti dei successivi, si sceglie un valore di X iniziale molto alto. In questo modo si è sicuri di ricadere nella zona di ottimo con tutti gli stadi delle sezioni successive. Si è infatti notato che questi ultimi saranno molti di più di quelli presenti nella prima sezione a causa del progressivo abbassamento dei massimi rapporti di compressione ottenibili (con sezione si intende un insieme di stadi di compressione posti fra due stadi di interrefrigerazione o fra interrefrigerazione e entrata/uscita della macchina). Si scende quindi ad un compromesso: scegliendo di avere pochi stadi operanti in condizioni non ottimali in testa alla macchina si riesce contemporaneamente ad assicurarsi che tutti i successivi operino invece in tale zona e che il numero totale di stadi sia contenuto, in quanto si manterranno più alti i rapporti di compressione.

A seguito delle considerazioni appena fatte si sceglie per la prima sezione $X = 700$, da cui deriva un numero di giri $n = 15528.98\ rpm$. Tale valore risulta decisamente realistico per i compressori del tipo prescelto. È importante notare come, al fine di una semplificazione dei calcoli, i valori di X e di tutte le proprietà del fluido di lavoro vengano considerati costanti all'interno di una singola sezione, ma non lungo tutta la macchina. Tale semplificazione è consigliata dagli autori del diagramma stesso.

Bisogna ora scegliere l'ordinata, la quale dovrà garantire stadi ben sfruttati, ovvero con alti rapporti di compressione e salti adiabatici. Il modo in cui si opera la scelta è il seguente:

1. Assumendo che tutti gli stadi in una sezione abbiano performance comparabili, si ipotizza un valore sensato di efficienza uguale per tutti loro.

2. Conoscendo il massimo salto di temperatura reale possibile all'interno della sezione (dato da $\Delta T_{max,sezione} = 177°C\ -\ T_{in,sezione}$), si ricava una stima del massimo salto entalpico adiabatico realizzabile all'interno della stessa. Si utilizza la relazione

$$\Delta h_{ad,sezione} = \eta_{ipotesi} c_p \Delta T_{max,sezione} \tag{4.18}$$

3. Si fissa a questo punto l'ordinata comune a tutti gli stadi della sezione, variando il numero di stadi stessi in modo tale che il valore del salto entalpico adiabatico sul singolo stadio, assunto uguale per tutti gli stadi della sezione, sia il più alto possibile. In questo modo si punta ad avere stadi ad alti rapporti di compressione pur rimanendo, quantomeno nelle sezioni a più alto numero di stadi, all'interno della

zona di ottimo. Si ha perciò

$$\Delta h_{ad,stadio} = \frac{\Delta h_{ad,sezione}}{numero\ stadi\ della\ sezione} \tag{4.19}$$

Il punto operativo identificante gli stadi della sezione, unitamente a quelli relativi alle sezioni successive, è visibile in figura 4.14. Conoscendo i valori dei salti entalpici sugli stadi,

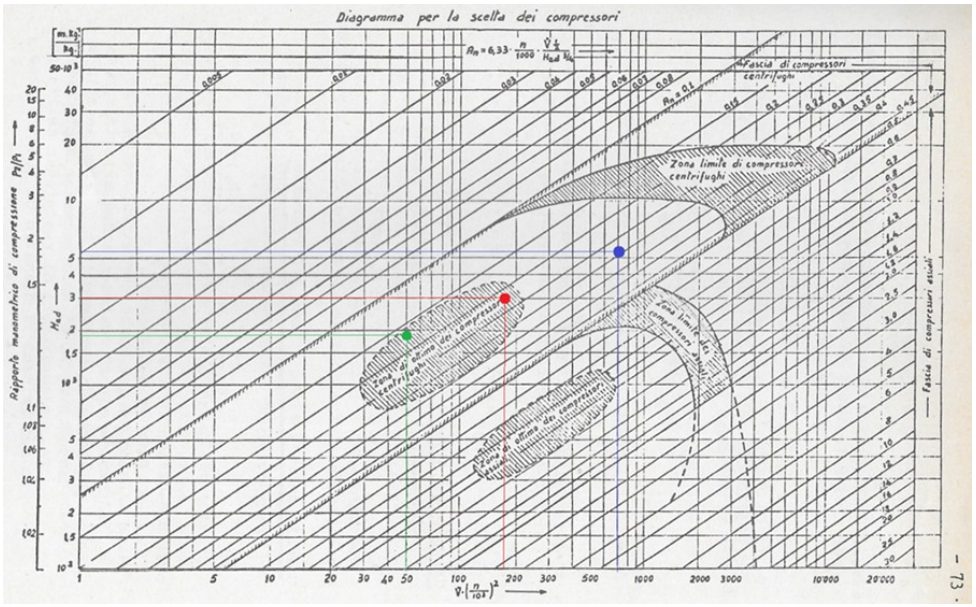


Figura 4.14: • Prima sezione. • Seconda sezione. • Terza sezione.

è ora possibile calcolare il valore dell'ascissa identificante gli stadi stessi sul diagramma di Baljè per i compressori (in figura 4.15). L'ordinata viene invece fissata in modo tale che gli stadi risultino i più efficienti possibile. Si ricavano in questo sia l'efficienza effettiva degli stadi che il diametro degli stessi. La prima sezione ricade nella zona a flusso misto: questo trova riscontro con le ipotesi, in quanto gli stadi ad essa appartenenti si trovano ad elaborare la portata maggiore in assoluto.

Risultati

A questo punto si hanno tutti i dati necessari alla determinazione del lavoro reale fatto da ogni stadio e le varie temperature di uscita. Si verifica poi che quest'ultima non ecceda mai i $177°C$, dopodiché si calcolano i rapporti di compressione e le pressioni di uscita per ogni stadio. In coda della sezione appena calcolata, come discusso precedentemente, si inserisce uno stadio di interrefrigerazione che abbassa la temperatura fino a $45°C$ (T_{amb} + $25°C$). Si riportano nelle seguenti tabelle i risultati ottenuti:

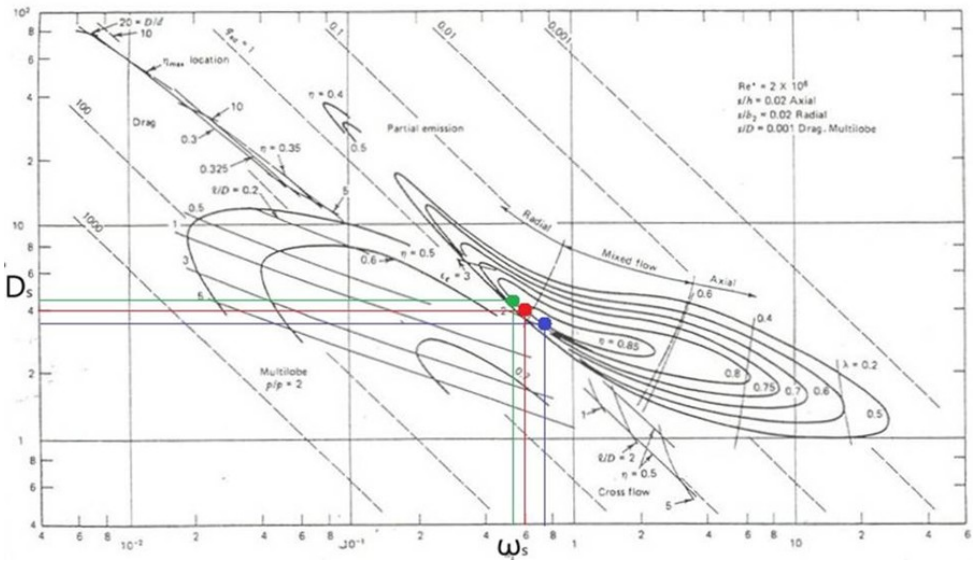


Figura 4.15: • Prima sezione. • Seconda sezione. • Terza sezione.

INGRESSO MACCHINA		
Tin	20	°C
Pin	1	bar
Portata	10449.96	m3/h
ρ	1.036	kg/m3
γ	1.309707	-
Cp	35.54987	J/mol/K

Figura 4.16: Valori ad ingresso compressore.

SEZIONE 1											
X	700	-		**STADIO 1**			**STADIO 2**			**STADIO 3**	
Portata	2.902767	m3/s		**Pin**	1	bar	**Pin**	1.75863	bar	**Pin**	2.864395	bar
n	15528.98	rpm		**Tin**	20	°C	**Tin**	69.2549	°C	**Tin**	118.5098	°C
D	0.382422	m		**Tout**	69.2549	°C	**Tout**	118.5098	°C	**Tout**	167.7647	°C
η	0.85	-		**Pout**	1.75863	bar	**Pout**	2.864395	bar	**Pout**	4.401021	bar
				β	1.75863	-	**β**	1.628765	-	**β**	1.536458	-
				l	1751.005	J/mol	**l**	1751.005	J/mol	**l**	1751.005	J/mol

Figura 4.17: Valori nella prima sezione.

Una volta ricalcolate le proprietà del gas all'uscita del primo stadio di interrefrigerazione, assunto senza perdite di carico per semplicità, si ripete tutto il procedimento appena esposto sulla nuova sezione. L'unica differenza sta nel fatto che l'ascissa è automaticamente determinata, in quanto il numero di giri è stato fissato all'inizio, mentre la portata volumetrica effettiva viene calcolata con Aspen® alle nuove condizioni. Si procede in questo modo finché all'uscita di un qualunque stadio non si ottiene una pressione maggiore o uguale a 33 bar. I risultati del dimensionamento delle sezioni successive sono riportati di seguito:

INGRESSO SEZIONE 2		
Tin	45	°C
Pin	4.401021	bar
Portata	2563.297	m3/h
ρ	4.223549	kg/m3
ɣ	1.309784	-
Cp	36.62646	J/mol/K

Figura 4.18: Valori all'ingresso della seconda sezione.

SEZIONE 2																	
X	171.7048	-		**STADIO 1**		**STADIO 2**		**STADIO 3**		**STADIO 4**		**STADIO 5**	
Portata	0.712027	m3/s	**Pin**	4.401021	bar	**Pin**	5.775285	bar	**Pin**	7.435225	bar	**Pin**	9.414698	bar	**Pin**	11.74895	bar
n	15528.98	rpm	**Tin**	45	°C	**Tin**	69.84706	°C	**Tin**	94.69412	°C	**Tin**	119.5412	°C	**Tin**	144.3882	°C
D	0.254936	m	**Tout**	69.84706	°C	**Tout**	94.69412	°C	**Tout**	119.5412	°C	**Tout**	144.3882	°C	**Tout**	169.2353	°C
η	0.85	-	**Pout**	5.775285	bar	**Pout**	7.435225	bar	**Pout**	9.414698	bar	**Pout**	11.74895	bar	**Pout**	14.4746	bar
			β	1.31226	-	**β**	1.287421	-	**β**	1.266229	-	**β**	1.247937	-	**β**	1.231991	-
			l	910.0599	J/mol	**l**	910.0599	J/mol	**l**	910.0599	J/mol	**l**	910.0599	J/mol	**l**	910.0599	J/mol

Figura 4.19: Valori nella seconda sezione.

INGRESSO SEZIONE 3		
Tin	45	°C
Pin	14.4746	bar
Portata	757.0909	m3/h
ρ	14.29975	kg/m3
ɣ	1.323044	-
Cp	38.31217	J/mol/K

Figura 4.20: Valori all'ingresso della terza sezione.

SEZIONE 3																			
X	50.7144	-		**STADIO 1**		**STADIO 2**		**STADIO 3**		**STADIO 4**		**STADIO 5**		**STADIO 6**	
Portata	0.2103	m3/s	**Pin**	14.4746	bar	**Pin**	16.9231	bar	**Pin**	19.6455	bar	**Pin**	22.6581	bar	**Pin**	25.9776	bar	**Pin**	29.6208	bar
n	15529	rpm	**Tin**	45	°C	**Tin**	60.4688	°C	**Tin**	75.9375	°C	**Tin**	91.4063	°C	**Tin**	106.875	°C	**Tin**	122.344	°C
D	0.20356	m	**Tout**	60.4688	°C	**Tout**	75.9375	°C	**Tout**	91.4063	°C	**Tout**	106.875	°C	**Tout**	122.344	°C	**Tout**	137.813	°C
η	0.8	-	**Pout**	16.9231	bar	**Pout**	19.6455	bar	**Pout**	22.6581	bar	**Pout**	25.9776	bar	**Pout**	29.6208	bar	**Pout**	33.6046	bar
			β	1.16916	-	**β**	1.16087	-	**β**	1.15335	-	**β**	1.1465	-	**β**	1.14024	-	**β**	1.13449	-
			l	557.78	J/mol	**l**	557.78	J/mol	**l**	557.78	J/mol	**l**	557.78	J/mol	**l**	557.78	J/mol	**l**	557.78	J/mol

Figura 4.21: Valori nella terza sezione.

Globalmente, le caratteristiche della macchina appena dimensionata sono le seguenti:

Tipo	Centrifugo, vertical split
Portata molare elaborata	430 kmol/h
Velocità di rotazione	15528.98 rpm
Numero di stadi	14
Numero di sezioni	3
Numero di interrefrigerazioni	2
Rapporto di compressione globale	33.6
Pressione di uscita	33.6 bar
Potenza assorbita	1596.33 kW

Tabella 4.9: Specifiche compressore C-1.

4.4.3. Ricalcolo delle linee a valle e conclusioni

L'ultimo passo consiste nel ricalcolare le proprietà e gli effetti delle tubazioni a monte del compressore utilizzando le proprietà del fluido alle condizioni di uscita dalla macchina appena progettata e non più le stime effettuate da Aspen®. I calcoli vengono eseguiti seguendo esattamente la stessa logica usata in precedenza, lasciando invariata la configurazione della linea a livello di apparecchiature, valvolame, gomiti e lunghezze. I risultati ottenuti sono riassunti in tabella 4.10.

	C.16	C.17	C.18
Portata volumetrica [m^3/h]	432.3273	259.9795	447.8939
Densità [kg/m^3]	25.04096	12.66138	7.349284
Visc. cinematica [cSt]	0.72	1.175529	2.968454
Temperatura [K]	410.9625	413.2368	708.5167
γ [–]	1.307869	1.298758	1.20234
PM [kg/kmol]	25.17572	13.02272	13.02272
NPS [in]	5	4	6
Schedula [–]	40ST, 40S	40ST, 40S	160
Velocità del suono [m/s]	421.3	585.4	737.5
v [m/s]	9.304354	8.792893	9.12605
Ma [–]	0.022085	0.01502	0.012374
ε [mm]	0.0457	0.0457	0.0457
f_{Darcy} [–]	0.0159	0.017	0.0169
$L_{tubatura}$ [ft]	100	200	30
ΔP distribuite [Pa]	4097	4960	359
$\Delta P/m$ [Pa/m]	134.4226	81.3688	39.26263
Tot. localizzate [Pa]	13440.49	1713.10	1224.167
Tot ΔP [Pa]	17537.49	6673.10	1583.167
	0.257937587 [bar]		
$P_{out}^{C-1} necessaria$ [bar]	28.25793759		

Tabella 4.10: Nuovi risultati del dimensionamento.

Con il compressore in linea si ha quindi un raddoppio delle perdite di carico totali, il quale però non porta la pressione richiesta in uscita dalla macchina a superare quella disponibile. Grazie al fatto che l'ultimo stadio del compressore fornisce una pressione di uscita superiore ai 33 bar inizialmente preventivati, nonostante l'aumento delle perdite di carico si mantiene un più che sufficiente margine operativo relativamente alla pressione

di mandata. Nel caso si arrivasse al punto di miscelazione del ricircolo con la corrente C.01 avendo una pressione troppo elevata è comunque possibile inserire una valvola di laminazione al fine di ottenerne una riduzione. In ogni caso, avere un certo margine di operatività costituisce un importante vantaggio viste le caratteristiche del processo a monte, come già precedentemente discusso.

4.5. Dimensionamento pompa P-2

Nella seguente sezione viene discusso il dimensionamento della pompa P-2 e, più in generale, dell'intera linea necessaria al raffreddamento della corrente di processo per mezzo dello scambiatore HX-3. La funzione della linea in esame è quella di prelevare l'acqua di raffreddamento dalla falda acquifera, pressurizzarla e infine inviarla allo scambiatore HX-3. Poiché il funzionamento di una pompa dipende fortemente dal sistema idraulico entro cui è inserita, si rende necessario procedere in parallelo per il dimensionamento della macchina e del sistema di tubazioni entro cui è collocata. Il lavoro viene organizzato nel modo seguente:

1. Analisi preliminare.
2. Disposizione delle apparecchiature e del valvolame.
3. Determinazione delle lunghezze delle tubature.
4. Calcolo delle proprietà chimico-fisiche dei fluidi trasportati tramite Aspen®.
5. Scelta della tipologia di tubazione da utilizzare.
6. Determinazione delle perdite di carico distribuite e concentrate, unendo i dati ricavati nei punti precedenti.
7. Scelta della pompa.

4.5.1. Analisi preliminare

Come menzionato poco sopra, il sistema in esame ha il compito di prelevare dalla falda, comprimere e mettere in circolazione l'acqua di raffreddamento da utilizzare nello scambiatore HX-3. È noto che l'acqua di raffreddamento deve essere pressurizzata a 5 bar prima dell'impiego per lo scambio termico, e che deve trovarsi a $20°C$. È inoltre disponibile una stima per le perdite di carico causate dallo scambiatore, ammontanti a 0.5 bar.

La determinazione della portata di acqua da utilizzare, essendo note le condizioni di entrata di essa allo scambiatore ed essendo completamente definita l'entità dello scambio termico lato gas, è vincolata alla scelta della temperatura di uscita del refrigerante dallo scambiatore. Innanzitutto, si rende necessaria la scelta fra uno scambiatore con o senza transizione di fase del fluido di raffreddamento. Uno scambiatore-evaporatore ad acqua ha il vantaggio di richiedere una portata molto bassa di fluido refrigerante e di necessitare di un'area di scambio ridotta rispetto agli scambiatori senza transizione di fase. Di contro, è soggetto a forti limiti in fatto di sporcamento e precipitazione di calcari. Poiché si lavora con acqua prelevata direttamente da una falda acquifera, si ritiene che quest'ultimo limite costituisca un problema di non agevole soluzione e perciò si decide di operare con uno scambiatore senza transizione di fase. La temperatura di uscita dell'acqua viene quindi scelta sempre in funzione della precipitazione dei calcari: $50°C$. Temperature maggiori consentirebbero di ridurre la portata d'acqua necessaria, ma causerebbero non pochi problemi in fatto di accumulo di sporcamento, in quanto la loro precipitazione aumenta al crescere della temperatura della soluzione. Una temperatura di $50°C$ è generalmente ritenuta la massima consentita al fine di evitare accumuli eccessivi. Il software Aspen®, impostata la temperatura di uscita dell'acqua, fornisce la portata necessaria al raffreddamento, attestata a 188.4 m^3/h.

Un altro parametro cruciale per la definizione della linea è la falda stessa: devono essere note la profondità di prelievo, la temperatura e la pressione dell'acqua. In generale, una falda acquifera è uno strato sotterraneo di rocce permeabili che trattiene e consente il movimento dell'acqua. Quest'ultima proviene da piogge, fiumi o laghi e si accumula in profondità, formando una riserva naturale. Le falde acquifere vengono divise in due grandi categorie:

- **Falde Freatiche**: sono le più superficiali e si trovano al di sopra di uno strato di rocce impermeabili. Superiormente, invece, il limite è costituito da una superficie alla quale l'acqua si trova a pressione atmosferica.
- **Falde Artesiane**: sono racchiuse tra due strati di rocce impermeabili, i quali fanno sì che l'acqua in essa contenuta sia in pressione. Quando si viene a creare un passaggio nello strato superiore si verifica quindi una risalita dell'acqua fino al piano dei carichi idrostatici relativi.

Le due tipologie vengono mostrate in maniera schematica nella figura 4.22.

Data l'estrema variabilità delle caratteristiche delle falde, è necessario disporre di una serie di dati affidabili su cui basare i calcoli. La società 3A Telecontrolli [26] ha gentilmente fornito i dati tecnici relativi ad un pozzo di prelievo di acqua per utilizzi industriali

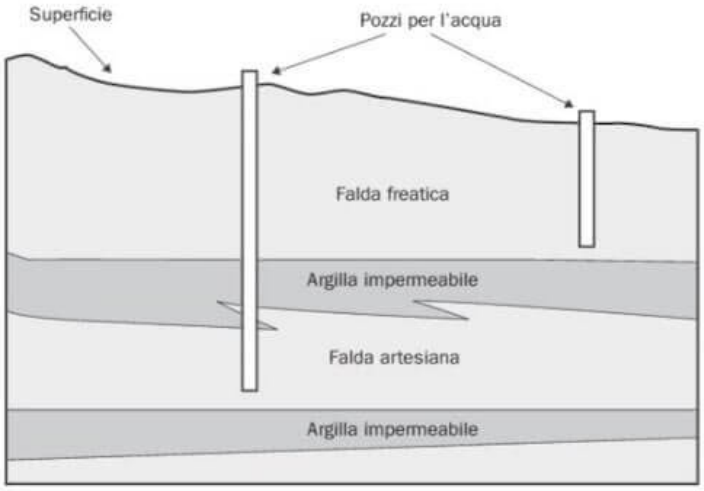


Figura 4.22: Diverse tipologie di falda nel sottosuolo.

nella zona di Vergiate (VA). L'acquifero in esame, di natura freatica, si sviluppa ad una profondità compresa fra i 18 m e i 120 m, per uno spessore complessivo attestato attorno ai 100 m. Esso è poi caratterizzato da una massima portata prelevabile molto alta, non determinabile esattamente ma molto superiore ai 35 l/s. Come tutti gli acquiferi, il livello dell'acqua disponibile è funzione della portata prelevata secondo una relazione che vede un abbassamento del livello all'aumentare dell'entità del prelievo. La forma funzionale di tale relazione è specifica per ogni falda, ma può essere assunta come una retta, la cui pendenza viene ricavata conoscendo il punto statico (livello della falda in assenza di prelievo) ed effettuando una cosiddetta "prova di portata a gradino". Questa consiste nel prelevare una portata nota di acqua e misurare l'abbassamento dell'acquifero. La curva così ottenuta prende il nome di curva caratteristica del pozzo. La curva relativa all'acquifero considerato è riportata in figura 4.23.

