



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Modellazione e sperimentazione del processo di wgs operato sul  
syngas proveniente da gassificazione del carbone che  
utilizza CO<sub>2</sub> come agente gasificante

*G. Cau, S. Murgia*



MODELLAZIONE E SPERIMENTAZIONE DEL PROCESSO DI WGS OPERATO SUL SYNGAS  
PROVENIENTE DA GASSIFICAZIONE DEL CARBONE CHE UTILIZZA CO<sub>2</sub> COME AGENTE  
GASIFICANTE

Giorgio Cau, Stefano Murgia, Università degli Studi di Cagliari, Dipartimento di Ingegneria  
Meccanica

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e Fonti Energetiche

Tema: Tecnologie di gassificazione del carbone con cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Tema: Paolo Deiana, ENEA

# Indice

1. ..	Introduzione .....	3
2.	Catalizzatori utilizzati .....	4
2.1.	.....	Modello
	Modello cinetico per catalizzatori $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .....	4
2.2.	.....	Modello
	Modello cinetico per catalizzatori $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ .....	6
3.	Modelli Numerici .....	6
3.1.	.....	Modello
	Modello Z-D CSTR all'equilibrio .....	7
3.2.	.....	Modello
	Modello cinetico 1-D PFR .....	7
3.3.	.....	Modello
	Modello 2-D CFD MFiX .....	9
4.	Apparato sperimentale .....	11
4.1.	.....	Procedure
	Procedure sperimentali .....	13
4.2.	.....	Specifiche
	Specifiche geometriche e funzionali per i modelli numerici .....	14
5.	Risultati delle simulazioni numeriche .....	16
6.	Risultati della sperimentazione .....	19
7.	Conclusioni .....	22
	Bibliografia .....	23

# Modellazione e sperimentazione del processo di WGS operato sul syngas proveniente da gassificazione del carbone che utilizza CO<sub>2</sub> come agente gasificante

Giorgio Cau, Stefano Murgia

## 1. Introduzione

La Water gas shift reaction (WGSR) è un processo chimico fondamentale per l'arricchimento in idrogeno del syngas prodotto negli impianti di gassificazione del carbone di media e piccola taglia, integrati con le tecnologie per la cattura e lo stoccaggio della CO<sub>2</sub> (CCS).

Nell'ottica dell'utilizzo sostenibile del carbone nella produzione distribuita di energia, i gassificatori a letto fisso utilizzando l'aria come agente gasificante rappresentano una soluzione tecnologica di indubbio interesse sia in ambito scientifico che industriale. Il syngas da essi prodotto è caratterizzato da elevate concentrazioni di N<sub>2</sub> (40-45%) e basse concentrazioni di H<sub>2</sub> che rendono conto del basso potere calorifico (circa 6-7 MJ/kg). Il potere calorifico del syngas può essere tuttavia incrementato utilizzando ossigeno (o aria arricchita) come agente gasificante. L'utilizzo di agenti gassificanti ad elevato tenore di O<sub>2</sub> determina l'aumento delle temperature operative. Per contenere l'aumento di temperatura l'agente gassificante viene diluito con un'appropriata quantità di vapore o con il ricircolo di parte del syngas prodotto. Il ricircolo del syngas produce una miscela finale caratterizzata da un'elevata concentrazione di CO<sub>2</sub>, adatta per essere trattata nei sistemi CCS di separazione e cattura.

Il presente rapporto concerne i risultati dello studio numerico e sperimentale del processo di WGSR con syngas ad elevato tenore di CO<sub>2</sub>. Lo studio è stato realizzato considerando inizialmente una miscela operativa simulante il syngas prodotto dalla gassificazione del carbone in un gassificatore di piccola taglia di tipo "updraft" (a letto fisso in controcorrente con alimentazione del carbone dall'alto). Durante le prove la composizione della miscela è stata opportunamente modificata realizzando la graduale sostituzione della frazione di N<sub>2</sub> con appropriate frazioni di CO<sub>2</sub> al fine di simulare la composizione del syngas prodotto dalla gassificazione del carbone con ossigeno (o aria arricchita in ossigeno) e ricircolo dei prodotti.

L'attività di ricerca ha riguardato essenzialmente la WGSR di alta temperatura (HTWGSR) essendo questo il processo che realizza la conversione di oltre il 95% del CO contenuto nella miscela iniziale. La HTWGSR è stata studiata considerando differenti catalizzatori commerciali (Fe/Cr e Pt/Al). Le prove sono state condotte assumendo costante la portata volumetrica di miscela secca, mentre si è scelto di far variare gli altri principali parametri operativi quali: la composizione della miscela di reagenti, la temperatura di reazione e il rapporto H<sub>2</sub>O/CO.

