



MODELLAZIONE e SIMULAZIONE dei SISTEMI ENERGETICI

REFORMING dei COMBUSTIBILI

Ing. Vittorio Tola

DIMCM - Dipartimento di Ingegneria
Meccanica, Chimica e dei Materiali

PRODUZIONE di IDROGENO

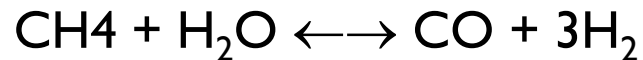
- Negli ultimi anni sono stati effettuati molti sforzi per lo studio della trasformazione delle sorgenti primarie di energia in sorgenti secondarie, meno inquinanti, come, ad esempio, l'idrogeno H_2 .
- L'idrogeno è un combustibile pulito la cui diffusione permetterebbe un miglioramento delle condizioni ambientali. Di conseguenza si intravedono i primi sforzi per farlo diventare un combustibile importante per il futuro energetico del pianeta, sia per quanto riguarda la trazione automobilistica che per gli impianti di produzione elettrica.
- Esistono differenti modalità per ottenere l'idrogeno dai combustibili primari, tra queste una delle più promettenti è sicuramente il reforming di combustibili tradizionali quali il metano, il metanolo, l'etanolo, etc..

REFORMING dei COMBUSTIBILI

- Il reforming di un combustibile è un processo chimico, attraverso il quale, somministrando calore, è possibile trasformare il combustibile primario in una miscela contenente idrogeno molecolare e altri prodotti quali: anidride carbonica, vapore, monossido di carbonio, metano, combustibile non riformato, etc.
- Il reforming per la produzione di idrogeno è un processo caratterizzato da svariate reazioni, anche indesiderate, che influenzano in misura più o meno marcata la purezza dell'idrogeno, che dipende, inoltre, da variabili di processo quali: temperatura, pressione, rapporti molari tra i reagenti, attività dei catalizzatori e da parametri impiantistici come la configurazione del reformer.
- Un primo passo fondamentale è, quindi, la conoscenza degli effetti di queste variabili sulla composizione finale del gas riformato; di conseguenza è necessario effettuare dapprima un'analisi termodinamica del processo.

REFORMING dei COMBUSTIBILI

➤ Il combustibile principalmente utilizzato per la produzione di idrogeno tramite reforming è il gas naturale, CH_4 , che però a causa delle sue alte temperature di reforming (superiori a $600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$), non è compatibile con le sorgenti di calore a disposizione in un impianto di turbina a gas, a meno di ricorrere alla postcombustione, con ovvie complicazioni impiantistiche.



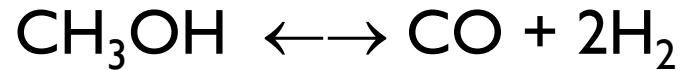
➤ Più interessante risulta essere il reforming degli alcoli e in particolare del metanolo che viene effettuato ad una temperatura inferiore rispetto a quella del gas naturale. Infatti le temperature di reforming del metanolo sono di norma comprese tra i 200 e i $400\text{ }^\circ\text{C}$, con ovvia possibilità di integrazione con i gas di scarico. Di qualche centinaio di gradi più alte sono invece le temperature di reforming dell'etanolo.

METANOLO

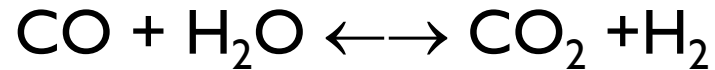
- Tra tutti i combustibili, il metanolo (CH_3OH) può essere considerato un combustibile molto attraente per il reforming integrato alle turbine a gas.
- Sebbene il metanolo non sia un combustibile presente in natura, può comunque essere prodotto facilmente dal gas naturale, dal carbone e dalle biomasse.
- Tuttavia essendo una miscela di idrogeno e monossido di carbonio il prodotto intermedio nella produzione di metanolo, da un punto di vista puramente pratico il suo utilizzo è conveniente solo se esiste una infrastruttura sul posto, che permetta di sfruttare la sua facilità di trasporto; il metanolo è, infatti, liquido alla temperatura ambiente (punto di ebollizione alla pressione atmosferica pari a $65\text{ }^\circ\text{C}$).