È quindi possibile prevedere l'abbassamento della falda sottoposta al prelievo dei 188.4 m^3/h (52.33 L/s) necessari al raffreddamento. Tale abbassamento non deve comunque mai superare i 30.8 m, ovvero il 30% dello spessore saturo dell'acquifero. Come si vede dal grafico in figura 4.23, l'abbassamento nel punto operativo corrisponde a 19.37 m rispetto al livello del suolo. Questo è ben lontano dall'abbassamento limite, il quale non viene raggiunto nemmeno in caso di prelievo di una portata doppia. Essendo la falda di natura freatica, come detto precedentemente, la pressione di prelievo coinciderà con quella atmosferica. La temperatura è invece corrispondente a quella ambiente, assunta a $20°C$. Non sarà quindi necessario riscaldare o raffreddare l'acqua prima dell'ingresso allo scambiatore.

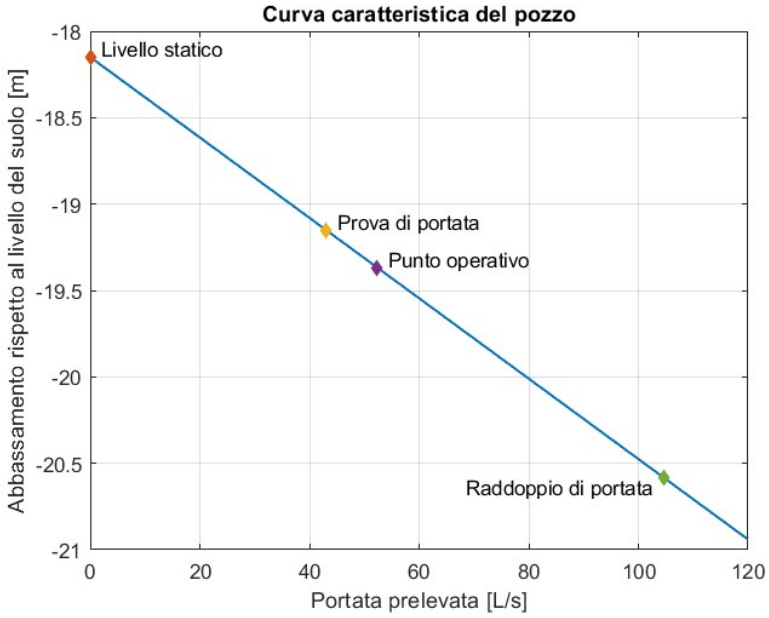


Figura 4.23: Curva caratteristica del pozzo in esame.

4.5.2. Apparecchiature e valvolame

Il prelievo e la successiva pressurizzazione dell'acqua di falda non vengono generalmente effettuati da un'unica pompa. Si preferisce operare con una prima macchina, dedita alla captazione, ed una seconda, utilizzata esclusivamente per la pressurizzazione e la circolazione. Fra le due viene interposto un bacino di raccolta con funzione di "polmone" idraulico di capacità variabile in base alle esigenze. In questo modo si rende il sistema decisamente più robusto e controllabile, in quanto variazioni di prevalenza dovute a cambiamenti nel livello della falda, dovute sia alla stagionalità che alle conseguenze delle precipitazioni, saranno a carico della prima pompa; quelle dovute al processo a valle saranno invece gestite dalla seconda.

Grazie al bacino di raccolta si ha la possibilità di operare la pompa di captazione in regime on-off, privilegiando quindi la scelta di una pompa più efficiente rispetto all'aderenza al valore di portata richiesto per il raffreddamento. Questo purché quest'ultimo sia comunque minore o uguale alla portata estratta dalla falda. Non sarà poi necessario lo scavo per l'installazione della pompa di pressurizzazione in profondità per evitare cavitazione, visto che il punto di prelievo sarà il bacino di raccolta. Allo stesso tempo la pompa di captazione non ha bisogno di scavi di grandi dimensioni in quanto è progettata per essere inserita all'interno di uno scavo effettuato tramite carotaggio. Infine, il bacino di raccolta è in grado di incrementare la sicurezza dell'impianto, grazie al fatto che rappresenta una riserva di acqua prontamente disponibile da utilizzare sia in caso di blocco del sistema

di captazione sia nell'eventualità di un incendio. Tale bacino viene considerato interrato, con il pelo libero dell'acqua in condizioni stazionarie posto 1 m sotto il livello del terreno.

Proseguendo lungo la linea si considera l'inserimento, a valle della pompa di pressurizzazione, di una valvola di non ritorno e di una valvola a globo per il sistema di controllo dello scambiatore. Si considera poi che l'ingresso e l'uscita lato refrigerante dello scambiatore si trovino a 1 m da terra, visto il probabile ingombro dello stesso.

A chiusura della linea, è possibile considerare una possibile reimmissione in falda dell'acqua utilizzata per lo scambio termico. La Regione Lombardia regolamenta tale operazione attraverso apposite normative [27], le quali impongono dei limiti alla temperatura dell'acqua riportata in falda. In particolare, devo valere contemporaneamente le seguenti relazioni:

- $T_{reimmissione} = T_{prelievo} + 5°C$
- $T_{reimmissione} \leq 21°C$

Si ipotizza quindi la presenza di una torre di raffreddamento evaporativa prima dello scarico nel sottosuolo.

Uno schema generale della linea in esame è rappresentato in figura 4.24.

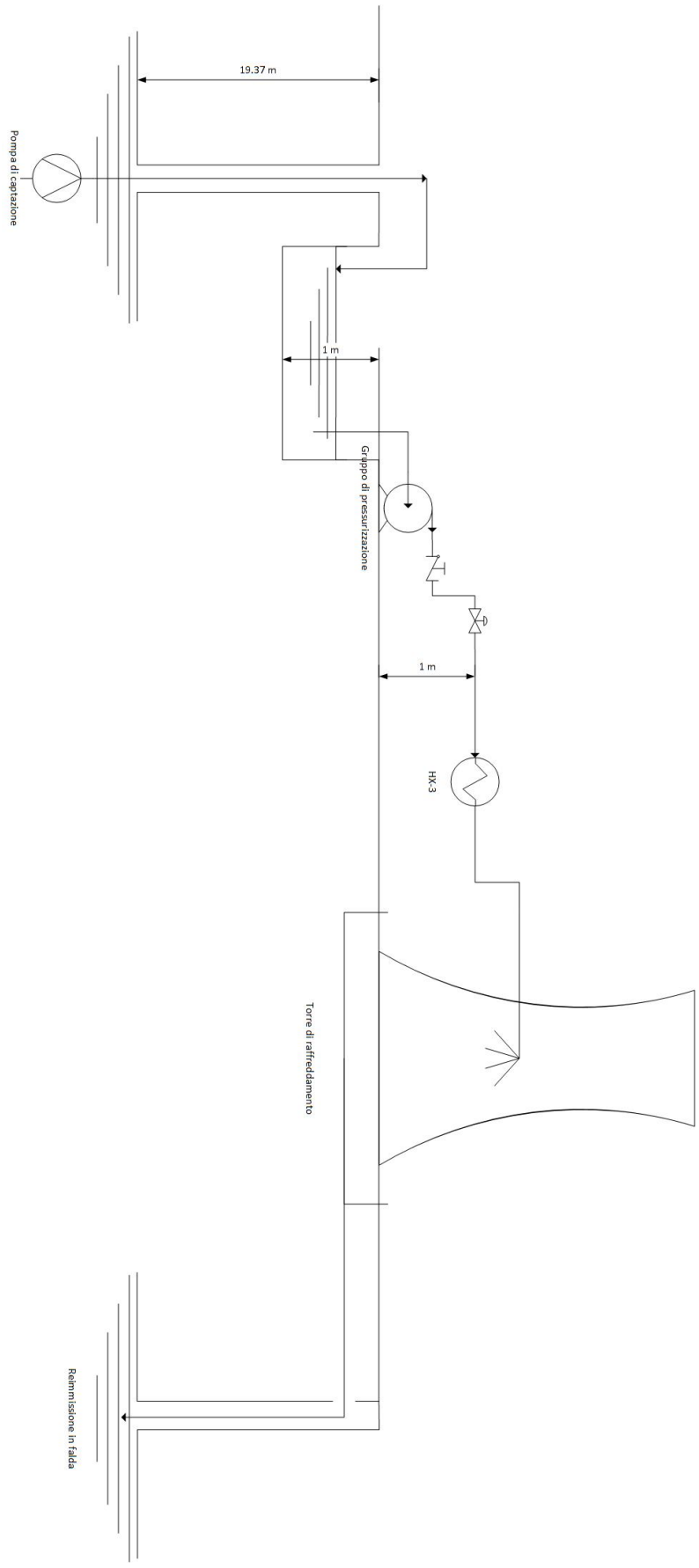


Figura 4.24: Schema della sezione d'impianto della pompa P-2.

4.5.3. Definizione tubature e proprietà

I calcoli per i punti dal 3 al 6 vengono effettuati secondo lo stesso procedimento utilizzato per il dimensionamento delle tubazioni a valle del compressore. L'unica differenza è che non risulta necessaria la verifica sul numero di Mach, dato che si lavora con acqua liquida. Vengono quindi riportati solo un diagramma di flusso, il quale schematizza i passaggi principali, in figura 4.25, e le tabelle di sintesi dei risultati corredati da alcuni commenti. Si rimanda alla sezione 4.4.1 per maggiori dettagli in merito ai metodi di calcolo utilizzati.

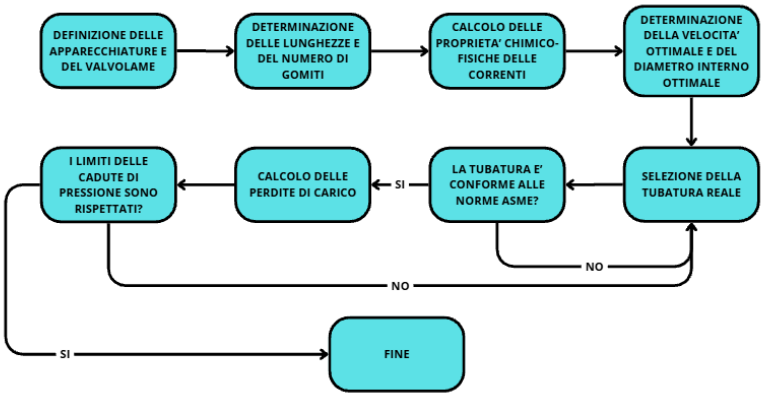


Figura 4.25: Procedimento logico del dimensionamento.

	Captazione	**A.04**	**A.05**	**A.06**
Tipo di collegamento	-	-	Inter-unità	Inter-unità
Elemento 1	Pompa di captazione	Bacino di raccolta	Edificio pompe	HX-3 (Sezione WGS)
Classe Elemento 1	-	-	-	Intermediate hazard
Elemento 2	Bacino di raccolta	Edificio pompe	HX-3 (Sezione WGS)	Torre di raffreddamento
Classe Elemento 2	-	-	Intermediate hazard	-
L_{minima} $[ft]$	-	-	50	100
L_{tot} considerata $[ft]$	50 $[m]$	5 $[m]$	100	200

Tabella 4.11: Dati e considerazioni per le tubazioni.

Oggetto	Captazione	A.04	A.05	A.06	K
Gomito standard, 90°	2	1	4	4	0.75
Valvola a globo, metà aperta	0	0	1	0	9.5
Valvola di non ritorno, tipo "swing"	0	0	1	0	2
	Numero di elementi sulla linea				

Tabella 4.12: Numero di oggetti sulla linea e relativi coefficienti K per ogni tratto.

- La pompa di captazione viene installata senza condotto di aspirazione. Maggiori dettagli a riguardo verranno forniti nella prossima sezione.
- La lunghezza della tubazione di mandata della pompa di captazione dipende fortemente dalla conformazione del sito dell'impianto e dalla distanza fra il pozzo e il bacino di raccolta. Si considerano conservativamente 50 m. Si ipotizzano due gomiti, in modo da avere scarico verticale nell'invaso, preceduto da una sezione di collegamento orizzontale. Questo è rappresentato in figura 4.24.
- La lunghezza della tubazione di aspirazione A.04 è determinata dalla posizione di installazione della pompa rispetto alla vasca di raccolta. Si ipotizza una lunghezza complessiva di 5 m con un solo gomito, come se la pompa fosse installata vicino al bacino con il tubo di aspirazione che scende verticalmente fino al fondo della vasca. I 5 metri sono quindi ripartiti tra distanza orizzontale pompa-bacino e distanza verticale pompa-punto di aspirazione dell'acqua.
- Per il calcolo delle perdite di carico localizzate sulle linee A.05 e A.06 si considerano sempre 4 gomiti a 90°, come già fatto per le linee a valle del compressore.

I risultati dei calcoli effettuati sono i seguenti:

Linea	Captazione	A.04	A.05	A.06
Perdite di carico distribuite $[Pa]$	21214	2121	6466	12458
Perdite di carico localizzate $[Pa]$	13949	2989	57788	11956
Schedula [-]	40ST, 40S	40ST, 40S	40ST, 40S	40ST, 40S
NPS $[in]$	6	6	6	6

Tabella 4.13: Perdite di carico per le linee

Tenendo conto degli 0.5 bar di perdite di carico dati dallo scambiatore è ora possibile procedere con la scelta delle pompe.

4.5.4. Scelta delle pompe

Note le perdite di carico totali lungo le linee, è ora possibile calcolare la prevalenza delle due pompe. Si riportano di seguito le coppie portata-prevalenza relative a entrambe:

	Pompa di captazione	**Pompa di pressurizzazione**
Portata $[m^3/h]$	188.4	188.4
Prevalenza $[m]$	21.91	49.59

Tabella 4.14: Dati di prevalenza e portata delle pompe.

La prevalenza H è ricavata, a partire da considerazioni derivanti dalla legge di Bernoulli, con la relazione 4.20. Questa rappresenta le grandezze della pompa di captazione, ma è analogamente applicabile a quella di pressurizzazione (in questo caso però Y includerà anche le perdite di carico nella tubazione di aspirazione).

$$H = \frac{P_{bacino} - P_{falda}}{\rho_{acqua} \cdot g} + (Z_{pelo\ libero\ bacino} - Z_{livello\ falda}) + \frac{Y}{\rho_{acqua} \cdot g} \tag{4.20}$$

dove ρ_{acqua} è la densità dell'acqua, Z i livelli altimetrici, P le pressioni e Y le perdite di carico del tubo di mandata (in $[Pa]$).

La scelta si articola in una prima selezione della famiglia di pompe attraverso diagrammi a fazzoletto nelle figure 4.26 e 4.27. Successivamente, si seleziona la singola macchina tramite grafici relativi alle singole categorie in figura 4.28 e 4.29. Il tutto viene effettuato grazie al materiale fornito dalla società danese Grundfos [28] , coadiuvati da un opportuno software di selezione messo a disposizione dall'azienda stessa. Al momento della selezione della singola pompa, nel caso si ricada in una zona intermedia fra due diverse macchine, si seleziona quella in grado di fornire valori di portata e prevalenza superiori a quelli calcolati in modo da avere un certo margine operativo.

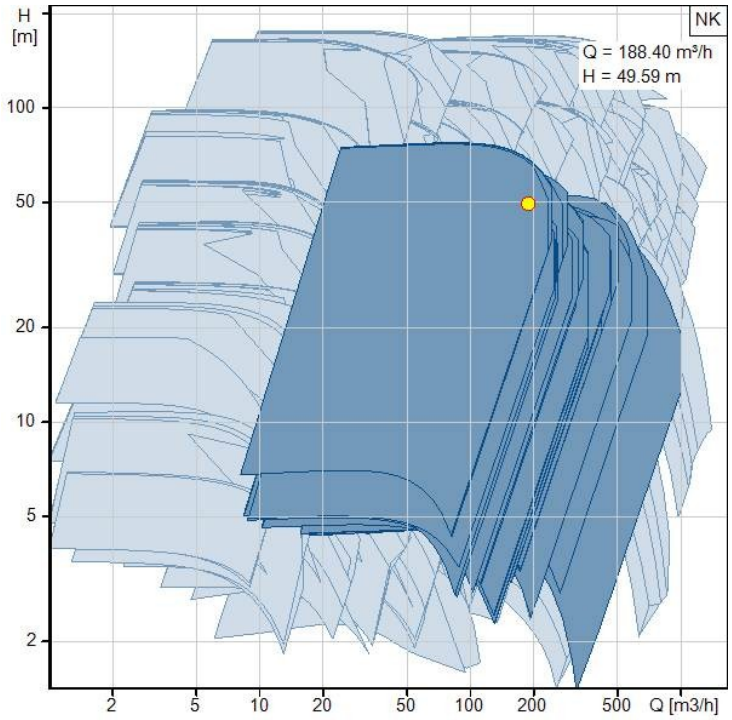


Figura 4.26: Diagramma a fazzoletto per la scelta della pompa di pressurizzazione, famiglia selezionata: NB/NK 80-200, 2-pole, 50 Hz.

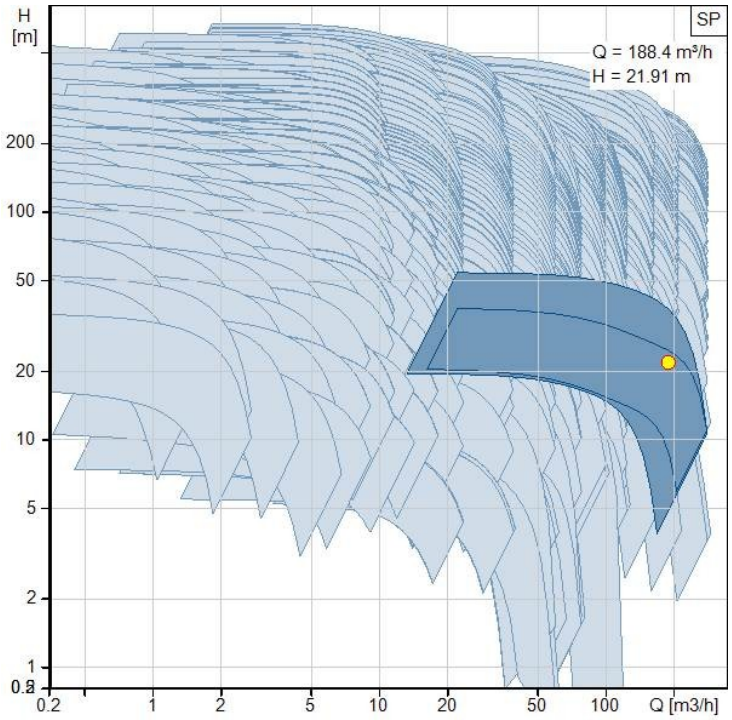


Figura 4.27: Diagramma a fazzoletto per la scelta della pompa di captazione, famiglia selezionata: SP 215, 50 Hz.

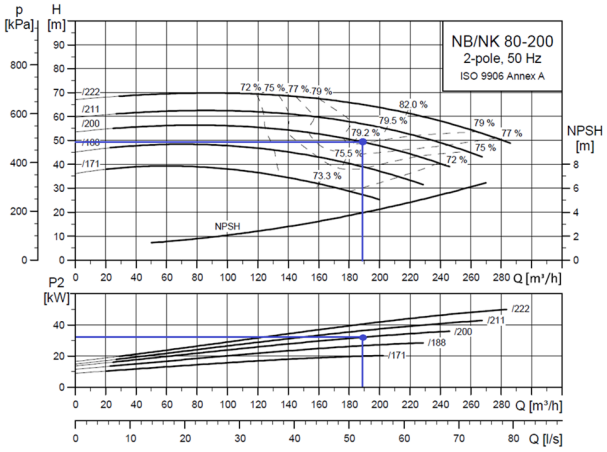


Figura 4.28: Diagramma per la selezione di pompe della famiglia NB/NK 80-200, 2-pole, 50 Hz. Si sceglie la pompa NK 80-200/200.

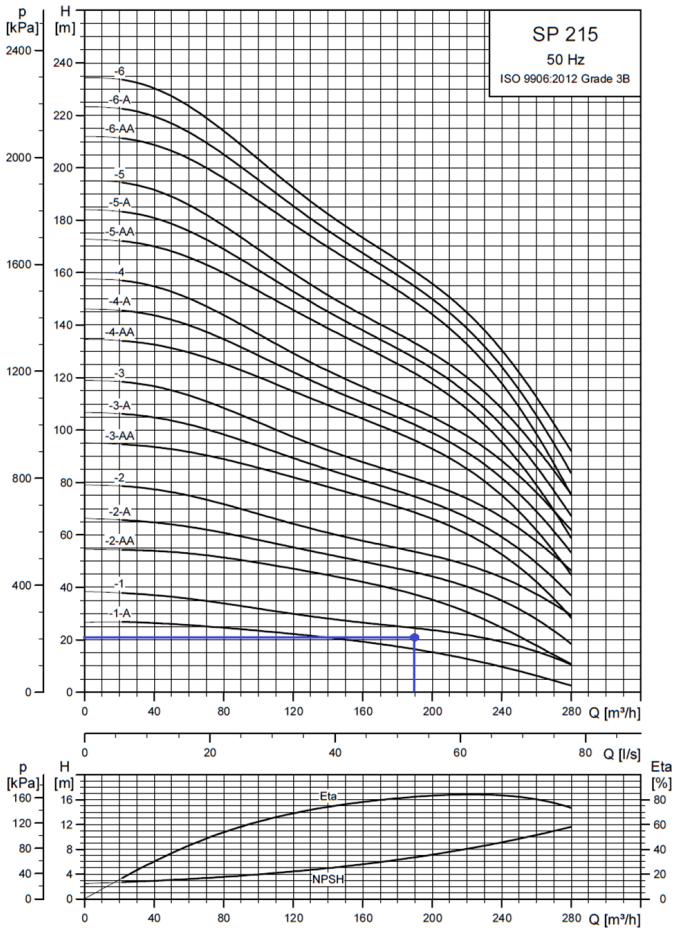


Figura 4.29: Diagramma per la selezione di pompe della famiglia SP 215, 50 Hz. Si sceglie la pompa SP 215-1.