Lo studio sperimentale è stato integrato da una sistematica simulazione numerica. Le simulazioni numeriche sono state realizzate utilizzando un modello zero-dimensionale (Z-D) (all'equilibrio) e due modelli cinetici mono-dimensionale (1-D) e bi-dimensionale (2-D). Il modello bi-dimensionale, in particolare, è stato realizzato utilizzando il codice CFD open-source MFIX al fine di predire gli andamenti delle grandezze di influenza nei domini spazio-temporali.

Nel seguito vengono descritti i catalizzatori, i modelli chimico-fisici utilizzati per le simulazioni, l'apparato sperimentale per lo studio della WGSR presente nei laboratori del DIMECA, le procedure numeriche e sperimentali e i risultati ottenuti.

## 2. Catalizzatori utilizzati

Nel corso degli anni la WGSR è stata studiata per un ampio numero di catalizzatori. In ambito industriale la reazione si realizza con l'impiego di catalizzatori commerciali Fe/Cr per l'alta temperatura (300–500 °C) e Cu/Zn per la bassa temperatura (180–250 °C) [1].

I catalizzatori Fe/Cr sono composti da un amalgama di ossidi di ferro e di cromo (circa 8-10% di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La componente attiva dei catalizzatori è Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mentre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funge da agente stabilizzatore al fine di prevenire fenomeni di sinterizzazione alle alte temperature. Il composto Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> subisce la riduzione a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tramite complesse procedure di attivazione realizzate *in situ*. L'uso di elevate pressioni favorisce la velocità di reazione, permettendo l'utilizzo di reattori di dimensioni compatte.

Sebbene i catalizzatori Fe/Cr siano da lungo tempo impiegati nell'industria della raffinazione, il loro impiego presenta notevoli problematiche: richiedono lunghe procedure di attivazione *in situ*, sono sensibili all'aria (piroforici) e alla condensa e sono facilmente avvelenabili dai composti dello zolfo.

Recentemente, l'attenzione del mondo scientifico si è spostata sui catalizzatori innovativi basati su metalli nobili (Pt, Pd, Ir, Ru and Ag) e supportati da ossidi metallici come *promoters* (CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [2]. I catalizzatori innovativi a base di metalli nobili risultano stabili in aria ed alle temperature elevate riescono a tollerare le impurezze e i composti dello zolfo. Diversi studi hanno dimostrato che i catalizzatori basati su metalli nobili (Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sono particolarmente adatti per l'impiego alle elevate temperature. Questa caratteristica risulta molto importante dato che permette di realizzare la WGSR immediatamente a valle del processo di gassificazione, a temperature estremamente elevate (~800 °C) [3].

In questo lavoro, oltre ai catalizzatori convenzionali, sono stati utilizzati catalizzatori Pt/Al caratterizzati dalla seguente composizione: 1% Pt, 89% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10% di altri ossidi. I catalizzatori in parola hanno un funzionamento stabile alle temperature elevate: il tipico campo operativo di temperatura è compreso nell'intervallo 200÷800 °C. Per questa ragione i catalizzatori Pt/Al possono essere utilizzati indistintamente sia nella WGSR di alta che in quella di bassa temperatura. Le specifiche tecniche dei catalizzatori possono essere consultate nei paragrafi seguenti. Al fine di implementare dei modelli di simulazione numerica affidabili è stata condotta un'indagine bibliografica tesa ad individuare i modelli chimico-fisici più appropriati per la previsione delle prestazioni dei catalizzatori Fe/Cr e Pt/Al. Di seguito è riportata una breve descrizione dei modelli implementati.

### 2.1. Modello cinetico per catalizzatori Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Esistono numerosi studi sulla cinetica della WGSR realizzata con catalizzatori Fe/Cr. La cinetica della WGSR di alta temperatura può essere determinata utilizzando un modello pseudo-omogeneo monodimensionale per una singola reazione realizzata in un reattore cilindrico. Conseguentemente l'equazione di continuità per il monossido di carbonio e la cinetica della reazione possono essere descritte tramite una reazione di tipo "pseudo first-order" con una velocità di reazione proporzionale alla concentrazione di monossido di carbonio [4]

$$r = k' \cdot (p_{CO} - p_{CO}^*) \quad (1)$$

dove  $k'$  rappresenta la costante di reazione,  $p_{CO}$  la pressione parziale di CO e  $p_{CO}^*$  la pressione parziale di CO nelle condizioni di equilibrio. Questa assunzione implica che:

- La reazione abbia luogo a basse pressioni, preferibilmente prossime a quella atmosferica;
- La reazione avvenga in presenza di rapporti molari H<sub>2</sub>O/CO elevati;

- La reazione si realizzi a temperature inferiori a 500 °C;
- Il catalizzatore sia composto da ossidi di ferro e che utilizzi gli ossidi di cromo come promotori.