REFORMING del METANOLO

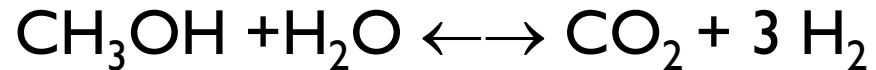
- Decomposizione



- Shift conversion

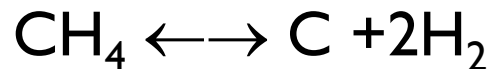
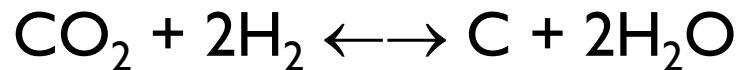
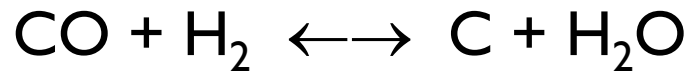
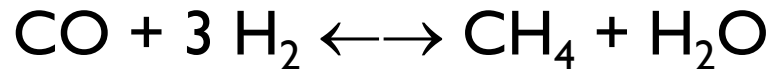


- Globalmente:



REFORMING del METANOLO

- Reazioni indesiderate con formazione di prodotti quali metano e carbonio



REFORMING del METANOLO

- Essendo una reazione con aumento del numero di moli, il reforming del metanolo è favorito dalle basse pressioni: risultati ideali si ottengono per pressioni dell'ordine di grandezza della pressione ambiente.
- All'interno del reformer, la miscela acqua e metanolo viene preriscaldata nell'economizzatore; evolve nella sezione di vaporizzazione a temperatura non costante, essendo una miscela. La miscela subisce nel surriscaldatore un aumento della temperatura prima del processo di reforming.
- Perché tali reazioni avvengano, con cinetiche veloci e di interesse ingegneristico, hanno necessità di essere catalizzate.

REFORMING del METANOLO

- Le reazioni avvengono con cinetiche veloci solo se catalizzate. Esistono svariati possibili catalizzatori utilizzabili, costituiti da metalli nobili oppure da ossidi di rame, zinco, alluminio, cromo o nichel. La scelta più frequente ricade su un letto di catalizzatori di $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.
- Ogni catalizzatore tra le temperature di soglia e massima; sotto la prima non presenta attività, sopra la massima non riesce attivare le sue funzioni.
- E' importante che nelle condizioni operative di reforming, i catalizzatori siano non attivi per la reazione inversa.
- All'aumentare del tempo di utilizzo (centinaia di ore) l'efficienza dei catalizzatori diminuisce e la conversione del metanolo si riduce.
- Il fattore tempo influenza anche il grado di conversione del metanolo che aumenta all'aumentare della permanenza a contatto con i catalizzatori del gas da riformare, come anche la temperatura in uscita al reformer.