Le caratteristiche delle pompe selezionate sono riportate sinteticamente nella tabella seguente, corredate dai grafici Q-H.

	Pompa di captazione	**Pompa di pressurizzazione**
Nome prodotto	SP 215-1	NK 80-200/200
Portata richiesta $[m^3/h]$	188.4	188.4
Prevalenza richiesta $[m]$	21.91	49.59
Portata fornita $[m^3/h]$	211.9	188.4
Prevalenza fornita $[m]$	22.82	49.58
Efficienza pompa [%]	73.1%	79.0%
Efficienza pompa + motore [%]	60.8%	74.2%
Potenza richiesta $[kW]$	18.5	37.0
Frequenza di rete $[Hz]$	50	50
Tensione richiesta $[V]$	400	400
Velocità nominale $[giri/min]$	2900	2955
Costo [€]	13504.00	11251.00

Tabella 4.15: Specifiche delle pompe di captazione e pressurizzazione.

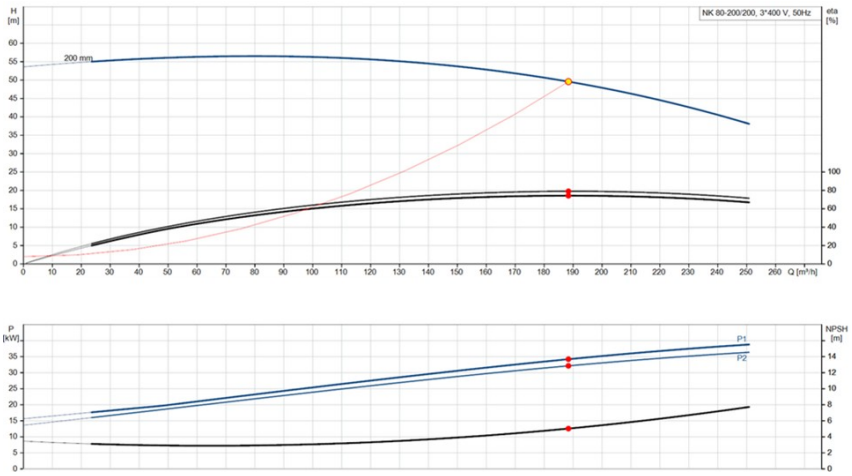


Figura 4.30: Grafici pompa NK 80-200/200.

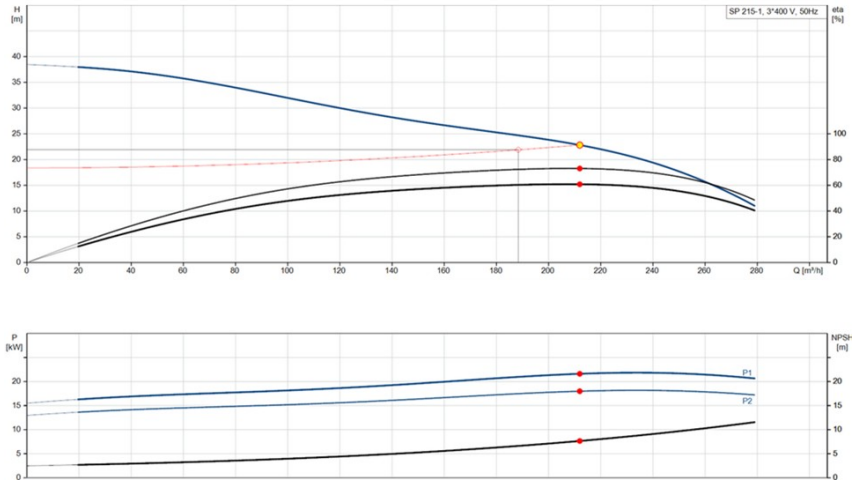


Figura 4.31: Grafici pompa SP 215-1.

Per concludere, è opportuno fare alcune considerazioni riguardo l'$NPSH$ al fine di decidere l'altezza di installazione, rispetto al pelo libero del liquido pompato, per evitare l'insorgere di cavitazione. È infatti strettamente necessario, allo scopo di evitare la cavitazione, che il valore dell'$NPSH$ disponibile sia superiore al valore di quello richiesto.

Per la pompa di pressurizzazione, il valore di $NPSH_D$ è stato calcolato assumendo una quota di installazione al livello del terreno, ovvero 1 m al di sopra del livello dell'acqua nel bacino a condizioni stazionarie. Si è verificato che l'andamento del valore dell'$NPSH_D$ è tale da poter garantire l'assenza di cavitazione, anche in caso di forte abbassamento del livello del bacino stesso. Non è quindi necessario alcuno scavo per l'installazione della pompa.

Relativamente alla pompa di captazione, invece, il discorso è diverso. Le pompe della famiglia SP sono infatti progettate per l'installazione senza tubazione di aspirazione. Di conseguenza devono necessariamente essere calate nel pozzo almeno fino al livello dell'acqua. Si è poi verificato che, anche in condizione di prelievo esattamente al livello della falda, l'$NPSH$ disponibile è superiore a quello richiesto. La scelta della quota di installazione non viene perciò fatta in funzione della cavitazione, ma basandosi su considerazioni riguardanti il livello della falda. Quest'ultimo infatti, come visto in precedenza, è soggetto a oscillazioni date sia dal prelievo stesso che da cause esterne. La pompa di captazione verrà quindi cautelativamente installata 5 metri sotto il livello dell'acquifero in condizione di prelievo di 188.4 m^3/h (ovvero in condizioni di normale funzionamento dell'impianto) per cautelarsi da eventuali abbassamenti della falda, i quali potrebbero portare ad una completa emersione della pompa.

I valori dell'NPSH richiesto (fornito dal produttore) e dell'NPSH disponibile (calcolato in condizione di installazione) sono i seguenti:

	Pompa di captazione	Pompa di pressurizzazione
$NPSH_R$ $[m]$	7.66	5.03
$NPSH_D$ $[m]$	14.98	8.46

Tabella 4.16: Valori di $NPSH$ delle due pompe.

4.6. Dimensionamento linee d'impianto

Nella sezione in esame verranno analizzate tutte le linee dell'impianto non considerate nei precedenti, relativi a compressore e pompe. Obiettivo è fornirne un dimensionamento sia in termini di geometria che di materiali.

4.6.1. Geometria delle tubazioni

L'approccio adottato per la definizione della geometria è praticamente lo stesso utilizzato nelle sezioni concernenti pompe e compressore, a cui si rimanda per maggiori dettagli. Si riporta comunque un diagramma di flusso, riportato in figura 4.32, che sintetizza il metodo di lavoro. La valutazione sul numero di Mach viene ovviamente fatta solo nel

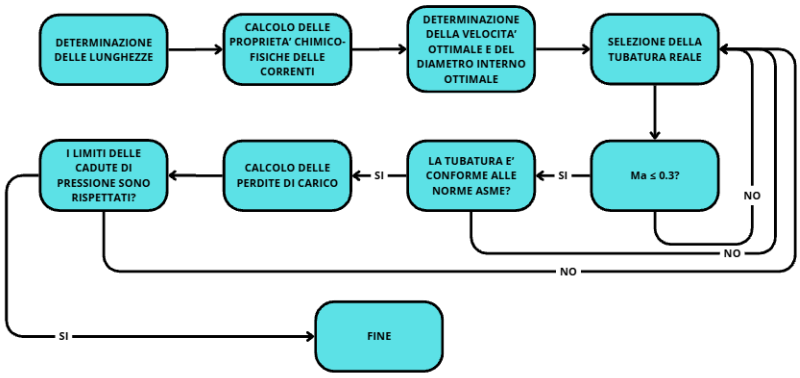


Figura 4.32: Approccio per il design delle linee.

caso di correnti in fase gas.

Nelle tabelle seguenti si riportano quindi i risultati stessi, correlati da alcune spiegazioni circa le considerazioni più importanti, rimandando appunto ai capitoli precedenti per una trattazione dettagliata. Anche la scelta delle distanze è nuovamente valutata sulle basi delle informazioni fornite da AXA[19]. Di seguito alcune considerazioni in merito a quanto

	C.01	C.04	C.05
Tipo di collega.	Inter-unità	Intra-unità	Inter-unità
Elemento 1	Prereformer	Reformer	Reformer
Classe Elem. 1	Intermediate hazard	Intermediate hazard	Intermediate hazard
Elemento 2	Reformer	HX-1	Sezione WGS
Classe Elem. 2	Intermediate hazard	-	Intermediate hazard
L_{minima} $[ft]$	50	15	50
L_{totale} $[ft]$	100	30	100

	C.06-08	C.09	C.10
Tipo di collega.	Intra-unità	Intra-unità	Inter-unità
Elemento 1	Reattore WGS	HX-2	Sezione WGS
Classe Elem. 1	Intermediate hazard	-	Intermediate hazard
Elemento 2	SC. calore (vari)	HX-3	Flash
Classe Elem. 2	-	-	Moderate hazard
L_{minima} $[ft]$	15	5	100
L_{totale} $[ft]$	30	10	200

	C.11	C.12	C.13	A.01
Tipo di collega.	Inter-unità	Inter-unità	Inter-unità	Inter-unità
Elemento 1	Flash	PSA	PSA	Caldaia
Classe Elem. 1	Moderate hazard	Moderate hazard	Moderate hazard	Moderate hazard
Elemento 2	PSA	Serbatoi pressione	Edificio compressore	Edificio pompe
Classe Elem. 2	Moderate hazard	-	-	-
L_{minima} $[ft]$	50	350	30	30
L_{totale} $[ft]$	100	700	60	60

Tabella 4.17: Dati e considerazioni sulle linee.

riportato in tabella 4.17:

- Le linee C.02, C.03 e C.15 sono ritenute di lunghezza trascurabile (si veda per confronto il PFD in figura 4.1), per cui non vengono riportate in tabella. Sono comunque opportunamente dimensionate a livello di diametro, spessore e materiale. Per il calcolo delle perdite di carico distribuite a loro attribuibili viene considerata una lunghezza di 1 m.
- La lunghezza della linea C.12 è ricavata assumendo che l'idrogeno prodotto in impianto sia almeno temporaneamente stoccato in serbatoi pressurizzati.
- La linea C.13 viene considerata come principale collegamento fra PSA e compressore C-1 (si veda il primo punto di questo elenco).
- Si assume che la linea A.01 colleghi la pompa con una caldaia (l'acqua trasportata viene infatti definita come "acqua di caldaia").

- Si ipotizza che il vapore convogliato nella linea A.03 venga utilizzato per ulteriori scambi termici in altri scambiatori.
- Poiché il gas di spurgo nella linea S.01 è costituito per circa il 40% da metano, si suppone che esso venga utilizzato come combustibile all'interno di un bruciatore, in modo che non vada sprecato.

I risultati dei calcoli effettuati sono raccolti nelle tabelle seguenti, in cui si riportano anche i dati delle linee precedentemente dimensionate.

	C.01	**C.02**	**C.03**	**C.04**	**C.05**
NPS [in]	12	14	16	20	18
Schedula	80	60	140	60	160
D_{in} [in]	11.374	12.812	13.124	18.376	14.438
Spessore [in]	0.688	0.594	1.438	0.812	1.781
Lunghezza [m]	30.479	1.000	1.000	9.144	30.479
PdC distribuite [Pa]	563.85	14.70	13.60	46.80	306.00

Tabella 4.18: Caratteristiche linee C.01–C.05.

	C.06	**C.07**	**C.08**	**C.09**	**C.10**
NPS [in]	18	14	14	14	10
Schedula	140	80	60	100	120
D_{in} [in]	14.876	12.500	12.812	12.124	9.062
Spessore [in]	1.562	0.750	0.594	0.938	0.844
Lunghezza [m]	9.144	9.144	9.144	3.048	60.957
PdC distribuite [Pa]	85.40	144.00	133.00	52.10	2528.00

Tabella 4.19: Caratteristiche linee C.06–C.10.

	C.11	**C.12**	**C.13**	**C.15**	**C.16**
NPS [in]	10	8	24	20	5
Schedula	120	160	120	80	40ST, 40S
D_{in} [in]	9.062	6.813	20.376	17.938	5.047
Spessore [in]	0.844	0.906	1.812	1.031	0.258
Lunghezza [m]	15.239	213.350	18.287	1.000	30.479
PdC distribuite [Pa]	438.00	1937.21	78.50	5.08	4097.00

Tabella 4.20: Caratteristiche linee C.11–C.16.

	C.17	C.18	A.01	A.02	A.03
NPS [in]	4	6	1 1/4	1 1/4	12
Schedula	40ST, 40S	160	160	160	120, XX
D_{in} [in]	4.026	5.187	1.160	1.160	10.750
Spessore [in]	0.237	0.719	0.250	0.250	1.000
Lunghezza $[m]$	60.957	9.144	18.287	30.479	3.048
PdC distribuite $[Pa]$	4960.00	359.00	4078.02	6801.00	13.78

Tabella 4.21: Caratteristiche linee C.17–A.03.

	A.04	A.05	A.06	S.01	Falda
NPS [in]	6	6	6	10	6
Schedula	40ST, 40S	40ST, 40S	40ST, 40S	80	40ST, 40S
D_{in} [in]	6.065	6.065	6.065	9.562	6.065
Spessore [in]	0.280	0.280	0.280	0.594	0.280
Lunghezza $[m]$	5.000	15.239	30.479	30.479	50.000
PdC distribuite $[Pa]$	2121.00	6466.00	12458.00	353.55	21214.00

Tabella 4.22: Caratteristiche linee A.04–Falda.

4.6.2. Scelta dei materiali

La selezione dei materiali delle tubazioni si basa sulla valutazione di temperatura, pressione e composizione del fluido incanalato.

In generale, tutte le linee per il trasporto del gas hanno contenuti variabili di CO, CO_2 e H_2O, tutti composti potenzialmente in grado di causare corrosione. Sono inoltre quasi tutte linee in pressione, molte delle quali operanti ad alte temperature, le quali degradano la resistenza meccanica dei materiali ed incrementano la velocità di corrosione.

È poi cruciale la presenza di H_2, spesso a concentrazioni molto alte, il quale è responsabile di un fenomeno dalle conseguenze potenzialmente catastrofiche: l'infragilimento da idrogeno. Questo è un fenomeno metallurgico che si verifica quando H atomico penetra nella struttura cristallina di un materiale metallico, causando una riduzione della sua tenacità e della sua resistenza a frattura. Questo processo interessa in particolare acciai ad alta resistenza e leghe metalliche soggette a stress meccanici o ambienti aggressivi. L'esposizione all'idrogeno porta alla formazione di micro-cavità e cricche o ad alterazioni delle proprietà meccaniche, con conseguente frattura precoce sotto carico. La frattura è

spesso di tipo fragile, anche in materiali che normalmente mostrerebbero comportamento duttile.

Tra i materiali più resistenti a tale fenomeno si annoverano gli acciai austenitici e le leghe ad alto contenuto di nichel. In particolare, acciai con almeno il 12% di nichel risultano particolarmente adatti per la fabbricazione di tubazioni per il trasporto di idrogeno. È inoltre possibile mitigare gli effetti del fenomeno in esame attraverso l'applicazione di rivestimenti protettivi in nichel, cadmio o zinco.

Per tutte queste linee si è dunque deciso di operare con acciai inossidabili al nichel, opportunamente trattati e rivestiti per sopportare le condizioni di pressione, temperatura e composizione a cui saranno sottoposti durante la vita dell'impianto[29] [30].

Per le linee atte al trasporto di acqua liquida, invece, non essendo quest'ultima trattata in alcun modo a seguito del prelievo dalla falda, è necessario considerare la possibilità che al suo interno siano presenti composti acidi o basici, cloruri e sali di vario tipo, oltre che batteri o alghe provenienti dal bacino di raccolta. Contaminazioni di questo genere, anche se minime, possono portare a fenomeni di corrosione molto intensi. Considerato inoltre che un'estesa sezione della linea per il prelievo dell'acqua è sotterranea, si opta anche in questo caso per l'utilizzo di acciai inossidabili. Poiché però tali linee non operano a temperature e/o pressioni elevate, non sarà necessario utilizzare acciai ad alta resistenza.

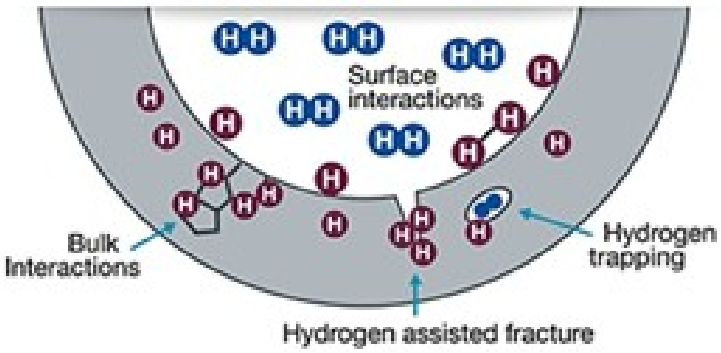


Figura 4.33: Schematizzazione dell'infragilimento da idrogeno.

4.7. Progettazione loop di controllo

Oltre al dimensionamento delle apparecchiature, è richiesto il design di uno schema di controllo per due sezioni d'impianto: lo steam reformer e lo scambiatore HX-3.

L'importanza del controllo in impianto è primaria dal momento che, se ben progettato, garantisce robustezza, flessibilità ed affidabilità nelle operazioni. Inoltre, un sistema ben

strutturato offre sicurezza per gli operatori e l'ambiente circostante il sito produttivo. Nel caso in esame, l'obiettivo principale è quello di rispondere prontamente ad eventuali disturbi dalle normali condizioni di marcia. Introducendo una serie di dispositivi è infatti possibile monitorare continuamente le grandezze in impianto, registrarne uno storico e agire direttamente alla radice delle anomalie.

4.7.1. Controllo del reformer

La sezione del reattore di steam reforming richiede particolare attenzione dal momento che sono molteplici i gradi di libertà da saturare. In primis, è essenziale controllare la portata in ingresso alle tubature riempite di catalizzatore. Si opta per un controllore ed indicatore di portata, denominato FIC 103, che misura ed agisce direttamente sulla corrente C.02. Questa scelta è dettata dalla necessità di conoscere, in ogni istante, le moli entranti al reformer, così da poter garantire il funzionamento ottimale. Il controllore è posizionato a valle del ricircolo di off-gas provenienti dall'assorbitore. Risulta così possibile tutelare l'impianto dal cosiddetto "effetto snowball", ovvero il continuo accumulo di ricircolo fino al raggiungimento di un punto critico di collasso delle apparecchiature. Disporre FIC 103 sulla corrente in alimentazione permette, nel caso in cui si verifichi un principio di rischio, di agire rapidamente per ricondurre le condizioni nel range operativo abituale.

Per quanto concerne la temperatura, si ricorre invece al controllore ed indicatore TIC 101. Questo monitora, tramite una termocoppia resistente ad elevate temperature, il profilo termico nelle tubazioni del reformer. La variabile manipolata è in questo caso la portata di gas naturale inviata al bruciatore, la quale verrà aumentata tanto più la $T_{reformer}$ scende. Tuttavia, monitorare solo la portata di combustibile sarebbe insufficiente. Risulta dunque necessario inserire un controllore di rapporto di portata, il quale aggiusta continuamente le proporzioni di gas naturale e comburente miscelate nel bruciatore. In questo modo è possibile operare sempre nelle corrette condizioni di rapporto stechiometrico, al fine di garantire una risposta rapida ed un uso efficiente delle risorse in input. Infine, modulando la portata di aria, permette che la fiamma al bruciatore non vada incontro a spegnimento.

4.7.2. Controllo degli scambiatori

Nella porzione seguente d'impianto, vengono inseriti diversi controllori di temperatura,i quali manipolano le portate di utility fluenti, al fine di mantenere noto e stabile il profilo termico della corrente di processo. Questo risulta particolarmente utile in prossimità dei letti catalitici adibiti alla reazione di water gas shift. I catalizzatori sono infatti molto sensibili, in termini di attività, alla temperatura. Non garantirne il controllo sarebbe

quindi critico, dal momento che si potrebbero presentare problematiche di disattivazione e crollo delle prestazioni.

Nel caso di HX-3 si ricorre nuovamente ad un controllore ed indicatore di temperatura che monitora continuamente la T di uscita della corrente C.10. Nel caso in cui la variabile controllata si discosti dal set point fornito dall'operatore, viene modificata l'apertura di una valvola posta sulla linea di mandata della pompa P-2. Tanto più è necessario abbassare la temperatura dei gas di processo, tanta più acqua viene prelevata dal polmone interposto tra le due componenti della pompa. Risulta dunque nuovamente vantaggiosa la scelta di adottare un serbatoio di accumulo tra l'unità di prelievo e quella di mandata.

4.7.3. Schema d'impianto controllato

Lo schema d'impianto, precedentemente presentato in figura 4.1, viene controllato come mostrato in figura 4.34.