Considerando condizioni di pressione atmosferica, l'espressione della velocità di reazione può essere scritta come segue:

$$r = k \cdot (x_{CO} - x_{CO}^*) \quad (2)$$

dove  $x_{CO}$  è la frazione di CO attuale e  $x_{CO}^*$  è la concentrazione molare di CO nelle condizioni di equilibrio.

La costante di equilibrio della reazione è rappresentata dalla seguente espressione [5]:

$$K_{eq} = \left( \frac{x_{H_2} x_{CO_2}}{x_{CO} x_{H_2O}} \right) \quad (3)$$

La costante di equilibrio può essere espressa anche secondo la seguente relazione [5]:

$$K_{eq} = e^{\left( \frac{4577.8}{T} - 4.33 \right)} \quad (4)$$

In accordo con l'equazione di Arrhenius la costante empirica  $k$  può essere espressa come [6]:

$$k = a \cdot e^{\left( \frac{E_a}{R_g \cdot T} \right)} \quad (5)$$

dove  $a$  è il *frequency factor*,  $E_a$  è l'energia di attivazione,  $R_g$  è la costante universale dei gas (8.314 J/mol K) e  $T$  rappresenta la temperatura di reazione.

Il valore dell'energia di attivazione varia tra 54 e 134 kJ/mol; tale parametro è elevato alle basse temperature e leggermente inferiore alle elevate temperature ([7] 70.6-98 kJ/mol; [8]: 95.2-110.2 kJ/mol tra 360-370 °C, e 80.6-93.8 al di sopra di 370 °C; [9]: 122 kJ/mol; [10]: 121.8-129.4 kJ/mol; [11]: 116 kJ/mol; [12]: 129.4 kJ/mol). Energie di attivazione relativamente basse ([7]: 40 kJ/mol) sono correlate a significative resistenze alla diffusione nelle particelle catalitiche.

Il *frequency factor*  $a$  non è una costante, ma dipende dalla temperatura operativa poiché l'area specifica varia a seconda del regime termico. I valori del  $\ln(a)$  variano tra 15 e 28 ([13]: 19.14-26.64; [14]: 17.7-23.7; [15]: 22.6).

In realtà la WGSR non è una semplice reazione del primo ordine, ma può essere descritta in modo più accurato tramite la relazione:

$$r = k x_{CO}^n x_{H_2O}^m (1 - \beta) \quad (6)$$

dove  $\beta$  è il fattore che tiene in considerazione la reazione inversa:

$$\beta = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{K_{eq} x_{CO} x_{H_2O}} \quad (7)$$

## 2.2. Modello cinetico per catalizzatori Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Il recente interesse che stanno riscuotendo i catalizzatori Pt/Al è principalmente imputabile alle peculiarità descritte in precedenza. Questo crescente interesse ha dato impulso alla realizzazione di studi per la definizione della cinetica della WGSR realizzata con questi catalizzatori.

A. A. Phatak et al. [16] suggeriscono di esprimere la velocità di reazione  $r$  della WGSR come una funzione della velocità della reazione in avanti  $r_f$ :

$$r = k_f [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [H_2]^c \cdot [CO_2]^d \cdot (1 - \beta) \quad (8)$$

Dove  $a, b, c, d$  sono gli esponenti della reazione in avanti,  $k_f$  è la costante della reazione in avanti,  $\beta = \frac{x_{CO_2} x_{H_2}}{K_{eq} x_{CO} x_{H_2O}}$  è l'approccio all'equilibrio e  $K_{eq}$  è la costante di equilibrio della WGSR. I valori di

$\beta$  sono solitamente minori di 0.1.