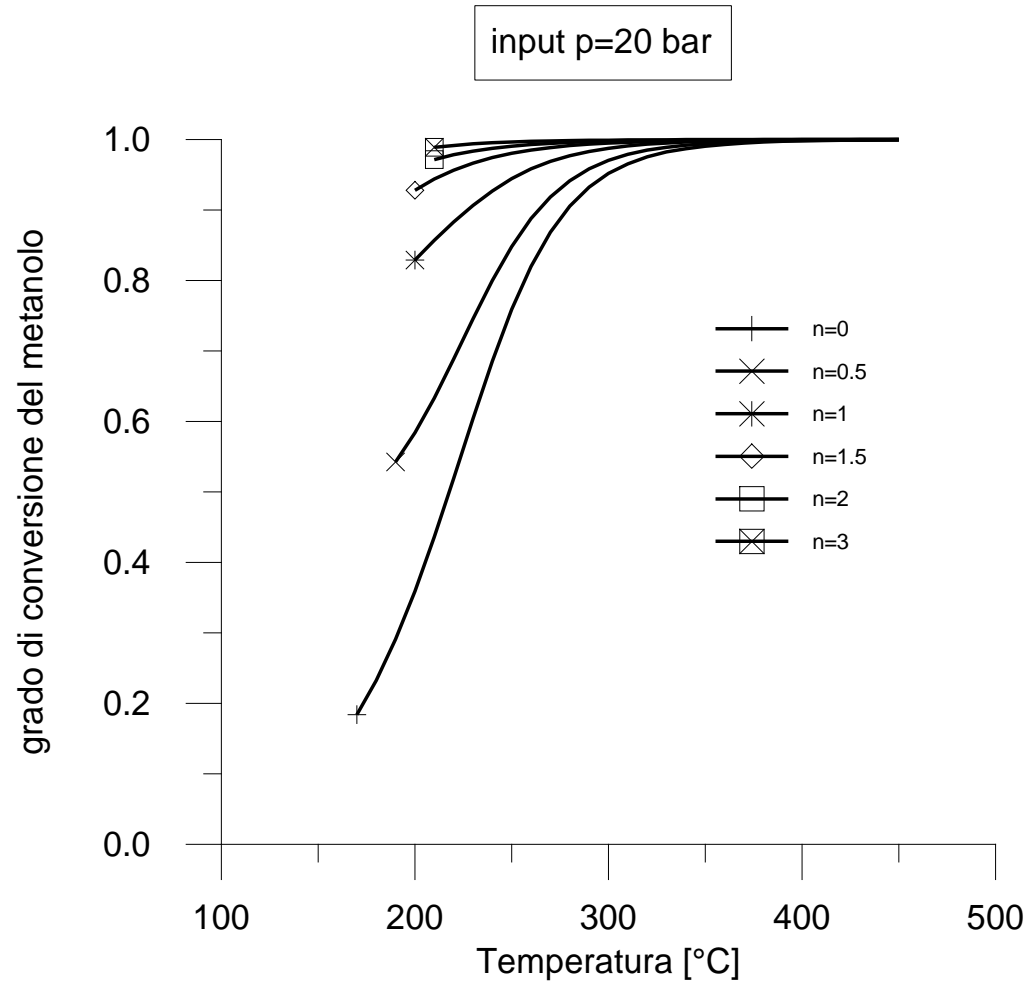
REFORMING del METANOLO

- Nel reformer, con le reazioni di reforming avviene anche la reazione di shift, che a differenza delle reazioni di reforming è esotermica.
- Aumentando la temperatura e ponendosi nelle condizioni ideali per il reforming le condizioni non sono ideali per lo shift, che non è completo.
- E' necessario avere un'apparecchiatura all'uscita del reformer, in cui sia avvenga la reazione di shift, nelle condizioni ad essa più congeniali.
- Non avendo comunque problemi di avvelenamento da CO, come nel caso delle celle a combustibile, ed essendo il CO un combustibile utilizzabile in camera di combustione, la completa trasformazione del CO in CO₂ si rende necessaria solamente qualora si voglia inserire l'impianto di reforming all'interno di un progetto con finalità di conservazione ambientali e in tal caso a valle del reformer devono essere sempre presenti una sezione di shift e una di rimozione della CO₂, collocate a monte della camera di combustione.

REFORMING del METANOLO

- Dall'analisi termodinamica del reforming del metanolo è possibile individuare gli intervalli di T e p nei quali si ottiene un reforming completo.
- Ipotizzando un equilibrio termodinamico il grado di avanzamento della reazione dipende da T , p e dal rapporto n acqua/metanolo in ingresso.
- Un reforming quasi completo (conversione $> 95\%$) si ottiene in un range molto ampio di temperature al variare della pressione e del rapporto n .
- Per una pressione di 20 bar, tipica di una turbina a gas, per $n > 1$ si ha una conversione quasi completa del metanolo già a partire da $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, mentre per $n < 1$ si devono superare i $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Analoghe considerazioni possono essere ripetute al variare della pressione: la conversione diminuisce all'aumentare della pressione; anche se per $n > 1$ si ha una conversione completa del metanolo a partire da temperature relativamente basse, qualunque sia la pressione di reforming.