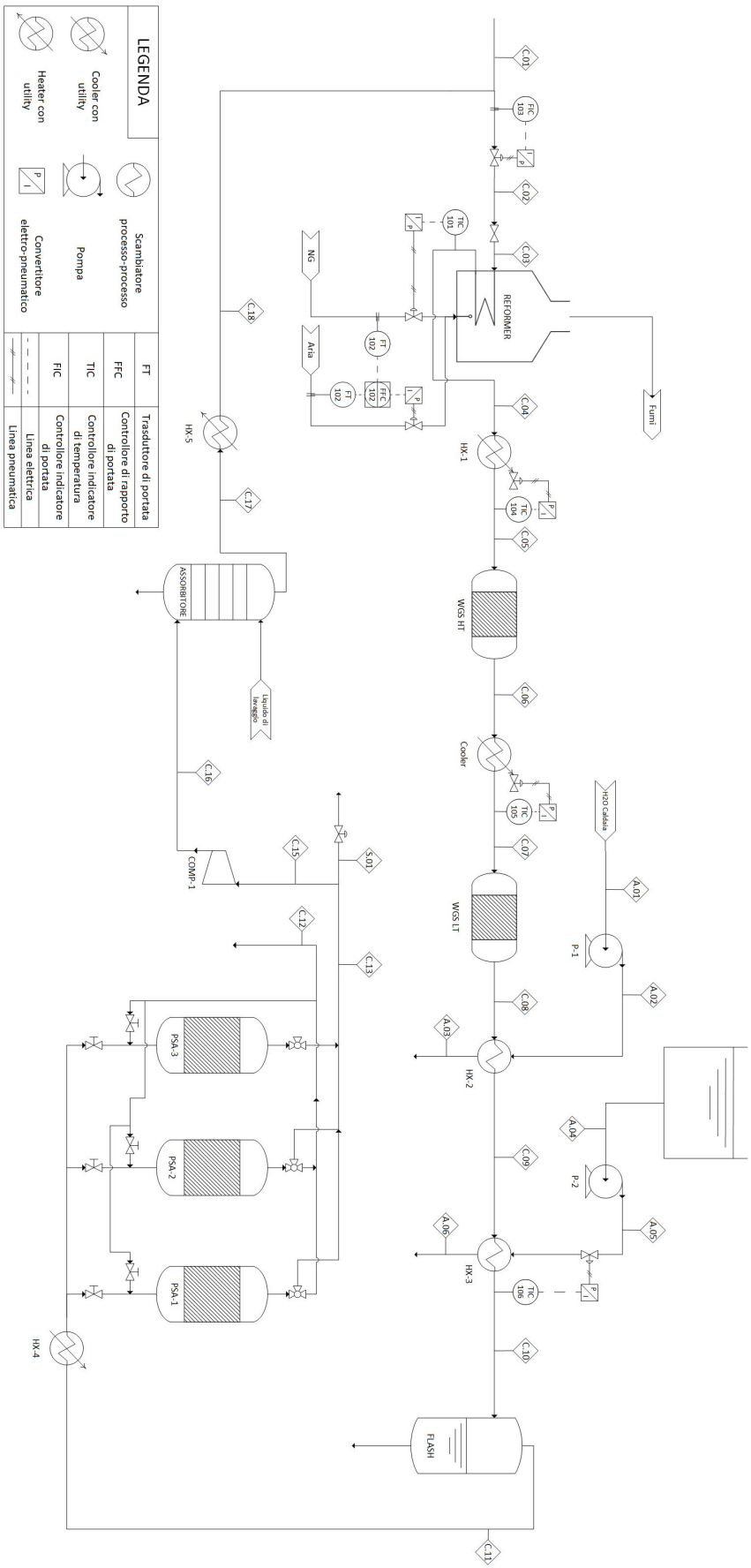


Figura 4.34: PFD d'impianto con strumentazione di controllo.

4.8. Dimensionamento unità di PSA

4.8.1. Introduzione teorica

L'adsorbimento è un fenomeno che prevede l'adesione di un composto in fase fluida sulla superficie di un supporto solido poroso. La fase stazionaria che cattura la specie interessata è detta adsorbente, mentre il componente da separare è detto adsorbato. Esistono due modalità di condurre tale processo, ovvero tramite adsorbimento fisico o chimico. Nel primo caso a regolare il funzionamento sono le forze di Van der Waals, le quali non generano forte interazione tra adsorbente ed adsorbato. Questa pratica è generalmente applicata a basse temperature, ed è caratterizzata da basse energie di adsorbimento, reversibilità e scarsa selezione molecolare. Nel caso dell'adsorbimento chimico invece, si instaura un vero e proprio legame adsorbente-adsorbato. Dunque sono spesso richieste alte temperature per superare la soglia di energia di attivazione, permettendo però una maggiore selettività di separazione. L'adsorbimento viene teorizzato in tre fasi successive, che permettono alla specie obiettivo di venir catturata sulla superficie del solido poroso. In un primo momento l'adsorbato diffonde, a partire dal bulk, attraverso lo strato limite gassoso, portandosi all'ingresso dei canali porosi. Successivamente avviene la diffusione all'interno dei pori fino ai siti attivi dell'adsorbente. Infine, la specie interagisce con la superficie attraverso le modalità sopra citate.

Per comprendere quanto un adsorbente sia in grado di separare l'adsorbato dalla corrente fluida trattata, è possibile ricorrere al concetto di isoterma di adsorbimento. Queste curve rappresentano la relazione di equilibrio che si instaura tra la concentrazione della specie da adsorbire dispersa nella fase gassosa e quella sulla superficie porosa. Esistono diverse forme funzionali in grado di rappresentare molteplici fenomeni di interazione. La più semplice è l'isoterma di Langmuir:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \tag{4.21}$$

dove θ_A è la frazione di siti attivi occupati sul totale e P_A la pressione parziale in fase gas dell'adsorbato. Questa relazione è ricavata in ipotesi di adsorbimento reversibile, nessuna selettività o interazione tra molecole adsorbite e nessuna resistenza alla diffusione. Il parametro che maggiormente influenza la curva è $K_A = k_{a,A}/k_{d,A}$, ovvero il rapporto tra le costanti cinetiche di adsorbimento e desorbimento. Questo rappresenta la facilità con cui l'adsorbato si lega all'adsorbente, dunque un suo aumento causa un'alta percentuale di occupazione dei siti attivi anche per basse concentrazioni di specie nel bulk. Un andamento tipico delle isoterme di Langmuir, raffigurante la frazione di siti occupati rispetto

alla concentrazione dell'adsorbato in fase gas, è fornito dalla figura 4.35.

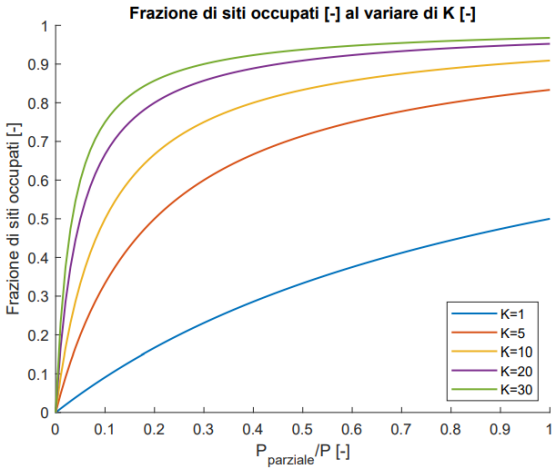


Figura 4.35: Isoterme di Langmuir al variare di K.

Molteplici sono i fattori che influenzano la capacità di adsorbimento del materiale adsorbente, come le condizioni operative, il materiale, la geometria o il grado di porosità del letto.

Le grandezze fisiche in grado di influenzare l'adsorbimento fisico sono la temperatura e la pressione operativa del letto. Variando questi parametri è possibile influenzare a proprio vantaggio la capacità di adsorbimento delle apparecchiature. Su questo principio si fondano le tecniche di adsorbimento industriali, tra le quali spicca la pressure swing adsorption (PSA). La PSA prevede la ripetizione ciclica di due fasi: un adsorbimento ad alta pressione ed una rigenerazione del letto poroso a bassa pressione. L'adsorbimento è infatti favorito ad alte pressioni e basse temperature; dunque, per non dover continuamente sostituire il letto poroso, è necessario modificare le condizioni operative e spurgare le specie adsorbite durante la marcia. Nonostante sia possibile operare anche con modifiche di temperatura, la pressure swing adsorption è spesso preferita a causa della maggiore rapidità e dei costi minori. Il ciclo di PSA è rappresentato in figura 4.36. Si nota come l'isoterma di adsorbimento dipenda, come introdotto, dalla pressione operativa dell'apparecchiatura. La quantità di adsorbato accumulato (n) è più elevata, lavorando ad uguali valori di frazione molare di adsorbato nel bulk (y), quando la pressione è maggiore. Il primo step è rappresentato dalla fase di adsorbimento vero e proprio, dove la corrente ricca di adsorbato da eliminare viene fatta fluire sul letto. Lavorando a pressione elevata, basterà una minor presenza della specie obiettivo per raggiungere la saturazione. Segue la depressurizzazione, dove la pressione viene diminuita da P_1 a P_2. Questa causa uno spostamento dell'equilibrio di adsorbimento: a pari y l'unità di PSA è ora in grado di

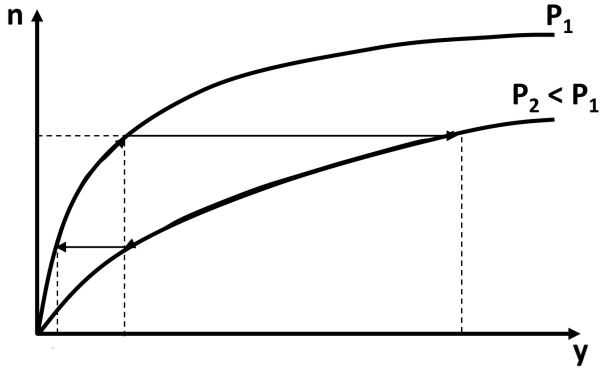


Figura 4.36: Ciclo di pressure swing adsorption.

immagazzinare una quantità nettamente inferiore di adsorbato sui siti attivi. Di conseguenza, facendo fluire una corrente povera di adsorbato o utilizzando pressioni prossime al vuoto, a causa del gradiente di concentrazione instaurato tra adsorbente e bulk, è possibile rimuovere le specie precedentemente adsorbite e rigenerare il letto. L'ultimo passaggio prevede la ricompressione dell'apparecchiatura e la chiusura del ciclo operativo. La differenza tra i valori di n_1 e n_2 rappresenta la massima quantità di adsorbato removibile con il corrispettivo ciclo di pressure swing adsorption.

Per garantire continuità operativa in un impianto di PSA è necessario lavorare con configurazioni multi-letto. In questo modo, mentre un adsorbitore è in funzione, gli altri subiscono i passaggi di depressurizzazione, pressurizzazione e spurgo necessari alla rigenerazione. Per impianti di piccola scala è molto diffuso l'utilizzo del ciclo di Skarstrom. Questo prevede due letti che, sfasati, compiano le 4 principali fasi di PSA. La particolarità di questo metodo è l'utilizzo di un prelievo di prodotti in uscita dall'apparecchiatura in feed per rigenerare l'adsorbente dell'altra. Questa operazione viene eseguita in controcorrente per garantire desorbimento massimo. Un'altra alternativa prevede invece l'utilizzo del vuoto per rimuovere l'adsorbato a fine marcia. Sebbene non sia più necessario prelevare parte dei prodotti, migliorando la produttività, lavorare a pressioni molto ridotte porta a costi elevati. Infine, per impianti di maggiore scala, si prediligono configurazioni multi-letto, dove sono presenti ulteriori step di processo e le varie apparecchiature operano in sintonia al fine di garantire massima ottimizzazione.

4.8.2. Dimensionamento del letto e tempi operativi

All'interno dell'impianto di steam reforming si utilizza una sezione di pressure swing adsorption per separare l'idrogeno, da ottenere puro al 99%, dalla corrente di processo. I restanti gas leggeri, catturati dall'adsorbente e successivamente spurgati, vengono riciclati

al reattore. La corrente in ingresso all'unità di PSA ha la seguente composizione:

CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O
0.1711	0.1665	0.0068	0.6455	0.0101

A tal fine si sfrutta un solido poroso con una densità di bulk di $\rho_{bed} = 0.650\ g/cm^3$, caratterizzato da carico iniziale $W_0 = 0.01\ g_{gas}/g_{letto}$ e ad equilibrio $W_{sat} = 0.25\ g_{gas}/g_{letto}$. L'unità di PSA lavora su due differenti livelli di pressione: $P_{ads} = 25\ bar$ e $P_{des} = 1\ bar$, in linea con le considerazioni teoriche affrontate. L'apparecchiatura è inoltre considerata isoterma, alla temperatura $T_{ads} = 20°C$. Per il dimensionamento sono disponibili dei dati sperimentali, in tabella 4.23, per l'adsorbimento di gas leggeri da idrogeno, disposti nella curva di breakthrough mostrata in figura 4.37.

$\left(\frac{c}{c_0}\right)$ out	t [h]	$\left(\frac{c}{c_0}\right)$ out	t [h]
~ 0	0–4.0	0.6806	6
0.0007	4	0.7743	6.25
0.0028	4.2	0.8576	6.5
0.0256	4.4	0.9236	6.75
0.0986	4.6	0.9792	7
0.1653	4.8	0.9800	7.5
0.2535	5	0.9900	7.8
0.3458	5.2	1.0000	8
0.4514	5.4	1.0000	8
0.5611	5.6		

Tabella 4.23: Curva di breakthrough alla temperatura di $20°C$ e pressione di 25 bar.

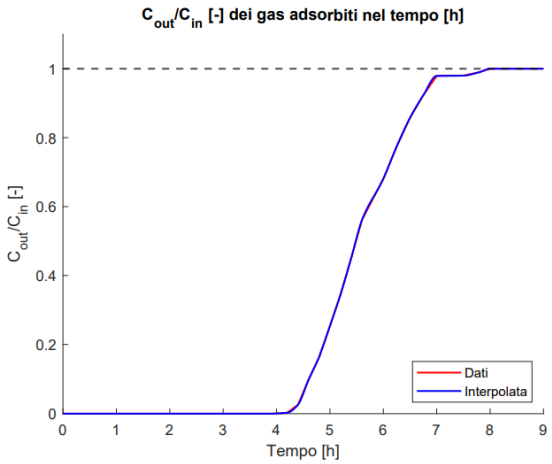


Figura 4.37: Confronto curva di breakthrough dai dati ed interpolata.

La curva di breakthrough rappresenta l'andamento della concentrazione (o come in questo

caso del rapporto C_{out}/C_{in}) in uscita dal letto adsorbente al progredire del tempo. In un primo momento l'azione dell'adsorbente è efficace e si ottiene un totale adsorbimento dei gas leggeri da H_2. Successivamente il letto si avvicina alla capacità di saturazione e l'abbondanza relativa dell'adsorbato residuo aumenta. La seguente curva è ricavata alle condizioni operative di portata specifica molare $\dot{n}_{spec} = 150\ kmol/m^2h$, temperatura T_{ads} e pressione P_{ads}. Risulta importante sottolineare che, nella trattazione proposta, la portata molare specifica è stata assunta come miscela di gas leggeri e idrogeno. Di conseguenza, per il calcolo della lunghezza di adsorbimento necessaria, H_2 rientra nel calcolo del peso molecolare di miscela fluente sull'adsorbente.

Il primo passo per dimensionare il letto è il calcolo di t^*, ovvero il tempo ideale di adsorbimento in assenza di fenomeni di dispersione assiale, i quali diminuiscono la quantità di specie adsorbita. Questa grandezza quantifica il tempo richiesto dal letto per approcciare le condizioni di saturazione. Il tempo ideale di adsorbimento viene valutato con la relazione

$$t^* = \int_0^{t_{end}} (1 - (\frac{C_{out}}{C_{in}}))dt \tag{4.22}$$

dove t_{end} rappresenta il valore finale della curva di breakthrough. Graficamente, questo calcolo corrisponde alla quantificazione dell'area compresa tra la retta orizzontale y=1 e la curva. Utilizzando una funzione per interpolare i dati e calcolando l'integrale, si ricava un $t^* = 5.595\ h$. Si procede con il calcolo della lunghezza del letto adsorbente necessario per garantire la capacità a saturazione fornita nei dati. A tal fine è utilizzabile la relazione

$$L_{bed} = \frac{\dot{n}_{spec} PM_{mix} t^*}{\rho_{bed}(W_{sat} - W_0)} \tag{4.23}$$

dove PM_{mix} è il peso molecolare medio di miscela per convertire la portata specifica molare in massica. Questo è calcolato come media pesata dei valori dei singoli componenti sulla composizione di bulk.

Tuttavia, a causa della dispersione assiale, la quale diminuisce l'area soprastante la curva e dunque la quantità di specie adsorbita, è necessario adattare i risultati a delle condizioni più stringenti. Infatti, se il letto poroso operasse fino a t^*, una consistente frazione di gas prodotto avrebbe una purezza di idrogeno inferiore al 99%. È dunque possibile sfruttare solo una porzione di adsorbente prima che l'apparecchiatura necessiti di rigenerazione. Per quantificare la non idealità si ricerca il tempo necessario per sforare le specifiche d'impianto. Tale condizione è contraddistinta da $C_{out}/C_{in} = 0.01$, ovvero quando l'idrogeno in uscita ha una frazione molare inferiore al 99%. Azzerando la differenza tra la funzione interpolata, che descrive la curva di breakthrough, e il valore obiettivo 0.01, si ricava

$t_{breakthrough} = 4.297\ h$.

Dunque, si calcola la lunghezza di letto inutilizzato come

$$L_{UB} = L_{bed} * (1 - \frac{t_{breakthrough}}{t^*}) \tag{4.24}$$

Infine, la lunghezza utile di letto necessaria per compiere l'adsorbimento di gas leggeri è $L_{utile} = L_{bed} - L_{UB}$.

4.8.3. Risultati

Dalla trattazione esplicata si evincono i seguenti risultati:

$L_{bed}[m]$	$L_{utile}[m]$	$t_{breakthrough}\ [h]$
63.19	48.53	4.297

Tabella 4.24: Risultati del dimensionamento dei letti.

Le dimensioni dell'unità di PSA sono dunque considerevoli. Sarà dunque impossibile operare con un letto verticale a singolo passaggio. Una soluzione intelligente è rappresentata da un letto orizzontale a serpentina, in modo da poter garantire un flusso continuo anche su lunghe distanze di adsorbimento. Oltretutto, poiché in ingresso fluisce una portata $\dot{n}_{in} = 1334\ kmol/h$, sono necessari diametri di letto imponenti. Se infatti deve essere garantita, per poter sfruttare la curva di breakthrough fornita, $\dot{n}_{spec,gl}$, è necessaria una sezione di $A_{bed} = \dot{n}_{in}/\dot{n}_{spec,gl}$ pari a 8.89 m^2. Questa corrisponde ad un diametro, nel caso di singolo letto operativo, di $D_{bed} = 3.37\ m$. È importante sottolineare che queste dimensioni sono sovrastimate a causa dell'inclusione di H_2, il quale non deve essere adsorbito, nella portata in ingresso. Sarebbe poi necessario utilizzare una configurazione da almeno 4 letti in operazione sfasata, in modo che le apparecchiature possano lavorare in sintonia. Per questioni economiche è preferibile lavorare con un prelievo di H_2 prodotto al fine di spurgare e pressurizzare le colonne dopo la rigenerazione.

Tuttavia è possibile proporre delle soluzioni alternative per contenere la taglia dei letti di adsorbimento. Una di queste potrebbe essere l'utilizzo di configurazioni multi-letto con più apparecchiature funzionanti in parallelo. Ipotizzando di lavorare con una disposizione a 8 letti, sarebbe possibile dimezzare il feed e ridurre il diametro a 2.38 m, mentre con 12 si arriverebbe addirittura a 1.94 m. Spesso in impianto questa scelta si rivela favorevole; tuttavia, per lunghezze di adsorbimento così elevate, il sovrapprezzo potrebbe rivelarsi svantaggioso. Un'altra soluzione è invece rappresentata dalla riduzione di lunghezza del letto. Operando infatti con diversi letti in parallelo, mantenendo lo stesso diametro, sareb-

be possibile diminuire L_{bed} richiesto per ottenere la purezza obiettivo di H_2. Nonostante questa opzione sia più efficiente delle alternative, il calcolo della riduzione di ingombro realizzabile con l'utilizzo di più apparecchiature parallele richiederebbe una diversa curva di breakthrough, valutata su una portata molare specifica differente. La scelta finale ricade dunque su considerazioni di tipo economico basate sia sui costi di adsorbente, materiali ed installazione, sia sui costi operativi derivanti da un sistema più articolato.

4.9. Stima dei costi d'impianto

4.9.1. Stima dei costi delle apparecchiature

Una volta valutate le specifiche di dimensionamento delle apparecchiature, si procede con una stima dei costi di acquisto e dell'entità di investimento necessario per la realizzazione dell'impianto. Risulta importante sottolineare l'intrinseca mancanza di precisione dei metodi proposti in seguito, i quali conducono ad una valutazione con margine di errore intorno al $\pm$ 30%. Nello studio dei costi vengono presi in considerazione lo scambiatore HX-2, il compressore C1 e la pompa di pressurizzazione e mandata. Per la pompa a lancia, utilizzata per il prelievo dalla falda, è possibile ottenere il prezzo d'acquisto direttamente dal sito del produttore.

4.9.2. Stima dei singoli costi d'acquisto

Si inizia calcolando il costo delle unità d'impianto dimensionate nel capitolo 4. A tal fine si ricorre alla formula empirica per singole apparecchiature:

$$C_e = LF \cdot (a + bS^n) \tag{4.25}$$

dove LF è il fattore di posizione geografica, mentre a, b ed n sono i parametri specifici dei vari componenti di sistema. S rappresenta invece la grandezza caratteristica, definita nelle tabelle tecniche, delle dimensioni dell'apparecchiatura. Tale relazione risulta dunque dipendente dalla scala dell'unità considerata. Allo stesso modo è rilevante la località geografica in cui realizzare l'impianto, in quanto influenza le spese necessarie al trasporto della merce acquistata. Il ruolo del fattore LF è proprio quello di quantificare il sovrapprezzo introdotto da questo termine. Ipotizzando di costruire lo stabilimento in Italia, si ricava dalle tabelle tecniche $LF_{Italy} = 1.14$. I parametri considerati per la stima sono i seguenti:
Risulta poi necessario attualizzare i costi di acquisto al 2025. I dati utilizzati sono infatti

	a	b	n	S	Unità di dimensionamento
Scambiatore	10,000	88	1	6.55	Area di scambio $[m^2]$
Compressore	8,400	3,100	0.6	1596.33	Potenza $[kW]$
Pompa	3,300	48	1.2	52.33	Portata $[L/s]$

Tabella 4.25: Parametri considerati per la stima.

datati al 2006, dunque le oscillazioni di mercato e i fenomeni economici mondiali degli ultimi due decenni non sono tenuti da conto. Per poter compiere questa correzione, si ricorre al confronto tra i valori di CEPCI disponibili nelle due annate. CEPCI è l'indice di costo di impianto chimico nel periodo di riferimento, il quale riassume tutti i fenomeni economici che influenzano il prezzo d'acquisto delle apparecchiature. Nel 2006 questo valore si attesta a 499.6, mentre ad aprile 2025 lievita fino a 796.3. Utilizzando la relazione

$$C_{e,2025} = C_{e,2006} \frac{CEPCI_{2025}}{CEPCI_{2006}} \tag{4.26}$$

si ricavano i prezzi attualizzati:

	Scambiatore	Compressore	Pompa
Costo $C_{e,2025}$ [\$]	19,218	485,801	10,081

Tabella 4.26: Costi d'acquisto attualizzati al 2025.