Quando sono utilizzati catalizzatori Pt/Al con Pt all'1 wt [17]:

- La velocità per grammo di catalizzatore è  $r = 0.03 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g} \cdot \text{h} / (\text{atm} \cdot \text{h})$ ;
- L'energia di attivazione è  $E_a = 68 \text{ kJ/mol}$  e gli esponenti della reazione in avanti sono  $a = 0.06, b = 1.0, c = -0.44, d = -0.09$ , nell'intervallo operativo di temperatura 225-285 °C;
- L'energia di attivazione è  $E_a = 68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  e gli esponenti della reazione in avanti sono  $a = 0.1, b = 1.1, c = -0.44, d = -0.07$ , nell'intervallo operativo di temperatura di 285-345 °C.

Durante lo svolgimento della WGSR l'aumento delle concentrazioni di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> determina la progressiva riduzione della velocità di reazione.

## 3. Modelli Numerici

Nel corso dell'attività è stato perfezionato e utilizzato un sistema di codici di calcolo per la simulazione numerica del processo WGS. Le simulazioni sono state svolte considerando tre diversi approcci numerici:

1. Lo studio delle prestazioni della WGSR in condizioni di equilibrio è stato condotto utilizzando un modello Zero-Dimensionale (Z-D) basato sul modello *Continuous Stirred Tank Reactor equilibrium model* (CSTR-EQ). Tale modello si basa sull'assunzione che il miscelamento dei reagenti sia sufficientemente rapido e tale che la composizione della miscela sia la stessa in ogni punto del reattore: in pratica, la reazione avviene all'interno del letto, ma il miscelamento è talmente rapido che le grandezze fisiche non variano nel tempo e nello spazio [18].
2. Un modello Mono-Dimensionale (1-D), basato sull'ipotesi di *Ideal Continuous Plug Flow (PFR)*, ha permesso di valutare le prestazioni della WGSR in funzione dei parametri che ne influenzano la cinetica quali il tipo di catalizzatore, il tempo di residenza, la temperatura di reazione e il rapporto H<sub>2</sub>O/CO. Le equazioni di conservazione sono integrate lungo l'asse del reattore, supponendo le condizioni di regime termico. I modelli Z-D e 1-D sono stati implementati in ambiente Matlab (Versione R2006b). Il codice realizza il calcolo delle proprietà termodinamiche della miscela operativa utilizzando il toolbox di Cantera per Matlab [19]. Cantera richiede inoltre la presenza di Python [20] con le librerie Numarray [21].

3. Lo studio numerico è stato ulteriormente approfondito utilizzando un modello Bi-Dimensionale (2-D). Il codice di calcolo basato su tale modello consente di simulare la WGS in un dominio bidimensionale considerando condizioni di flusso assialsimmetrico. Il codice permette di considerare anche eventuali disuniformità delle grandezze fisico-chimiche di interesse in direzione normale all'asse del reattore. La nuova modellistica è stata realizzata utilizzando il software CFD open source "MFIX" sviluppato dal "National Energy Technology Laboratory" (NETL) del "US Department of Energy" (DOE).

### 3.1. Modello Z-D CSTR all'equilibrio

Il modello Z-D CSTR all'equilibrio può essere utilizzato per la previsione delle prestazioni dei reattori WGS di alta e bassa temperatura. Il modello si basa sull'ipotesi di perfetto miscelamento tra le specie chimiche e può essere espresso secondo la seguente costante di equilibrio:

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)} \quad (9)$$

Il modello permette di calcolare la costante di equilibrio della reazione e, conseguentemente, la composizione all'equilibrio della miscela gassosa, a partire dalla temperatura e dalla composizione iniziale della miscela. Il modello non tiene conto del tipo di catalizzatore utilizzato, della geometria del reattore e degli altri parametri operativi.

### 3.2. Modello cinetico 1-D PFR

Lo schema del reattore utilizzato nel modello 1-D è rappresentato in Fig. 1. Il reattore WGS può essere rappresentato utilizzando l'*Ideal Continuous Plug Flow Tubular Reactor (PFR)*. In questo modello le equazioni di conservazione sono integrate lungo l'asse del reattore, supponendo il perfetto miscelamento delle specie lungo la direzione radiale ed ipotizzando il regime termico.

Il modello considera il reattore come un cilindro ad evidente sviluppo assiale, all'interno del quale è contenuto il letto fisso di catalizzatore (la frazione di vuoto del letto è costante).