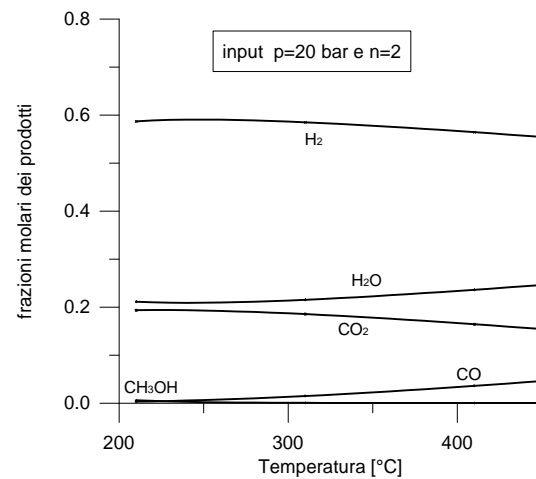
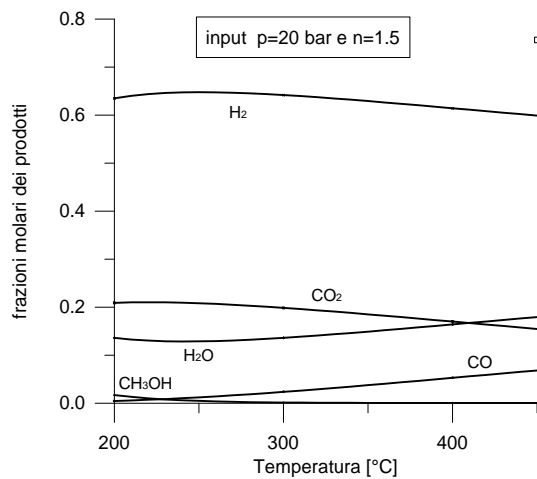
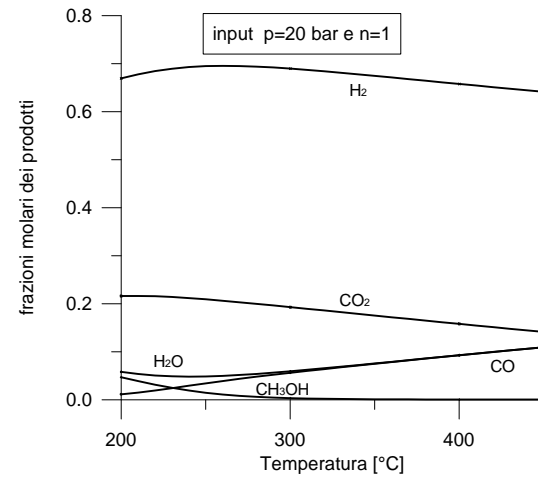
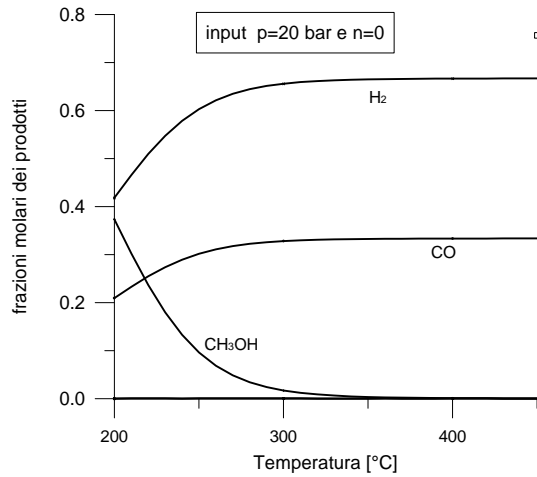
Grado di conversione del Metanolo



REFORMING del METANOLO

- La composizione del gas riformato è differente nei due casi di “dry” e “steam” reforming.
- Nel primo caso non compaiono tra i prodotti l’acqua e l’anidride carbonica e nell’ipotesi di conversione quasi completa del metanolo, che avviene comunque a temperature abbastanza elevate ($>300^{\circ}\text{C}$). Si ha una frazione molare del gas riformato pari a $2/3$ per l’ H_2 e a $1/3$ per il CO .
- La reazione di shift, non comportando una variazione del numero di moli non è influenzata dalla variazione della pressione.
- Nel caso di “steam reforming” si ha un reforming completo a temperature più basse; il massimo per la frazione molare di H_2 si raggiunge poco prima del punto di conversione completa del metanolo, attorno ai 250°C e poi si ha una leggera diminuzione dovuta al prevalere della produzione di CO e H_2O nella reazione di shift alle alte temperature. La frazione molare di CO_2 segue lo stesso andamento di quella dell’idrogeno, mentre la frazione di CO è crescente con la temperatura.

Grado di conversione del Metanolo



IMPIANTO CRGT