Si nota un grande sovrapprezzo causato dall'attualizzazione dei costi, la quale è ben correlata ai fenomeni economici attuali, tra i quali l'inflazione e l'affinamento delle tecnologie.

4.9.3. Stima dei costi fissi d'impianto

Segue una stima dei costi complessivi d'impianto, la quale riassume le sovraspese di installazione e realizzazione, utilizzando due metodi differenti:

- Metodo di Hand: il quale prevede dei fattori moltiplicativi differenti per le diverse tipologie di apparecchiature e per diverse tipologie di materiali costruttivi.
- Metodo di Lang: sfrutta dei fattori moltiplicativi più dettagliati, riassunti nel valore

$$F = (1 + f_p) f_m + f_{er} + f_i + f_{el} + f_c + f_s + f_l \tag{4.27}$$

Tutti questi indici schematizzano diverse voci di costo da tenere in considerazione durante l'installazione delle apparecchiature. Questi dipendono da tubature, stru-

mentazione, strutture, rivestimenti e soprattutto dai materiali. Infatti, la scelta di componenti più resistenti, spesso comporta sovrapprezzi ingenti.

Come menzionato, f_m è l'indice che più influenza il valore finale dell'investimento, dunque la sua valutazione risulta di spiccata importanza. Tendenzialmente si assume un valore di 1 nel caso di acciaio al carbonio. Nell'impianto trattato tuttavia è richiesta una resistenza maggiore per le apparecchiature. La corrente di processo è infatti caratterizzata da frazioni molari notevoli di CH_4, H_2, CO e CO_2, i quali possono causare fenomeni di corrosione ed infragilimento soprattutto ad alte pressioni e temperature. Per effettuare una stima di costo conservativa si seleziona $f_m = 1.4$, il quale possa tenere conto dell'utilizzo di materiali inossidabili e leghe speciali ad alta resistenza. Si aggiunge inoltre il costo, ottenuto dall'azienda produttrice Grundfos [28], necessario per l'acquisto e l'installazione della pompa di prelievo da falda. A tale scopo si moltiplica il costo d'acquisto, attestato a $13,504$ \$ per i corrispettivi fattori di Hand e Lang calcolati. Si ottengono dunque i seguenti costi fissi totali per le apparecchiature:

	Metodo di Hand	Metodo di Lang
Costo complessivo [$]	1,938,464	2,095,593

Tabella 4.27: Costo finale delle apparecchiature secondo i due metodi.

Dal momento che i metodi hanno un'imprecisione intrinseca, è possibile stimare che il costo finale delle apparecchiature sia situato nel range $1,800,000\ \$ - 2,200,000\ \$$.

4.9.4. Stima dei costi delle tubature

Per la stima di massima del costo di tutte le tubazioni in impianto si è deciso di basarsi sul prezzo medio per tonnellata dei materiali necessari alla loro costruzione. La società Arvedi Tubi Acciaio[31], con sede a Cremona, ha gentilmente fornito i dati relativi al costo dell'acciaio attuale per due diverse categorie di tubazioni da loro prodotte, unitamente alle loro caratteristiche e campi di impiego:

- **Tipo A: Tubi prodotti secondo le normative EN 10217-1 e EN 10217-2**. Sono tubazioni particolarmente adatte all'impiego nelle caldaie industriali e domestiche, negli scambiatori di calore a bassa e ad alta temperatura e nelle applicazioni per il convogliamento di fluidi pressurizzati nell'industria chimica e petrolchimica. Sono solitamente di piccolo diametro e spessore sottile, realizzati con cicli di fabbricazione e controllo particolarmente stringenti. Il prezzo indicativo di riferimento al mercato è di 1400 €/ton, ma il costo può variare sensibilmente in base a richieste

specifiche relative a grado di acciaio, controlli aggiuntivi, certificazioni, protezioni ed imballaggi.

- **Tipo B: Line pipe conformi allo standard ASTM A53**. Sono tubi destinati al convogliamento in pressione di fluidi e sono impiegati tipicamente nei settori civili ed industriali del petrolio e del gas naturale. Hanno generalmente diametri e spessori maggiori rispetto a quelli sopra descritti. Hanno inoltre prescrizioni di fabbricazione e prova specifiche (ad esempio normalizzazione in saldatura, prova idraulica, etc.). Il tubo grezzo può essere fornito con estremità sia lisce che filettate, oltre che con superfici sia interne che esterne zincate e/o rivestite. Il prezzo indicativo di riferimento al mercato è 1300 €/ton per il grezzo, valore che può quasi raddoppiare nel caso siano richiesti rivestimenti e/o finiture aggiuntive.

Si procede quindi al calcolo del volume delle tubazioni di ogni linea, il quale viene moltiplicato per la densità media dell'acciaio, assunta pari a 7820 kg/m^3 [32] ,per ottenere la massa di materiale necessario. Il valore così ricavato viene quindi moltiplicato per il prezzo indicativo di riferimento sopra riportato e per un opportuno fattore moltiplicativo che tenga conto in modo conservativo dei possibili sovrapprezzi dovuti a specifiche richieste.

In particolare, si considerano i seguenti valori per il fattore moltiplicativo:

- Linee dalla C.01 alla C.04, C.06, C.18: 2.5. Si richiedono diametri e spessori maggiori rispetto a quelli usuali del Tipo A. Devono essere impiegate leghe speciali che garantiscano la tenuta alla pressione anche con temperature superiori ai $400°C$. Devono inoltre avere un tenore di nichel maggiore o uguale al 12% ed eventuali rivestimenti interni per contrastare l'infragilimento da idrogeno.
- Linee C.05, C.07, C.08: 2. Come le precedenti, ma essendo le temperature inferiori ai $400°C$ si ipotizza l'utilizzo di leghe leggermente meno costose.
- Linee dalla C.09 alla C.17, S.01: 1.5. Operando a temperature inferiori ai $200°C$ si suppone siano impiegabili i tubi di Tipo B e che i relativi sovrapprezzi siano dovuti esclusivamente dalla presenza del nichel e di eventuali rifiniture e/o rivestimenti aggiuntivi.
- Linee dalla A.01 alla A.06, linea di prelievo dalla falda: 1. Poiché tali linee trasportano acqua o vapore a bassa pressione e temperatura si ritiene ragionevole considerare l'utilizzo di materiali standard della categoria B, con costi sostanzialmente equiparabili a quelli medi.

Si riportano nella tabella seguente i risultati dei conti effettuati:

Linea	Acciaio	Fattore	Costo [€]
C.01	A	2.5	14031.16
C.02	A	2.5	441.75
C.03	A	2.5	1161.64
C.04	A	2.5	7903.02
C.05	A	2.0	39071.84
C.06	A	2.5	13023.78
C.07	A	2.0	4032.50
C.08	A	2.0	3231.34
C.09	B	1.5	1154.16
C.10	B	1.5	15751.55
C.11	B	1.5	3937.89
C.12	B	1.5	46114.74
C.13	B	1.5	22723.75
C.15	B	1.5	604.45
C.16	B	1.5	1289.31
C.17	B	1.5	1903.47
C.18	A	2.5	2153.92
A.01	B	1.0	132.82
A.02	B	1.0	221.37
A.03	B	1.0	737.90
A.04	B	1.0	183.03
A.05	B	1.0	557.85
A.06	B	1.0	1115.71
S.01	B	1.5	5682.79
Falda	B	1.0	1830.32

Tabella 4.28: Dati sulle linee: tipo acciaio, fattore moltiplicativo, costo.

Il costo totale ammonta così a 188,992.06 €, i quali attualmente sono convertiti a circa 221,000 $.

4.9.5. Costi finali d'impianto

I costi finali d'impianto si attestano dunque, secondo i due metodi utilizzati, ai valori riportati in tabella 4.29.

	Metodo di Hand	Metodo di Lang
Costo complessivo [$]	2,159,464	2,316,593

Tabella 4.29: Costo finale dell'investimento di impianto.

L'investimento complessivo è dunque quantificabile, sulla base dell'incertezza dei metodi, nel range tra 2 e 2.5 milioni di dollari.

4.9.6. Stima dei costi annuali

E' possibile infine proporre una stima dei costi annuali associati alle apparecchiature d'impianto dimensionate. Si decide di dividere le spese periodiche in due macro categorie:

- Spese per utility: le quali sono associate al costo delle utenze necessarie per il funzionamento delle unità. Nel caso corrente corrispondono al prezzo dell'energia elettrica necessaria per il funzionamento della pompa e del compressore. Il prezzo

dell'elettricità in Italia è considerato per un'azienda energivora e stimato attorno ai 76 $\$/MWh$.

- Spese per manutenzione: molto variabili in base agli avvenimenti nel periodo considerato, ma ipotizzate, in maniera conservativa, al 10% del costo di investimento fisso dell'apparecchiatura corrispondente.

Questa stima non tiene conto del costo del lavoro operativo in impianto, dal momento che è effettuata solamente sulle tre unità dimensionate. In un calcolo reale sarebbe necessario considerare queste spese, dal momento che, nonostante siano spesso di minore rilevanza, occupano un ruolo centrale nella gestione d'impianto.

Per il calcolo è stata considerata una marcia di 8000 $h/anno$, ovvero un'operatività di 11 mesi l'anno, adatta ad un impianto chimico di media-larga scala. I costi energetici associati allo scambiatore HX-2 vengono trascurati poiché non direttamente collegati al vessel dimensionato ed in ogni caso minori rispetto a quelli delle altre apparecchiature. Si ricavano dunque i seguenti costi annui:

	Costi di Utility [$]	Costi di manutenzione [$]
Scambiatore	0	1922
Compressore	970,569	48,580
Pompa prelievo	22,469	1,607
Pompa mandata	11,248	1,350
Tubazioni	0	18,899

Tabella 4.30: Stima dei costi annuali per le unità dimensionate.

Si conclude che l'impegno annuo per il funzionamento delle apparecchiature dimensionate si aggira attorno al $1,000,000$ $\$/anno$.

Bibliografia

[1] Tables and coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species. Technical Report SR-190, NASA Lewis Research Center, 1960. URL `http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/data/nasa_plnm.html`.

[2] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings. Ind. eng. chem. *American Chemical Society*, 58(5), 19 (1966).

[3] Carl L. Yaws. *Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Engironmental Transport, Safety Health Related Properties for Organic Inorganic Chemical*. McGraw-Hill, 1999.

[4] Mathur, S., and Saxena. S.c. viscosity of polar gas mixtures: Wilke's method. *Appl. sci. Res. 15, 404–410*, 1966. URL `https://doi.org/10.1007/BF00411574`.

[5] Joseph Hilsenrath, Charles W. Beckett, William S. Benedict, Lilia Fano, Harold J. Hoge, Joseph F. Masi, Ralph L. Nuttall, Yeram S. Touloukian, and Harold W. Woolley. *Circular of the Bureau of Standards no. 564: tables of thermal properties of gases comprising tables of thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide hydrogen, nitrogen, oxygen, and steam.* UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE • NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, 1955. URL `https://www.govinfo.gov/content/pkg/GOVPUB-C13-89baf9f9b4a43e5f25820bd51b0f3f11/pdf/GOVPUB-C13-89baf9f9b4a43e5f25820bd51b0f3f11.pdf`.

[6] Kegang Ling. Gas viscosity at high pressure and high temperature. *Office of Graduate Studies of Texas AM University in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy*, 2010. URL `https://core.ac.uk/download/pdf/4314924.pdf`.

[7] P. Šabacká. Analysis of gas thermal conductivity at low pressures using a mathematical-physical model. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022. URL `https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2382/1/012021/pdf`.

[8] Wassiljewa, Mason, and Saxena, 2001. URL https://idaes-pse.readthedocs.io/en/2.5.0/explanations/components/property_package/general/transport_properties/thermal_conductivity_wms.html.

[9] D.M. Himmelblau and K.B. Bischoff. *Process Analysis and Simulation*. Wiley, New York, 1968.

[10] A. Collina M. Dente. *Chimica e Industria*. 1965.

[11] Proprietà del butano. Technical report, National Institute of Standards and Technology, 2025. URL https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106978&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase.

[12] API. URL https://www.api.org/.

[13] Coolpropgit. URL https://ibell.pythonanywhere.com/.

[14] Valvoind. Acqua satura. Technical report, Valvoind, 2025. URL http://www.valvoind.it/Catalogo%20Valvoind/Tabelle/vapor%20d'acqua.pdf.

[15] The Engineering Toolbox. URL https://www.engineeringtoolbox.com/asme-31.3-piping-pressure-calculations-d_2158.html.

[16] Technical report, ASME, 2019. URL https://fastcdn.pro/filegallery/fouladline.com/DOCUMENT-STANDARD/ASME%20CODE/ASME-II-PART-D-METRIC-2019-www.fouladline.com.pdf.

[17] Don W. Green and Marylee Z. Southard. *Perry's chemical engineers' handbook 9th edition*. Mc Graw Hill, 2019.

[18] National Institute of Standards and Technology, 2025. URL https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?ID=C7732185&Action=Page.

[19] Oil and chemical plant layout and spacing. Technical report, AXA XL Risk Consulting, 2020. URL https://axaxl.com/-/media/axaxl/files/pdfs/prc-guidelines/prc-2/prc252oilandchemicalplantlayoutandspacingv1.pdf?sc_lang=en&hash=996EA28071174510C4DA5D35102A9222.

[20] V. Dossena, G. Ferrari, P. Gaetani, G. Montenegro, A. Onorati, and G. Persico. *Macchine a fluido Seconda edizione*. CittàStudi Edizioni, 2020.

[21] Codecalculation.com. URL https://www.codecalculation.com/htm/calculate/mechanical/piping/pipe-wall-thickness/.

[22] Ipieca Ltd, 2022. URL https://www.ipieca.org/resources/energy-efficiency-compendium/compressors-2022.

[23] ScienceDirect, 2020. URL https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/discharge-temperature.

[24] Atlas Copco, 2025. URL https://www.atlascopco.com/en-ae/compressors/air-compressor-blog/air-compressor-intercooler-and-aftercooler.

[25] Corrado Casci. *Compressori di gas. Appunti delle lezioni del Prof. Ing. Corrado Casci sulla teoria delle macchine*. Masson Italia Editori, 1977.

[26] 3A TELECONTROLLI srl Via Rosmini 5 - 21100 Varese. URL https://www.3atelecontrolli.com.

[27] Deliberazione della Giunta Regionale (Regione Lombardia) 08.02.2017, n. 6203. URL https://inlinea.cittametropolitana.mi.it/newsletter/doc/DGR_6203_8feb2017.pdf.

[28] Grundfos Pompe Italia S.r.l. URL https://www.grundfos.com/it.

[29] CRYOSPAIN. URL https://cryospain.com/hydrogen-embrittlement-prevention.

[30] Swagelok Company. URL https://www.swagelok.com/en/blog/avoid-hydrogen-embrittlement.

[31] Arvedi Tubi Acciaio S.p.A. Via Acquaviva 3 - Zona Porto Canale I-26100 Cremona. URL www.arvedi.it.

[32] The Engineering ToolBox. Solids - densities, 2009. URL https://www.engineeringtoolbox.com/density-solids-d_1265.html.

A | Appendice A: Grafici ed andamenti

A.1. Andamenti per le configurazioni di reattore

Nella seguente sezione si riportano gli andamenti per tutte le configurazioni di tubature, fornace e catalizzatore analizzate nel capitolo 3. Le considerazioni per i seguenti comportamenti sono analoghe a quanto presentato nella sezione 3.5.

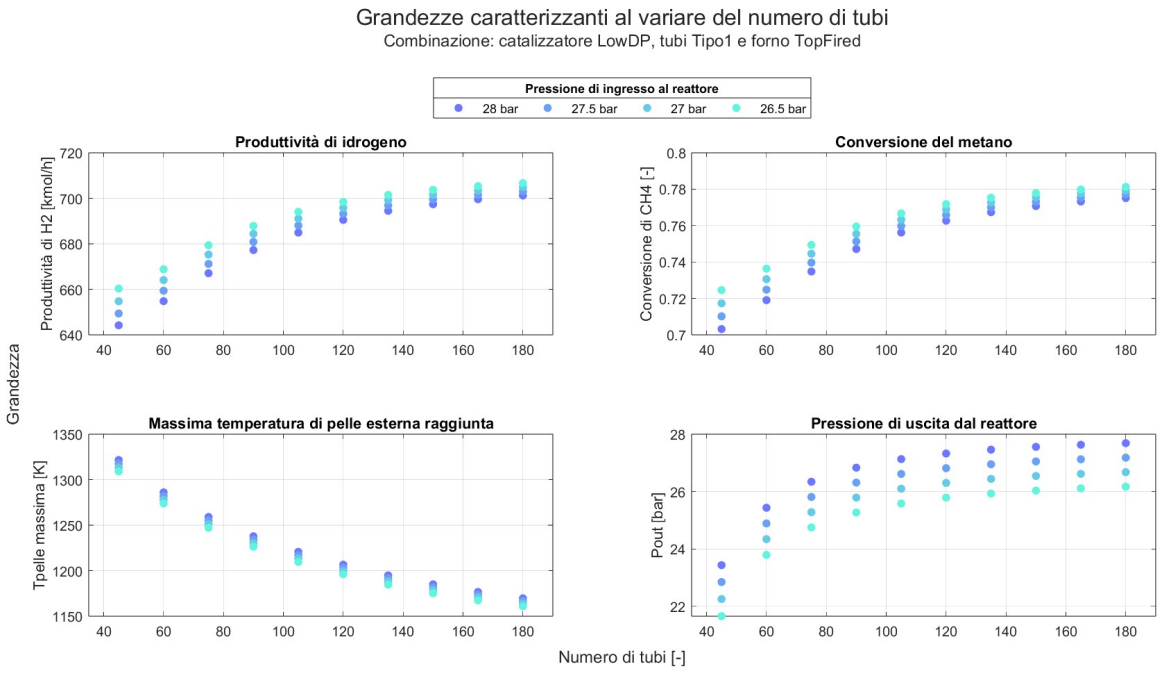


Figura A.1: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo1 e avvelenamento.

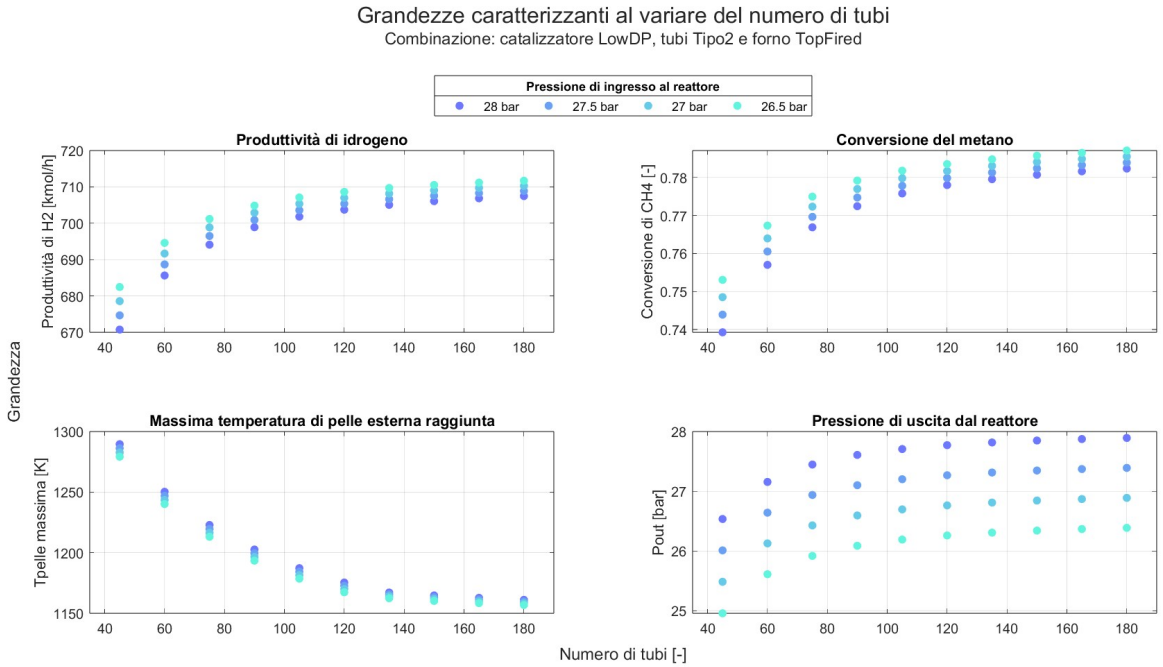


Figura A.2: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 e avvelenamento.