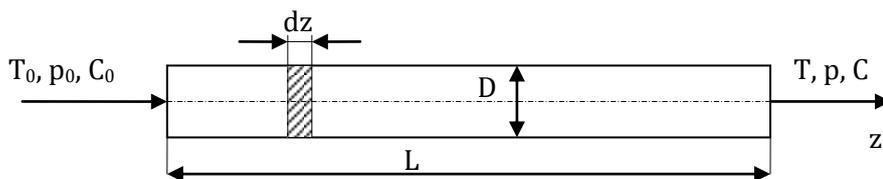


Fig. 1. Schema di reattore PFR (Plug Flow Reactor).

Al fine di semplificare l'approccio all'implementazione numerica del processo si è scelto di considerare i seguenti parametri:

Frazione di vuoto del letto catalitico:  $\varepsilon = \frac{V_e}{V_t}$  (10)

dove  $V_e$  rappresenta il volume vuoto tra il catalizzatore e il letto (trascurando la porosità interna del catalizzatore) mentre  $V_t$  è il volume totale della parte di reattore occupata dal letto.

Bulk density:

$$\rho_b = \frac{M_c}{V_t} \quad (11)$$

dove  $M_c$  rappresenta la massa dei catalizzatori;

Densità dei catalizzatori:

$$\rho_c = \frac{M_c}{V_t - V_e} = \frac{\rho_b}{1 - \varepsilon} \quad (12)$$

In riferimento allo schema riportato in Fig. 1, lungo l'asse  $z$  del reattore, il bilancio di massa è calcolato attraverso l'elemento infinitesimo  $dz$  per ogni specie chimica tramite la seguente equazione:

$$\dot{Q} \cdot C_i = \dot{Q} \cdot C_i + \frac{d(\dot{Q} \cdot C_i)}{dz} dz + r_i \cdot S \cdot dz \quad (13)$$

Dove  $\dot{Q}$  è la portata volumetrica di gas, in  $\text{m}^3/\text{s}$ ,  $C_i$  la concentrazione della specie  $i$ -esima, in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,  $r_i$  la velocità di reazione della specie  $i$ -esima, in  $\text{mol}/(\text{s m}^3)$  e  $S$  la superficie della sezione trasversale del reattore, in  $\text{m}^2$ .

Considerando l'equazione dei gas ideali l'equazione (6) può essere scritta come segue:

$$\frac{v \cdot P}{T \cdot R_g} \cdot \frac{dx_i}{dz} = -r_i \quad (14)$$

Dove  $v$  rappresenta la velocità superficiale ( $v = \dot{Q}/S$ ),  $P$  la pressione totale e  $x_i$  la frazione molare della specie  $i$ -esima.

*Bilancio di massa nel reattore di alta temperatura (HTR)* - Per i catalizzatori Fe/Cr la costante di reazione  $k$  è espressa in  $(\text{cm}^3/(\text{h g}_{\text{cat}}))$ , così la velocità di reazione  $r$  può essere opportunamente combinata con l'equazione che esprime la densità dei catalizzatori e con l'equazione dei gas ideali. Da tale combinazione si ottiene l'espressione:

$$r_{CO} = k \cdot (x_{CO} - x_{CO}^*) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{P}{R_g \cdot T} \quad (15)$$

Nel caso dei catalizzatori Pt/Al,  $k_f$  è espressa in  $(\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}))$  e  $r$  è combinata con l'equazione della densità dei catalizzatori:

$$r_{CO} = k_f \cdot [CO]^a \cdot [H_2O]^b \cdot [H_2]^c \cdot [CO_2]^d \cdot (1 - \beta) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \quad (16)$$

Nelle precedenti relazioni le velocità di reazione sono espresse in  $\text{kmol}_{CO}/(\text{h cm}^3)$  per i catalizzatori Fe/Cr e in  $(\text{mol}/(\text{s cm}^3))$  per i catalizzatori Pt/Al. Dalla combinazione delle equazioni (15) e (16) con l'equazione (14) si ottengono le seguenti espressioni:

$$\left. \frac{dx_{CO}}{dz} \right|_{Fe/Cr} = -\frac{k}{v} \cdot (x_{CO} - x_{CO}^*) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \quad (17)$$

$$\left. \frac{dx_{CO}}{dz} \right|_{Pt/Al} = - \frac{3.6 \cdot k_f \cdot R_g \cdot T}{v \cdot P} \cdot \left[ CO \right]^a \cdot \left[ H_2O \right]^b \cdot \left[ H_2 \right]^c \cdot \left[ CO_2 \right]^d \cdot (-\beta) \cdot \rho_c \cdot (1 - \varepsilon) \quad (18)$$

le quali forniscono la variazione della frazione molare di CO lungo l'asse del reattore, in (kmol<sub>CO</sub>/kmol<sub>gas</sub>/cm).

*Bilancio di Energia* - Anche per il bilancio di energia si assume una distribuzione pseudo-omogenea del catalizzatore all'interno del reattore. Quindi in riferimento alla Fig. 1 il bilancio di energia per le condizioni stazionarie può essere espresso come segue:

$$F_m \cdot h = F_m \cdot \left( h + \frac{dh}{dz} dz \right) + U \cdot (T - T_e) \cdot \pi D \cdot dz \quad (19)$$

Dove  $F_m$  è la portata molare della miscela gassosa, in kmol/s,  $h$  l'entalpia molare, in J/kmol,  $T$  la temperatura all'interno del reattore, in K,  $T_e$  la temperatura esterna, in K, e  $U$  rappresenta il coefficiente di scambio termico globale tra l'interno del reattore e l'ambiente esterno, in W/(m<sup>2</sup> K). Il coefficiente di scambio termico globale considera le perdite di calore dovute alla combinazione dello scambio termico convettivo interno ed esterno e dello scambio termico conduttivo attraverso le pareti del reattore e della coibentazione. Dalla derivazione dell'espressione dell'entalpia rispetto alla direzione  $z$ , introducendo una capacità termica media  $\bar{c}_p$  e combinando le precedenti equazioni si ottiene l'espressione della variazione della temperatura lungo l'asse del reattore:

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{F_m \sum_{i=1}^N \left[ H_{fi}^0 + \bar{c}_{pi} (T - T_0) \right] \frac{dx_i}{dz} + U \cdot (T - T_e) \cdot \pi D}{F_m \sum_{i=1}^N x_i \bar{c}_{pi}} \quad (20)$$

dove  $H_{fi}^0$  rappresenta l'entalpia molare di formazione della specie  $i$ -esima.

### 3.3. Modello 2-D CFD MFiX

Nei reattori WGS sono presenti due diverse fasi che interagiscono tra loro: una fase solida densa, che coincide con il letto catalitico, e una fase gassosa rappresentata dalla miscela operativa di syngas e vapore. Un sistema multifase denso può essere modellato utilizzando la teoria idrodinamica, basata sulle leggi di conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia applicate a tutte le fasi coinvolte nel processo. I modelli idrodinamici considerano la fase solida e la fase gassosa come continui interpenetranti, secondo un approccio di tipo Euleriano-Euleriano. Lo spazio relativo a ciascuna fase è definito come il rapporto tra il volume occupato dalla fase  $i$ -esima e il volume totale. La fase gassosa è considerata come una miscela di gas ideali, la fase solida come un continuo caratterizzato da densità costante.

Verranno di seguito discusse le equazioni caratteristiche costituenti la struttura del programma di calcolo MFiX e le eventuali ipotesi semplificative introdotte a supporto della loro risoluzione.

L'equazione di continuità per la generica fase  $i$  (l'indice  $i$  può diventare ( $g$ ) o ( $s$ ) a seconda che la fase di riferimento sia rispettivamente quella gassosa o solida) è data dall'espressione

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varepsilon_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i \vec{v}_i) = \sum_{n=1}^{N_i} R_{in} \quad (21)$$

Dove  $\rho_i$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $v_i$  sono rispettivamente la densità, la frazione in volume e il vettore velocità della fase *i-esima* e  $R_{in}$  è il termine sorgente delle  $n$  specie della fase *i-esima*, valido solo per velocità di reazione eterogenee<sup>1</sup>. Nel reattore WGS non avvengono scambi di materia interfase quindi il termine sorgente è nullo.

L'equazione di conservazione delle frazioni molari della specie  $n$ -esima della fase *i-esima* è espressa come:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varepsilon_i Y_{in}) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i Y_{in} U_i) = R_{in} \quad (22)$$

L'equazione di conservazione della quantità di moto si esprime come:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \varepsilon_i U_i) + \nabla \cdot (\rho_i \varepsilon_i U_i U_i) = \nabla \cdot S_i + \rho_i \varepsilon_i g - \sum_{k=1}^{N_p} I_{ik} \quad (23)$$