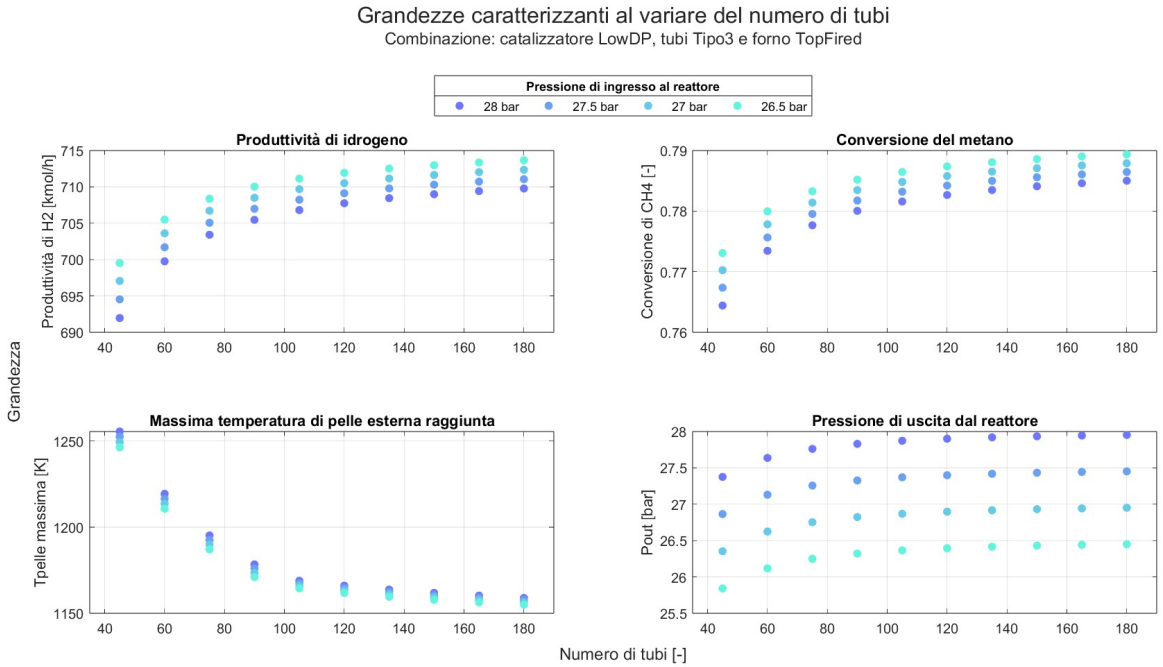


Figura A.3: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 e avvelenamento.

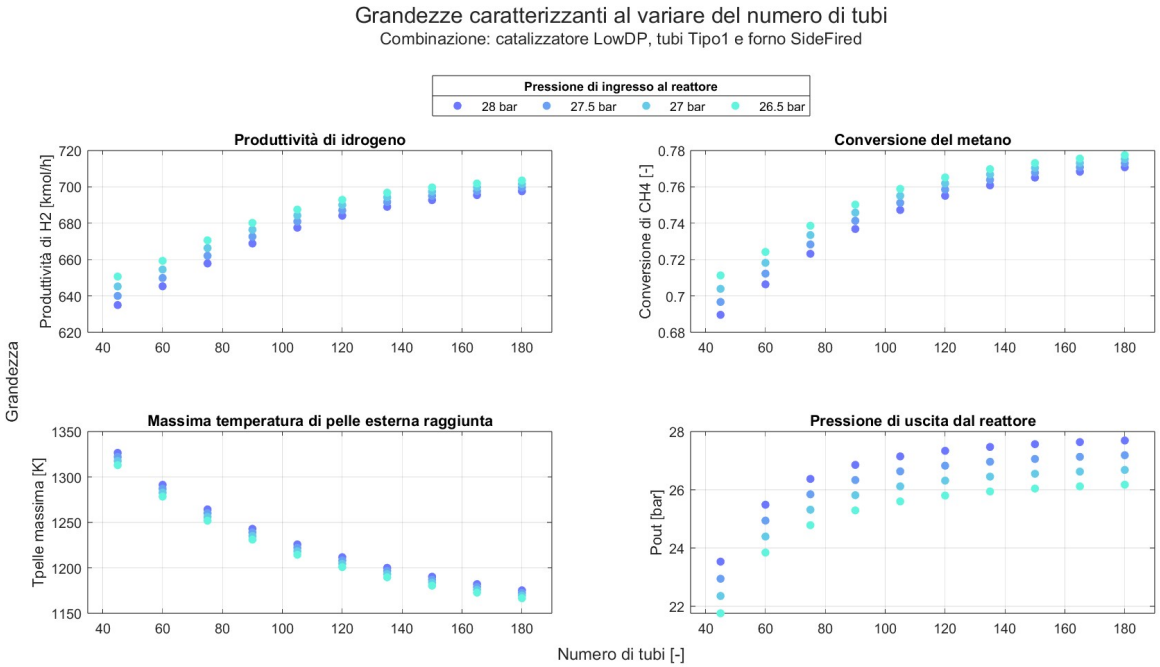


Figura A.4: Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

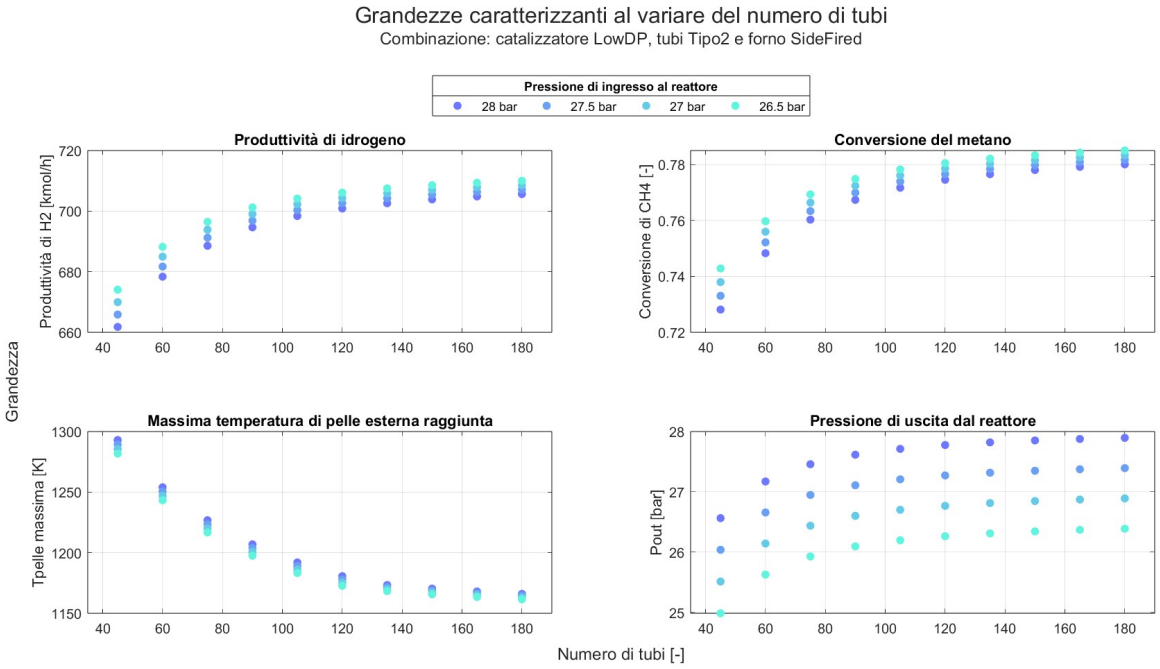


Figura A.5: Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

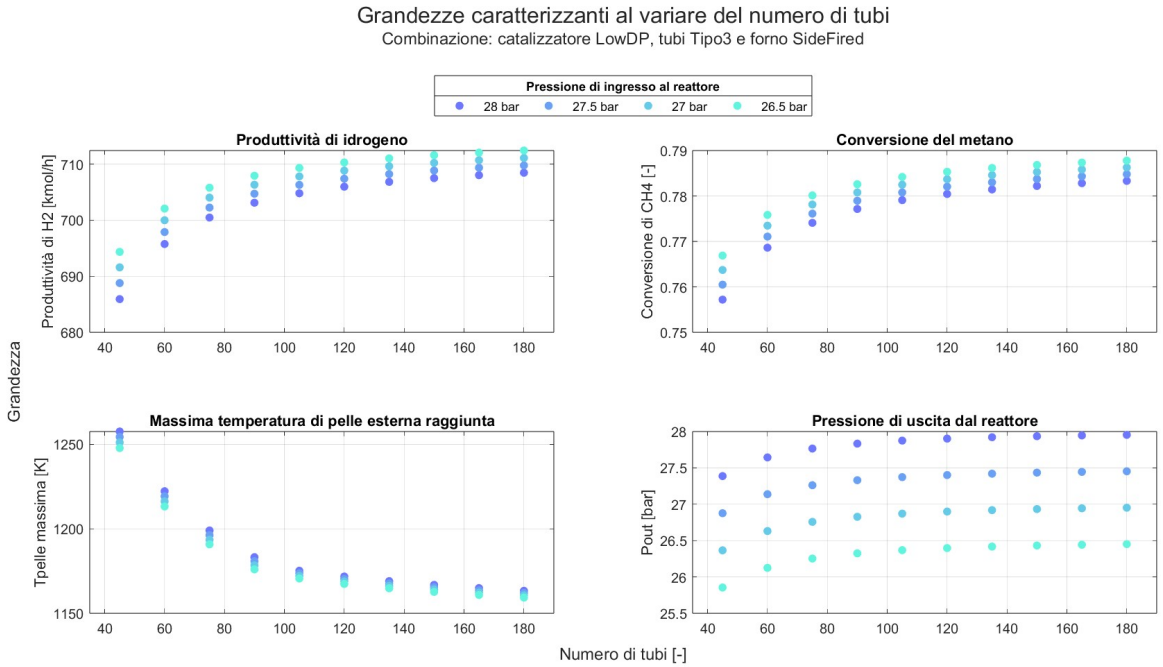


Figura A.6: Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

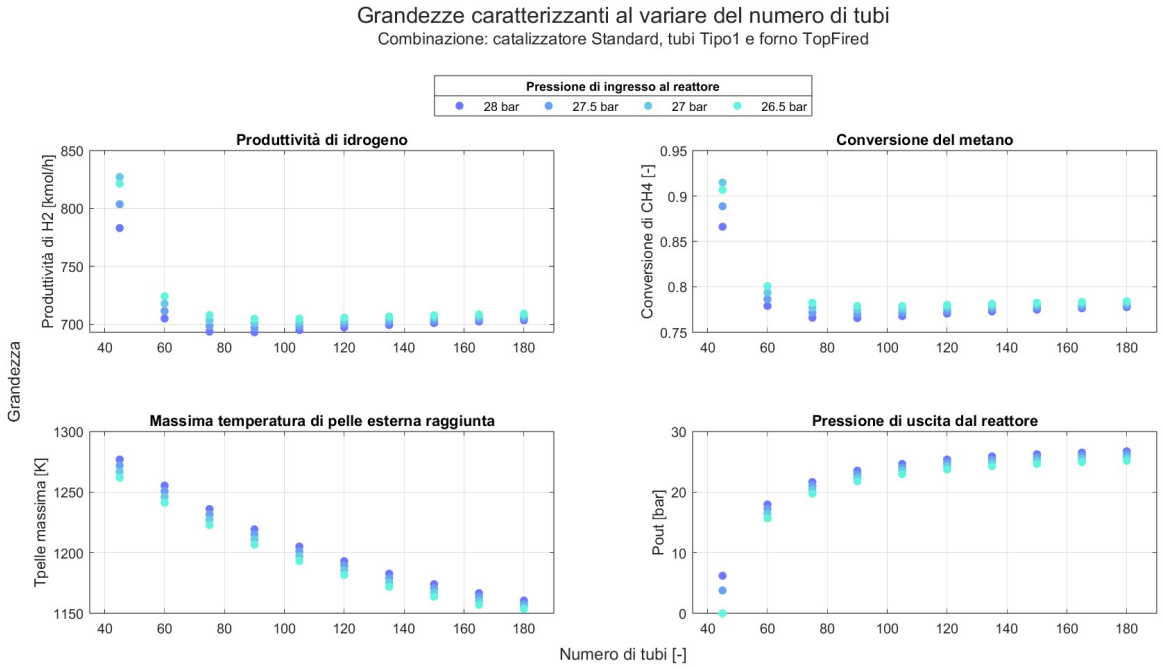


Figura A.7: Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento.

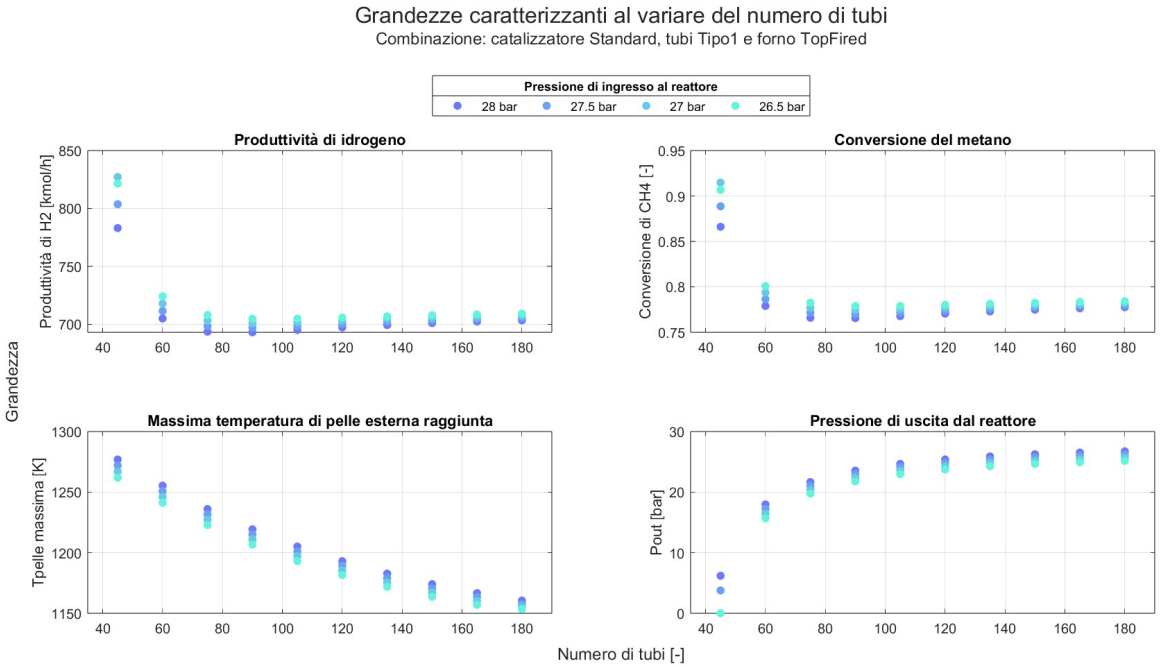


Figura A.8: Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento.

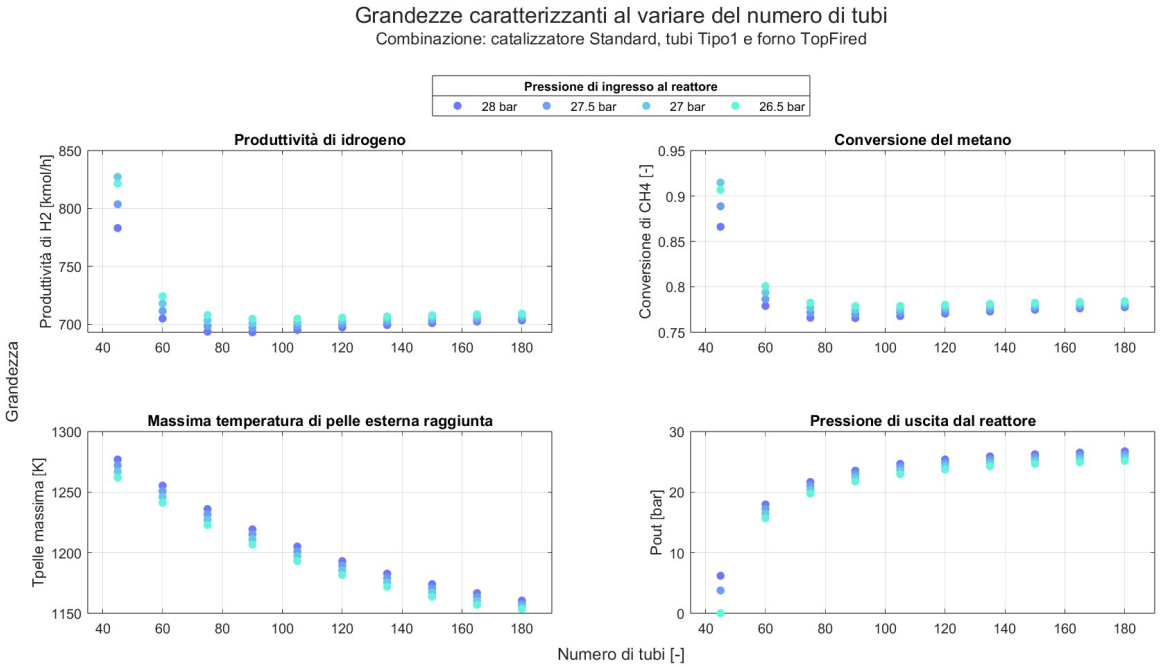


Figura A.9: Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento.

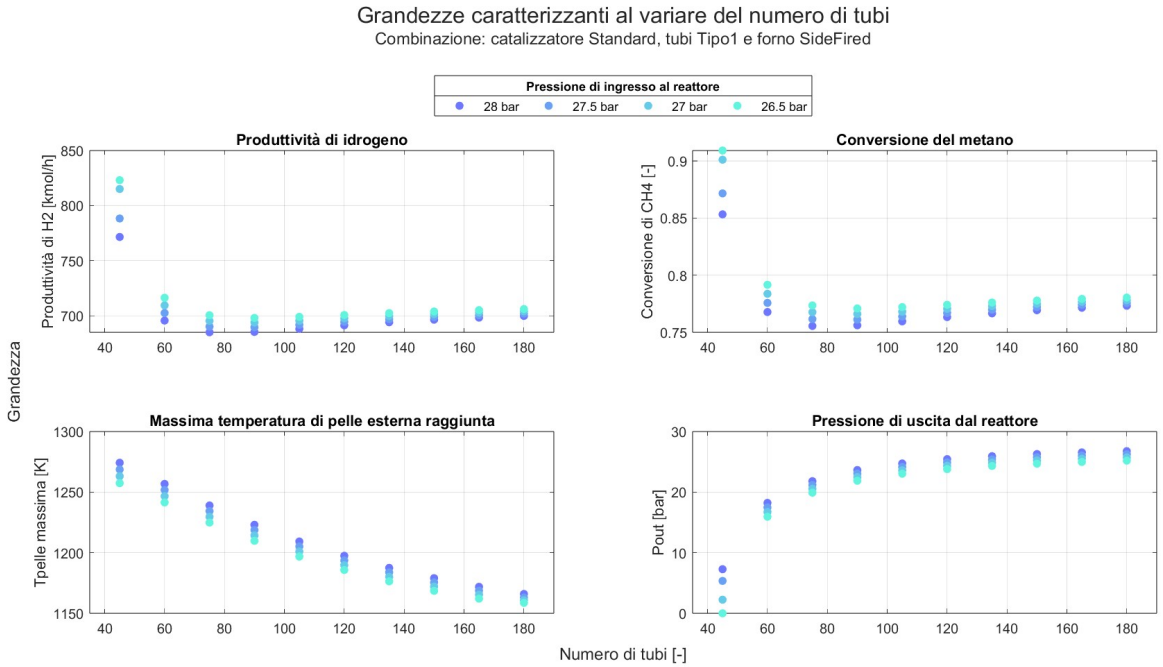


Figura A.10: Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

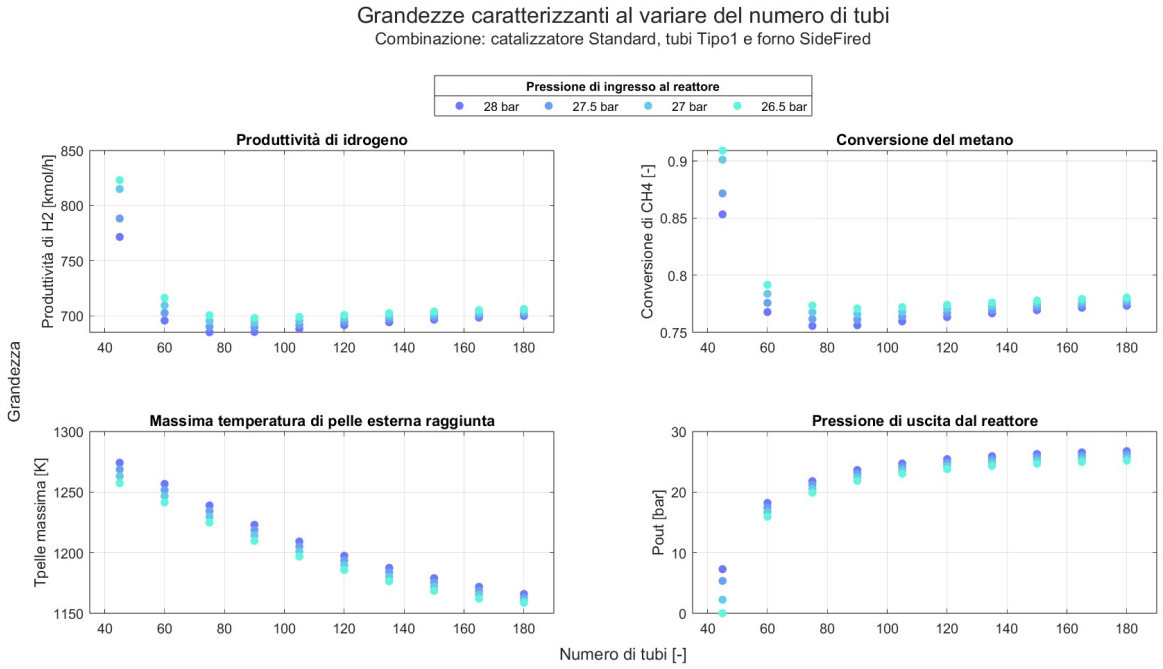


Figura A.11: Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

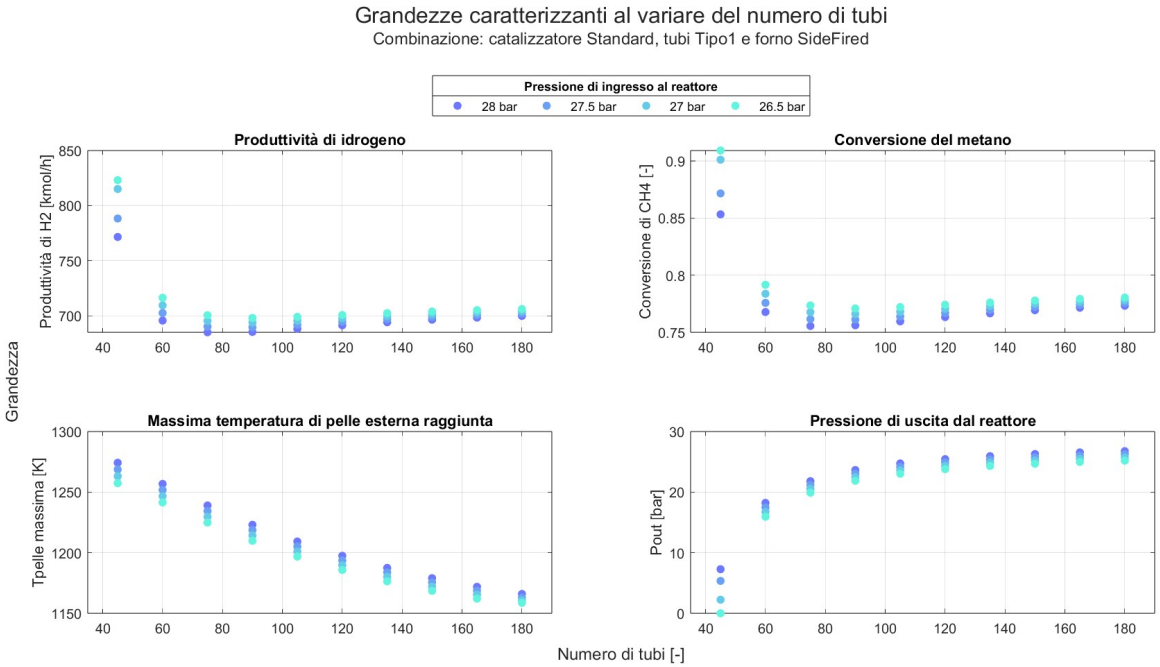


Figura A.12: Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento.

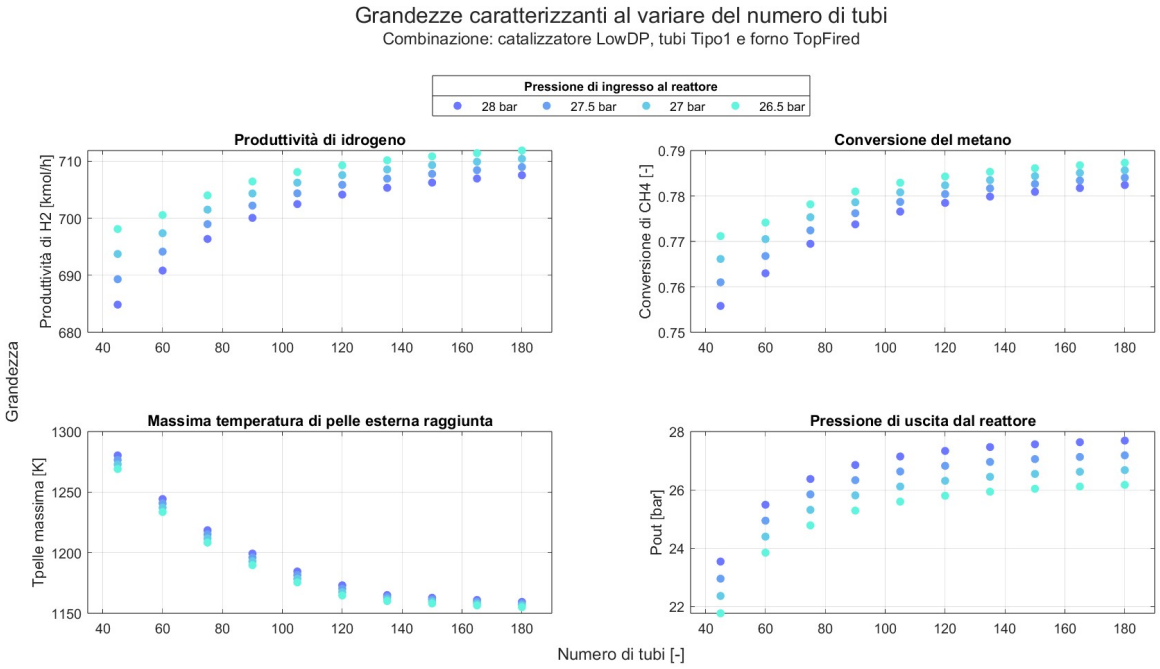


Figura A.13: Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 senza avvelenamento.

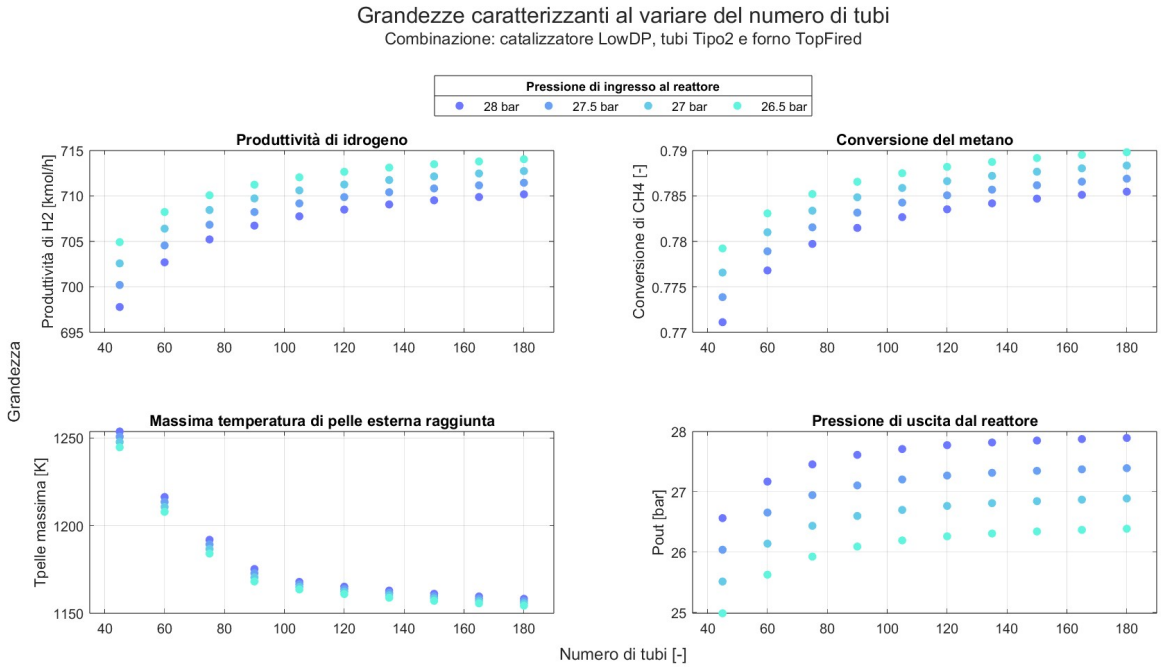


Figura A.14: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento.

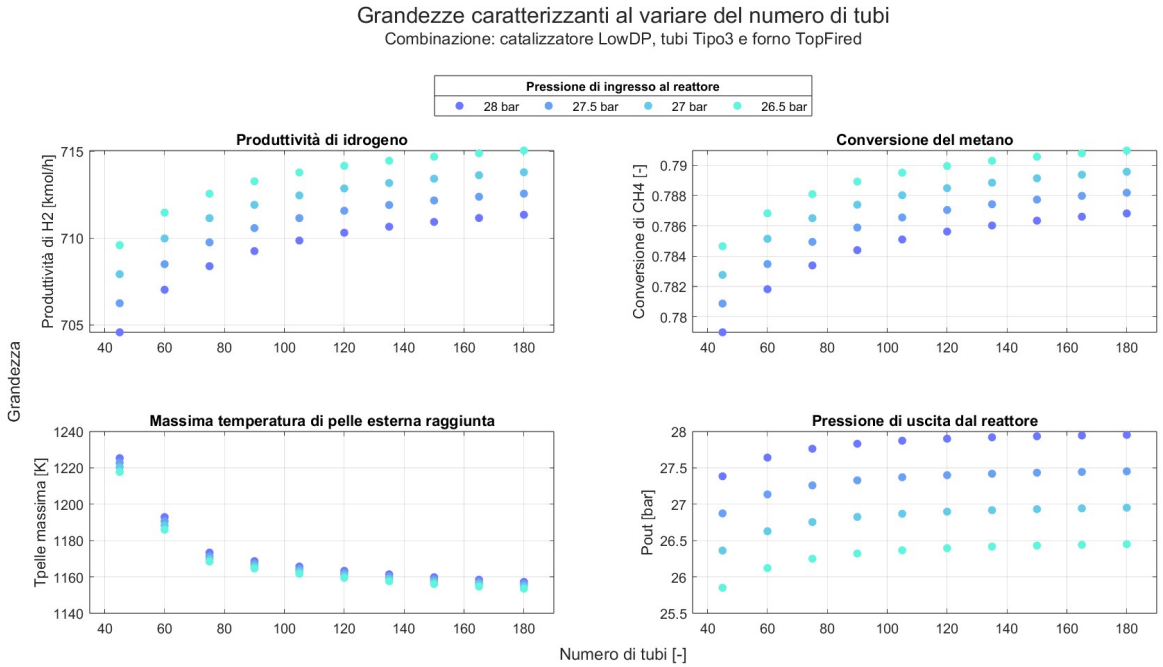


Figura A.15: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento.

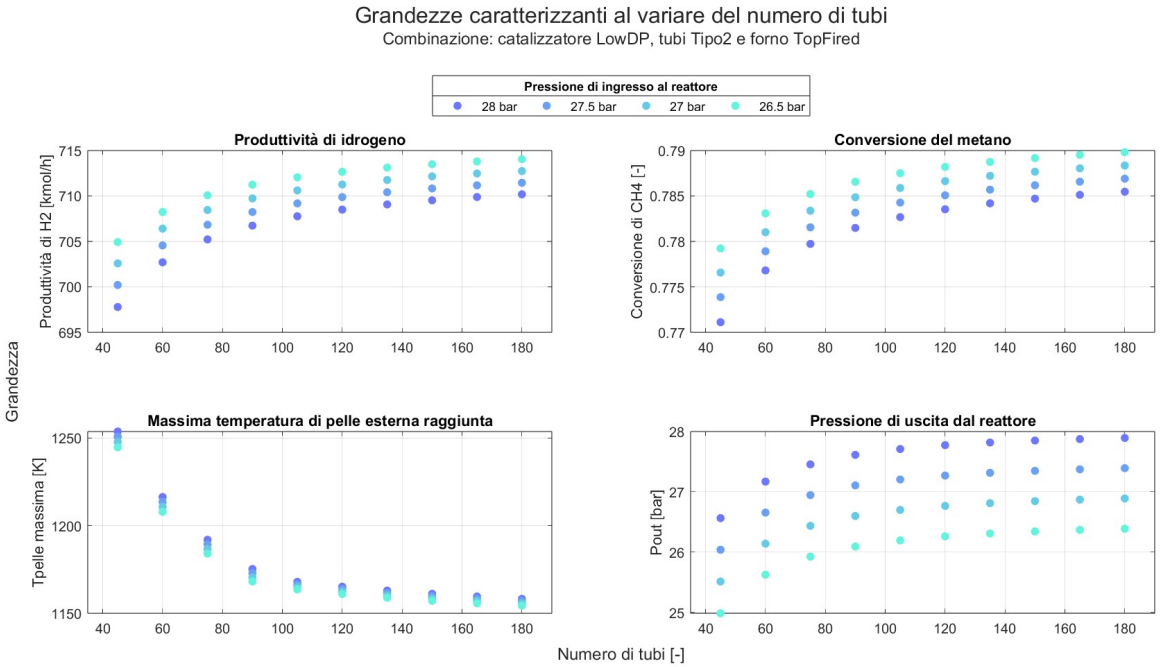


Figura A.16: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento.

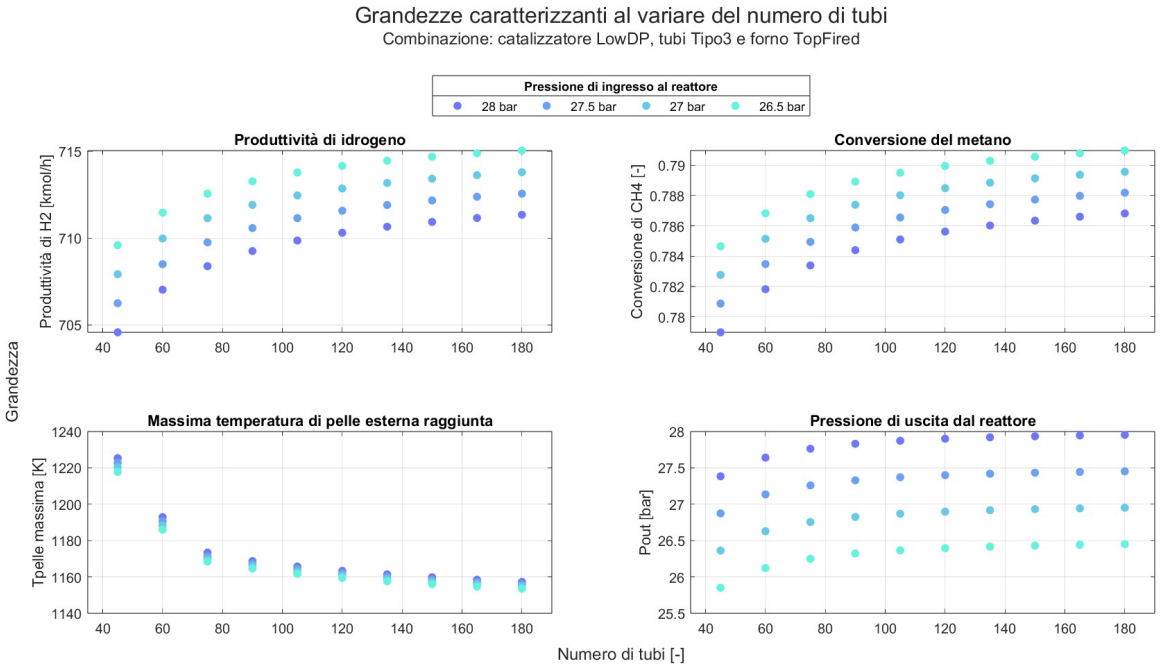


Figura A.17: Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento.

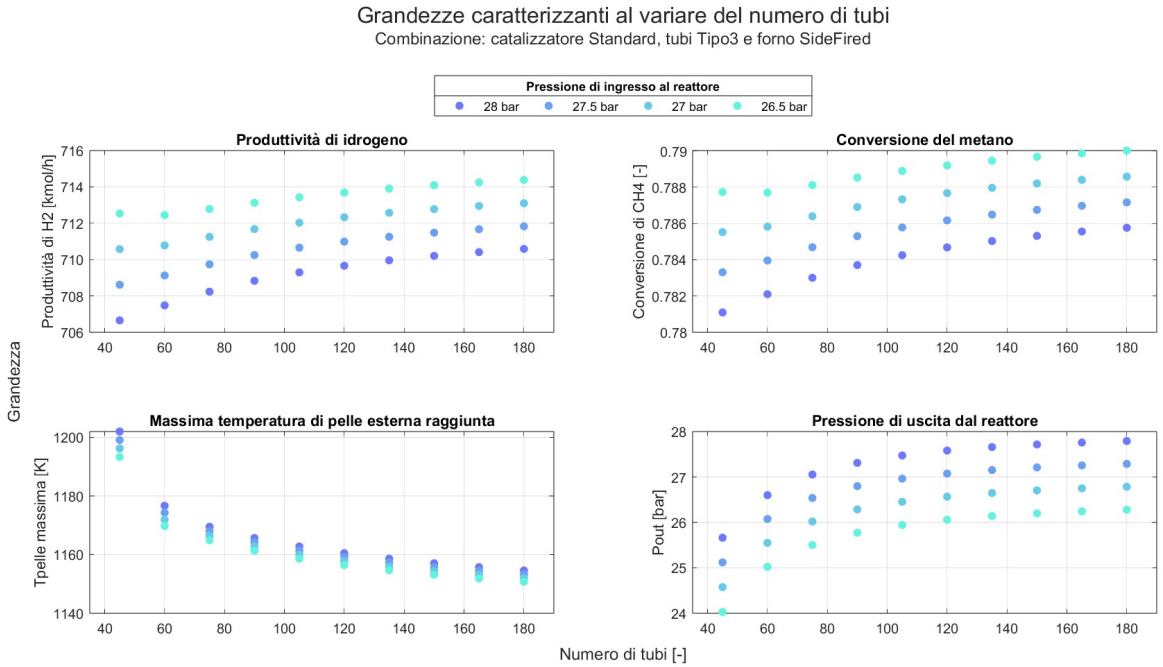


Figura A.18: Andamenti per Standard, SideFired, Tipo3 senza avvelenamento.

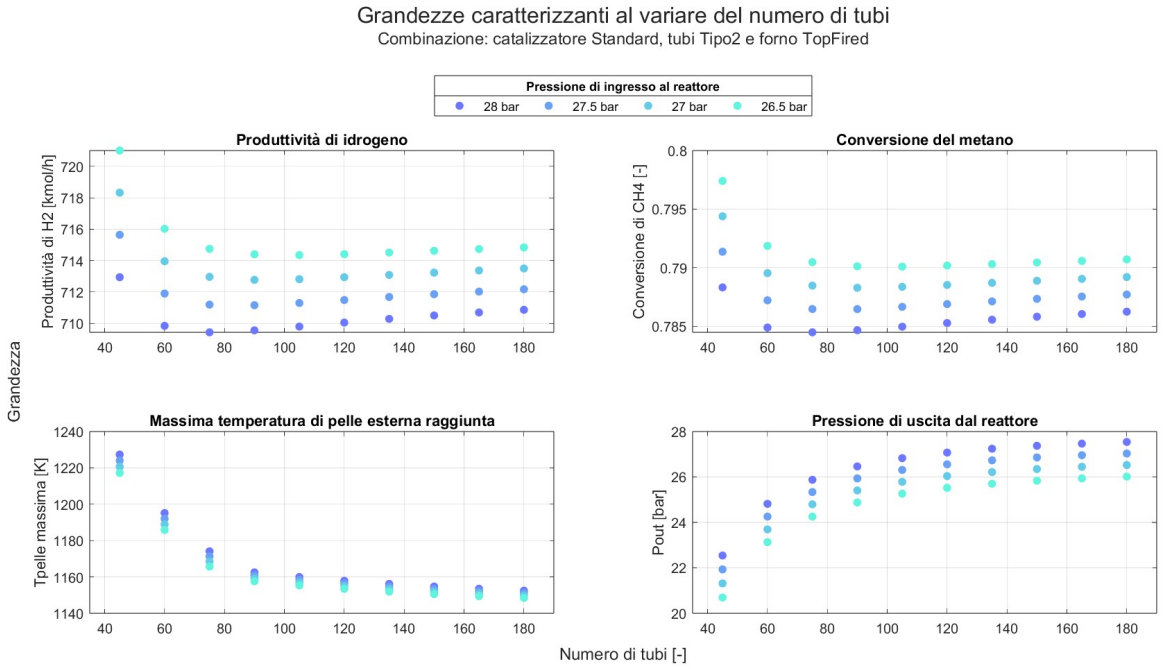


Figura A.19: Andamenti per Standard, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento.

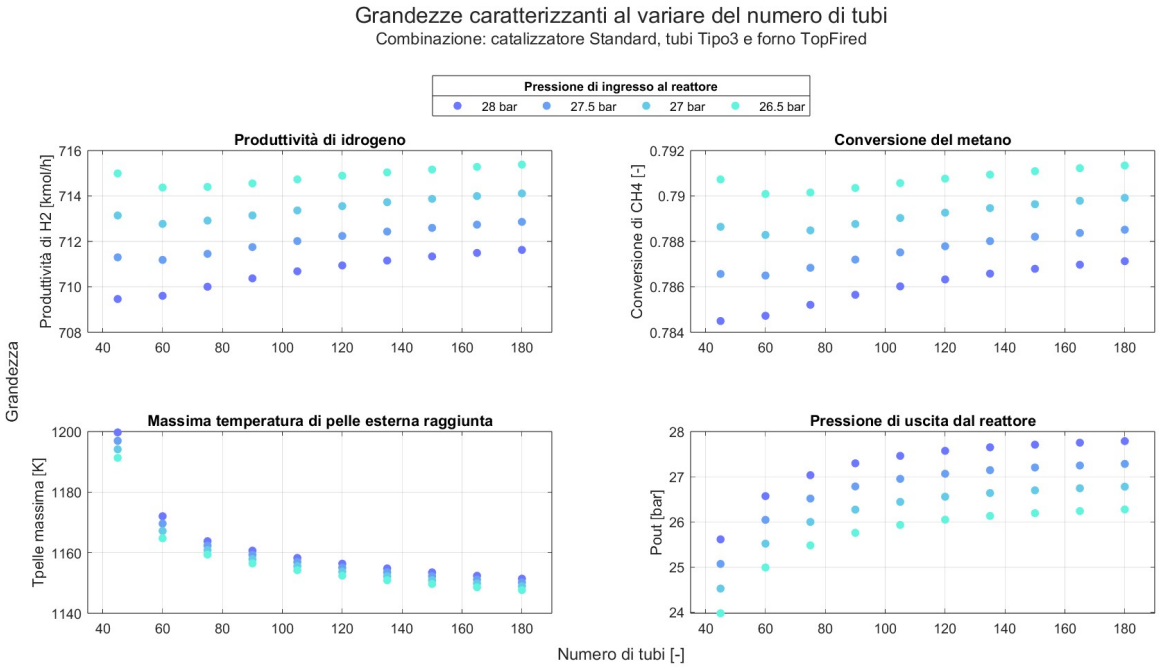
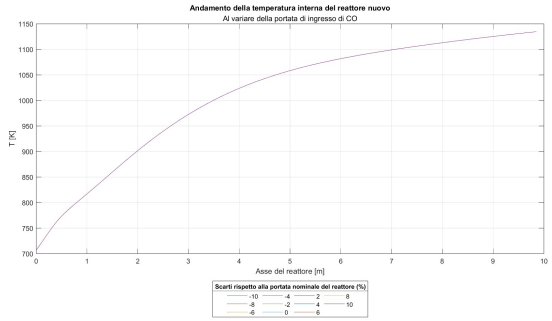


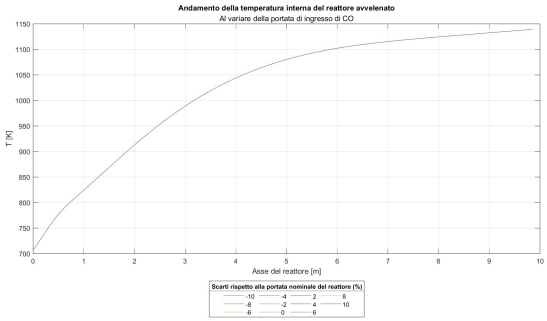
Figura A.20: Andamenti per Standard, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento.