Dove  $S_i$  è il tensore degli sforzi della fase *i-esima*,  $g$  rappresenta l'accelerazione di gravità e  $I_{ik}$  è lo scambio di quantità di moto tra la fase gassosa e la fase solida. Considerando la fase gassosa e solida si ottiene che lo scambio di quantità di moto  $I_{gs}$  dal solido al gas è espressa nel modo seguente:

$$I_{gs} = -\rho_i \varepsilon_i \nabla P_g - F_{gs}(U_s - U_g) + R_{gs}(\xi_{gs} U_s - \xi_{sg} U_g) \quad (24)$$

dove il primo termine della parte destra descrive le forze di galleggiamento, il secondo termine descrive le forze di drag e il terzo termine descrive il trasferimento di quantità di moto legato al trasferimento di massa. Nel reattore WGS non è presente alcuno scambio di materia tra le fasi, di conseguenza quest'ultimo termine è nullo.  $F_{gs}$  è il coefficiente di drag tra le particelle gassose e solide, descritto in dettaglio da Syamlal, 1998 [22].

Il tensore degli sforzi della fase gassosa  $S_g$  è dato da:

$$S_g = -P_g I + 2\varepsilon_g \mu_g D_g + \varepsilon_g \lambda_g \text{tr}(D_g) I \quad (25)$$

Il tensore degli sforzi della fase solida  $S_s$ , è dato da

$$S_s = \begin{cases} -P_s^p I + \tau_s^p & \text{if } \varepsilon_g \leq \varepsilon_g^* \\ -P_s^v I + \tau_s^v & \text{if } \varepsilon_g > \varepsilon_g^* \end{cases} \quad (26)$$

dove  $\varepsilon_g^*$  è la frazione di vuoto del letto catalitico, corrispondente alla minima frazione di vuoto nelle condizione di massimo impacchettamento (circa 0.6 per le particelle sferiche). Per  $\varepsilon_g > \varepsilon_g^*$  gli sforzi viscosi della fase solida sono rappresentati secondo la teoria cinetica dei flussi granulari, in

<sup>1</sup> La somma totale delle reazioni omogenee nella fase *i*-esima deve essere uguale a zero.

altri termini sono rappresentabili come sforzi plastici. Considerando il reattore le particelle di catalizzatore si trovano in condizioni di impacchettamento nel letto, quindi gli sforzi plastici sono predominanti. La pressione plastica nella fase solida è espressa secondo una funzione arbitraria, la quale definisce un determinato accumulo di compressibilità [22]:

$$P_s^p = 10^{25} \left( \epsilon_s - \epsilon_s^* \right)^{10} \quad (27)$$

Sono inoltre considerati il tensore degli sforzi tangenziali e la viscosità basata sulla *critical state theory* [22]:

$$\tau_s^p = 2\mu_s^p D_s \quad (28)$$

$$\mu_s^p = P_s^p \frac{\sin\phi}{2\sqrt{I_{2D}}} D_s \quad (29)$$

In riferimento al reattore WGS la velocità del gas è generalmente minore del minimo valore della velocità di fluidizzazione, date le dimensioni delle particelle di catalizzatore, quindi le particelle possono essere considerate in condizioni di impacchettamento in un letto fisso. In tali condizioni operative gli sforzi cinetici nella fase solida giocano un ruolo secondario. Maggiori informazioni sono riportate in Syamlal et al. (1993).

Il bilancio di energia interno alla fase *i-esima* è espresso come segue:

$$\rho_i \epsilon_i c_{pi} \left[ \frac{\partial T_i}{\partial t} + U_i \nabla T_i \right] = -\nabla q_i - H_{ik} - \Delta H_{ri} \quad (30)$$

Dove  $q_i$  è il calore trasmesso per conduzione attraverso la fase *i-esima*,  $H_{ik}$  è lo scambio termico tra gas e solido:

$$H_{ik} = -\gamma_{ik} (T_k - T_i) \quad (31)$$

$g_{ik}$  è il coefficiente di scambio termico tra le due fasi.  $\Delta H_{ri}$  è la variazione dell'entalpia di formazione della fase *i-esima*. Il flusso di calore convettivo è espresso secondo l'equazione di Fourier  $q_i = -\epsilon_i k_i \nabla T_i$  per entrambe le fasi.