A.2. Andamenti dello studio di sensitività

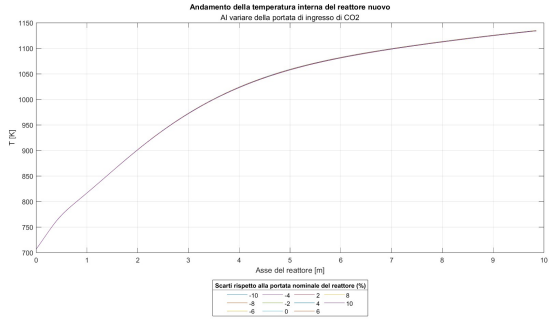
Nella seguente sezione si riportano gli andamenti non inseriti nella trattazione della sensitività, contenuta nel capitolo 3.7. Queste non sono incluse nella trattazione principale per via della minima influenza esercitata sulla stabilità del reattore.



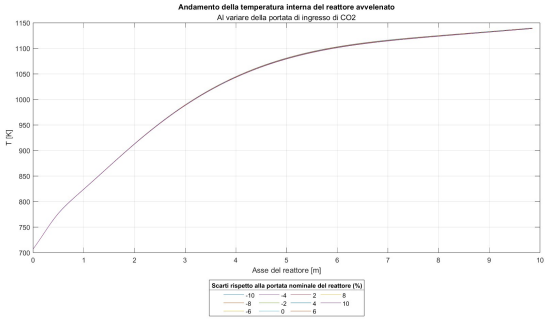
(a) Influenza di CO senza avvelenamento.



(b) Influenza di CO con avvelenamento.

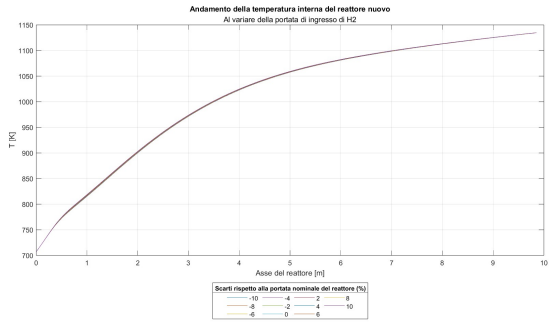


(c) Influenza di CO_2 senza avvelenamento.

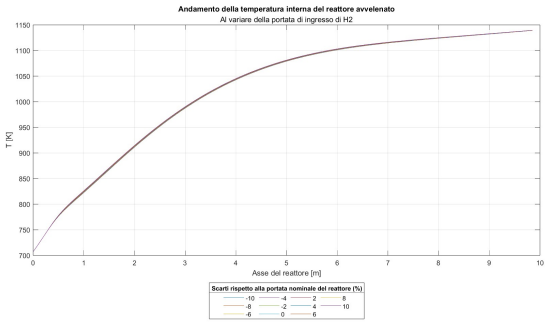


(d) Influenza di CO_2 con avvelenamento.

Figura A.21: Influenza delle specie sulla sensitività (A).



(a) Influenza di H_2 senza avvelenamento.



(b) Influenza di H_2 con avvelenamento.

Figura A.22: Influenza delle specie sulla sensitività (B).

B | Funzioni, Fogli di Calcolo e altro materiale, con commento

B.1. File del Capitolo 1

`DiffMolec.m` Funzione per il calcolo delle diffusività molecolari delle specie, verificata la validità con tutti i dati sperimentali che siamo riusciti a reperire sui manuali.

`GraficiV2.m` Carica in automatico la matrice dei dati sperimentali, quella dei dati simulati e il vettore con gli indici delle righe che non rispettano i criteri di verifica. "Pulisce" le due matrici e plotta i dati.

`RigheDaEliminare.m` Contiene le righe da eliminare perché non rispettano i criteri.

`StimaCinetica1.m` Funzione per la stima dei parametri cinetici di WGS, MI, SR utilizzando metodi di minimizzazione gradiente e genetico.

`VerificaCriteri.m` Verifica il rispetto dei criteri diffusivi e termici.

B.2. File del Capitolo 2

`CalcoloTMD.m` Restituisce la funzione termodinamica richiesta fra h, s, g, Cp alla temperatura data in input.

`CaloreScambiato.m` Determina il calore scambiato da una corrente che si porta a una certa temperatura, genera anche il vettore della corrente ottenuta a seguito dello scambio.

`CaloreScambiatoEbollittore.m` Calcola il calore necessario a vaporizzare la portata in input e a surriscaldarla fino alla T in input. Dà in output il calore necessario e la corrente di vapore ottenuta.

`ConsumoBruciatore.m` Calcola la portata di gas naturale necessaria al bruciatore in modo tale da evitare condizioni di pinch nel reformer, in E7 ed inE1. Il calcolo si basa sulla

condizione più restrittiva al fine di determinare la minima portata di NG necessaria.

`Convenzioni_matlab.m` Linee guida generali di programmazione su come impostare funzioni, sistemi, correnti e apparecchiature del capitolo 2.

`CustomColormap.m` Mappa di colore per grafici colormap.

`DeterminazioneCorrenti.m` File in cui vengono calcolati i valori di portate, pressione e temperatura di ogni corrente di processo e vengono generati i grafici per pinch analisis.

`DeterminazioneOttimo.m` Calcola il punto di minimo del carbon footprint al variare dei parametri liberi tramite un algoritmo fmincon.

`Flash.m` Determina le correnti uscenti dall'apparecchiatura di flash e calcola il calore necessario per portarsi in tale condizione.

`GraficiTendenza.m` Genera i grafici monovariabile e le colormap bivariabili per determinare l'andamento del carbonfootprint e della temperatura di fiamma al variare dei parametri liberi.

`Nodo.m` Calcola portate, temperatura e pressione di una corrente ottenuta miscelando le due correnti date come input.

`PreReformer.m` Calcola portate, temperatura e pressione della corrente uscente dal prereformer in funzione della corrente di ingresso assumendo totale conversione degli idrocarburi superiori a metano e il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico per le reaizoni di WGS e steam reforming.

`PSA.m` Determina portate, temperatura e pressione delle correnti uscenti dalla PSA in funzione della corrente entrante.

`Reformer.m` Determina portate, temperatura e pressione della corrente uscente dal reformer in funzione della portante entrante assumento il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico per le reaizoni di WGS e di steam reforming. Calcola, inoltre, anche il calore necessario a far avvenire tale trasformazione.

`ScambiatoreEbollitore.m` Determina la corrente d'acqua necessaria per assorbire un dato una certa temperatura di ingresso e una di uscita generando il vettore della corrente entrante e della corrente uscita dallo scambiatore.

`ScambiatoreLV.m` Determina il vettore delle condizioni di una corrente d'acqua data come input a seguito di un riscaldamento dato come calore in input.

`ScambiatoreMonofase.m` Calcola il vettore della corrente uscente da uno scambiatore dopo aver scambiato un certo calore dato come input e nota la corrente in ingresso.

`ScambiatoreVL.m` Determina il vettore delle condizioni di una corrente d'acqua data come input a seguito di un raffreddamento dato come calore in input.

`TmaxBruciatore.m` Calcola la temperatura adiabatica di fiamma note le correnti in alimentazione del bruciatore assumendo combustione completa.

`TpinchFlash.m` Determina la ripartizione dello scambio termico all'interno del flash tra la corrente d'acqua di processo e quella di raffreddamento, mediante un controllo sulla differenza di temperatura (ΔT). Tale controllo è finalizzato a evitare condizioni di pinch sia nel flash stesso che nello scambiatore E4, con l'obiettivo di massimizzare il recupero termico complessivo del sistema.

`WGS.m` Calcola la composizione uscente dallo stadio di WGS nota la corrente entrante.

B.3. File del Capitolo 3

`CalcoloTMDes3.m` Restituisce la funzione termodinamica richiesta fra h, s, g, Cp alla temperatura data in input.

`CalcoloTpelle.m` Restituisce la temperatura di pelle specificando la geometria del PFR e i vettori contenti le informazioni sui profili al suo interno.

`CF e costo vs STC.xlsx` Tabelle per il calcolo delle funzioni interpolanti da utilizzare per la derivazione del Fronte di Pareto.

`ConducibilitaTermicaEs3.m` Restituisce la conducibilità termica della miscela alla temperatura data in input.

`FronteDiPareto.m` Esegue uno studio del fronte di Pareto per tovare il compromesso migliore con metodo No-Preference.

`GraficiReattore.m` Genera i diagrammi di pressione in uscita, temperatura di pelle, converisone e produttività al variare del numero di tubi e della pressione di ingresso.

`GraficiReattoreAvvelenato.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione avvelenata.

`OttimizzazioneReformer.m` Analizza le varie configurazioni al variare dei parametri liberi al fine di determinare il minimo costo di costruzione possibile per ognuna di esse.

`OttimizzazioneReformerAvvelenato.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione avvelenata.

`PFR.m` Rappresenta i bilanci infinitesimi di un singolo tubo, da utilizzare nelle integrazioni ode.

`PFR_Avvelenato.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione avvelenata.

`Reformer.m` Funzione che esegue l'integrazione numerica della funzione PFR e restituisce tutti i dati generati.

`ReformerAvvelenato.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione avvelenata e per tanto integra `PFR_Avvelenato`.

`ReformerAvvelenatoSensitivita.m` Funzione che integra numericamente la funzione `PFR_Avvelenato` con input e output opportuni per poter eseguire studi di sensitività.

`ReformerSensitivita.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione non avvelenata e pertanto integra PFR.

`StudioSensitivitaC.m` Funzione che esegue lo studio di sensitività al variare della concentrazione delle specie in ingresso e genera il relativo grafico.

`StudioSensitivitaT.m` Funzione che esegue lo studio di sensitività al variare della temperatura d'ingresso e genera il relativo grafico.

`ViscositaDinamica.m` Calcola la viscosità della corrente alla data temperatura.

`Visualizzatore.m` Verifica il rispetto dei vincoli e crea i grafici di temperatura di pelle, pressione e composizione lungo la coordinata del reattore per un singolo tubo.

`VisualizzatoreAvvelenato.m` Ha lo stesso scopo della funzione precedente ma tiene in considerazione il reattore in condizione avvelenata.

B.4. File del Capitolo 4

`Calcoli C1 P2 e linee.xlsx` Contiene tutti i calcoli relativi al dimensionamento tecnico di compressore, pompe e linee, oltre che il calcolo dei costi delle tubazioni di impianto.

`Curva_caratteristica_del_pozzo.m` Genera il grafico rappresentante la curva caratteristica del pozzo unitamente ad alcuni punti di interesse.

`FuonzioneMu.m` Calcola la viscosità della corrente data.

`HeatExchangerHX2.m` Dimensiona lo scambiatore HX2.

`Impianto.hsc` : Contiene l'impianto simulato su ASPEN

`PsaProgetto.m` Dimensiona i letti della PSA interpolando la curva di breakthrough.

`Scelta frazione di purge.xlsx` Tabella di supporto per la scelta della percentuale di PSA off-gas da spurgare.

Elenco delle figure

1.1 Volumi Atomici di Diffusione 9
1.2 Confronto dell'aderenza del modello ai dati sperimentali. Le linee tratteggiate delimitano un range di valori simulati con uno scarto compreso fra +/- 5% dei valori sperimentali. 16
1.3 I grafici a dispersione forniscono la differenza tra il valore simulato del modello e quello sperimentale. Alcuni scarti percentuali possono sembrare discreri, ma sono calcolati su valori il cui ordine di grandezza è basso e quindi lo scarto assoluto risulta numericamente molto piccolo. 17

2.1 Process Flow Diagram (PFD) dell'impianto. 25
2.2 Andamento del Carbon Footprint e della Temperatura al variare dei parametri operativi. 28
2.3 Punto ottimale di funzionamento, ottenuto minimizzando il carbon footprint e rispettando tutti i vincoli operativi. 30
2.4 Composizione, temperatura e pressione delle correnti riferite allo schema d'impianto in figura 2.1. Sono riportati i valori dei parametri liberi ottimizzati, del carbon footprint e del carbon credit. 31
2.5 Grafici T-Q della rete di scambiatori. 32
2.6 Grafico T-Q nel separatore flash. 33
2.7 Grafico T-Q nello steam reformer. 33

3.1 Confronto dei profili di calore per le due configurazioni della fornace. . . . 38
3.2 Andamento del Carbon Footprint in funzione del rapporto STC. 43
3.3 Andamento del costo in funzione del rapporto STC. 43
3.4 Fronte di Pareto [CF/$]. 44
3.5 Andamenti per Low-DP, Tipo1, SideFired senza avvelenamento. 46
3.6 Area di scambio totale dei tubi al variare di N_{tubi}. 47
3.7 Andamenti per Standard, Tipo1, SideFired senza avvelenamento. 47
3.8 Andamenti per Standard, Tipo1, TopFired senza avvelenamento. 48
3.9 Andamenti per Standard, Tipo2, SideFired senza avvelenamento. 48

3.10 Andamenti delle principali grandezze nel reattore. 52
3.11 Andamenti nel reattore a seguito di disturbi applicati per lo studio di sensitività (A). 53
3.12 Andamenti nel reattore a seguito di disturbi applicati per lo studio di sensitività (B). 54

4.1 PFD dell'impianto da dimensionare. 63
4.2 Profilo di temperatura nelle tubazioni. 68
4.3 Disposizione tubi proposta. 70
4.4 Andamento grandezze in funzione di $D_{in,tubi}$ e N_{tubi} 72
4.5 PFD della sezione d'impianto del compressore. 74
4.6 Tipico diagramma per l'individuazione delle curve di surge e choke in funzione del rapporto di compressione, portata adimensionale e numero di Mach periferico. 75
4.7 Spaziature consigliate per impianti petrolchimici (A). 77
4.8 Spaziature consigliate per impianti petrolchimici (B). 77
4.9 Esempio di collegamento modellato in 3D. 78
4.10 Velocità ottimale in funzione del fluido. 79
4.11 Diagramma per la scelta della tipologia di compressore. 82
4.12 Esempio di rotore con pale all'indietro. 84
4.13 Diagramma per la progettazione del compressore C-1. 85
4.14 • Prima sezione. • Seconda sezione. • Terza sezione. 87
4.15 • Prima sezione. • Seconda sezione. • Terza sezione. 88
4.16 Valori ad ingresso compressore. 88
4.17 Valori nella prima sezione. 88
4.18 Valori all'ingresso della seconda sezione. 89
4.19 Valori nella seconda sezione. 89
4.20 Valori all'ingresso della terza sezione. 89
4.21 Valori nella terza sezione. 89
4.22 Diverse tipologie di falda nel sottosuolo. 93
4.23 Curva caratteristica del pozzo in esame. 94
4.24 Schema della sezione d'impianto della pompa P-2. 96
4.25 Procedimento logico del dimensionamento. 97
4.26 Diagramma a fazzoletto per la scelta della pompa di pressurizzazione, famiglia selezionata: NB/NK 80-200, 2-pole, 50 Hz. 100
4.27 Diagramma a fazzoletto per la scelta della pompa di captazione, famiglia selezionata: SP 215, 50 Hz. 100

4.28 Diagramma per la selezione di pompe della famiglia NB/NK 80-200, 2-pole, 50 Hz. Si sceglie la pompa NK 80-200/200. 101
4.29 Diagramma per la selezione di pompe della famiglia SP 215, 50 Hz. Si sceglie la pompa SP 215-1. 101
4.30 Grafici pompa NK 80-200/200. 102
4.31 Grafici pompa SP 215-1. 103
4.32 Approccio per il design delle linee. 104
4.33 Schematizzazione dell'infragilimento da idrogeno. 108
4.34 PFD d'impianto con strumentazione di controllo. 111
4.35 Isoterme di Langmuir al variare di K. 113
4.36 Ciclo di pressure swing adsorption. 114
4.37 Confronto curva di breakthrough dai dati ed interpolata. 115

A.1 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo1 e avvelenamento. 129
A.2 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 e avvelenamento. 130
A.3 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 e avvelenamento. 130
A.4 Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 131
A.5 Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 131
A.6 Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 132
A.7 Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento. 132
A.8 Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento. 133
A.9 Andamenti per Standard, TopFired, Tipo1 e avvelenamento. 133
A.10 Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 134
A.11 Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 134
A.12 Andamenti per Standard, SideFired, Tipo1 e avvelenamento. 135
A.13 Andamenti per Low-DP, SideFired, Tipo1 senza avvelenamento. 135
A.14 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento. 136
A.15 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento. 136
A.16 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento. 137
A.17 Andamenti per Low-DP, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento. 137
A.18 Andamenti per Standard, SideFired, Tipo3 senza avvelenamento. 138
A.19 Andamenti per Standard, TopFired, Tipo2 senza avvelenamento. 138
A.20 Andamenti per Standard, TopFired, Tipo3 senza avvelenamento. 139
A.21 Influenza delle specie sulla sensitività (A). 140
A.22 Influenza delle specie sulla sensitività (B). 140

Elenco delle tabelle

1.1 Parametri cinetici noti. 5
1.2 Parametri Cinetici Stimati nel Modello 14
1.3 Sono riportate le prove scartate, i criteri violati e le reazioni coinvolte: *Steam Reforming (SR), Water Gas Shift (WGS) e Metanazione Inversa (MI)* 15

2.1 Composizione del feed di gas naturale. 19

3.1 Costanti per la correlazione del flusso termico in base alla tipologia di fornace. 39
3.2 Valori calcolati a diversi rapporti STC. Configurazione: ottimale nella data condizione. $T_{air} = 853.73\ K$. Rapporto di recupero PSA: 90%. Eccesso di O_2 al bruciatore: 70%. Ordine delle specie: CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O. . . . 41
3.3 Massa [ton] per cat. standard al variare di numero tubi e configurazioni. . 49
3.4 Massa [ton] per cat. Low-DP al variare di numero tubi e configurazioni. . . 49
3.5 Costo [M$] per cat. standard al variare di numero tubi e configurazioni. . . 50
3.6 Costo [M$] per cat. Low-DP al variare di numero tubi e configurazioni. . . 50
3.7 Caratteristiche del reformer, configurazione 11. 51
3.8 Portata molare delle specie in ingresso al reformer $[mol/s]$. 51
3.9 Risultati del dimensionamento dei dischi. 59

4.1 Effetto dello spurgo sulle potenze richieste dalle apparecchiature e sulla presenza di liquido al compressore 64
4.2 Risultati del dimensionamento dello scambiatore HX-2. 71
4.3 Tabella riassuntiva delle connessioni tra unità con parametri in riga. 78
4.4 Relazione tra proprietà fisiche e utilizzo nella trattazione. c è la velocità del suono, D_{tubi} il diametro dei tubi, s_{tubi} lo spessore dei tubi, ΔP_{tot} le perdite di carico. 79
4.5 Tipiche perdite di carico per vari fluidi. 81
4.6 Numero di oggetti sulla linea e relativi coefficienti K per ogni tratto. . . . 81
4.7 Perdite di carico distribuite e localizzate. 81
4.8 Valori di pressione ottenuti. 82

4.9 Specifiche compressore C-1. 89
4.10 Nuovi risultati del dimensionamento. 90
4.11 Dati e considerazioni per le tubazioni. 97
4.12 Numero di oggetti sulla linea e relativi coefficienti K per ogni tratto. . . . 98
4.13 Perdite di carico per le linee 98
4.14 Dati di prevalenza e portata delle pompe. 99
4.15 Specifiche delle pompe di captazione e pressurizzazione. 102
4.16 Valori di $NPSH$ delle due pompe. 104
4.17 Dati e considerazioni sulle linee. 105
4.18 Caratteristiche linee C.01–C.05. 106
4.19 Caratteristiche linee C.06–C.10. 106
4.20 Caratteristiche linee C.11–C.16. 106
4.21 Caratteristiche linee C.17–A.03. 107
4.22 Caratteristiche linee A.04–Falda. 107
4.23 Curva di breakthrough alla temperatura di $20°C$ e pressione di 25 bar. . . 115
4.24 Risultati del dimensionamento dei letti. 117
4.25 Parametri considerati per la stima. 119
4.26 Costi d'acquisto attualizzati al 2025. 119
4.27 Costo finale delle apparecchiature secondo i due metodi. 120
4.28 Dati sulle linee: tipo acciaio, fattore moltiplicativo, costo. 122
4.29 Costo finale dell'investimento di impianto. 122
4.30 Stima dei costi annuali per le unità dimensionate. 123

Ringraziamenti

Si ringraziano il *Sig. Andrea Autelli* della società *3A Telecontrolli S.r.l.* e la *Sig.ra. Giulia Dallavalle* della società *Arvedi Tubi Acciaio S.p.A.* per la loro disponibilità e le informazioni fornite.