#### 4. Apparato sperimentale

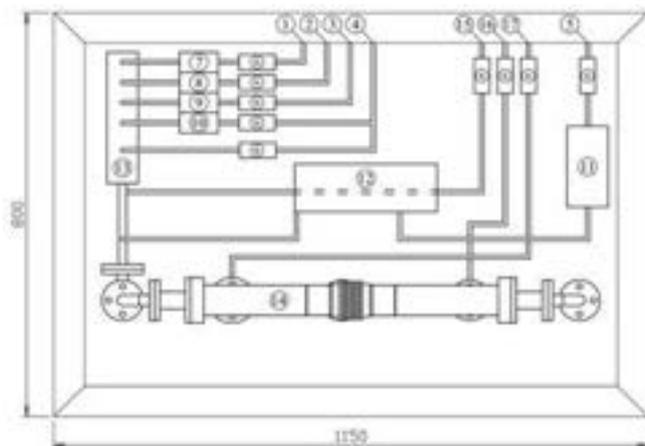
Le prove sperimentali di caratterizzazione della WGSR sono state realizzate tramite il banco prova allestito nei laboratori del DIMECA. Il sistema è essenzialmente costituito da un banco sul quale sono montate tutte le componenti meccaniche e la parte più consistente della strumentazione di misura e controllo direttamente coinvolta nel processo. La restante parte della strumentazione è alloggiata in un apposito armadio rack. Le Figure 2 e 3 mostrano schematicamente la vista dall'alto e frontale del banco prova.

L'apparato sperimentale è caratterizzato da un'elevata flessibilità di utilizzo, dato che possono essere facilmente variate le condizioni operative come la portata e la composizione della miscela secca, la portata di vapore, la temperatura di reazione, la pressione, l'ampiezza del letto di catalizzatore e il numero di stadi in cui si realizza la reazione (i reattori possono operare in serie o

singolarmente). La misura in continuo delle grandezze di processo garantisce il preciso controllo delle modalità secondo cui si realizza la WGSR. Le grandezze misurate sono: la portata delle singole specie che compongono il fluido operativo, la temperatura, la pressione e la composizione del gas. Il controllo dei processi e la misura delle grandezze fisiche avviene tramite personal computer. Le principali componenti del banco possono essere incluse in tre sezioni: (1) *sezione di preparazione della miscela gas-vapore*, (2) *sezione di WGSR*, (3) *sezione di analisi dei gas* [23].

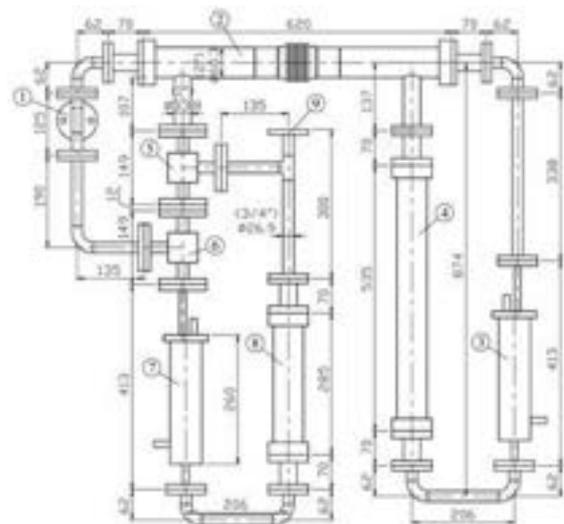
(1) *Preparazione della miscela gas-vapore*. I gas puri (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) sono stoccati in bombole ad alta pressione o appositamente generati (H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>). La portata di ogni singola componente gassosa è stabilita e controllata tramite appropriati controllori di portata massica che permettono di ottenere la giusta composizione della miscela secca desiderata. Le diverse specie gassose sono successivamente miscelate nel miscelatore. La miscela gassosa secca così ottenuta può essere ulteriormente miscelata con il vapore surriscaldato prodotto dal generatore di vapore elettrico presente sul banco. Un apposito controllore di portata permette di ottenere il rapporto H<sub>2</sub>O/CO desiderato.

La miscela umida così ottenuta attraversa lo scambiatore di calore di tipo recuperativo-dissipativo, nel quale è sottoposta a preriscaldamento. Successivamente la temperatura della miscela operativa viene incrementata tramite il riscaldatore elettrico disposto direttamente a monte del reattore di alta temperatura (HTR). Il riscaldatore elettrico è gestito da un PID controller, che controlla la temperatura in modo accurato nell'intervallo 300÷500 °C, ovvero in funzione delle condizioni operative richieste per il reattore HTR.



- |                                    |                                         |
|------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1. Pure CO <sub>2</sub> inlet      | 10. N <sub>2</sub> flow controller      |
| 2. Pure CO inlet                   | 11. H <sub>2</sub> O flow controller    |
| 3. Pure H <sub>2</sub> inlet       | 12. Steam generator                     |
| 4. Pure N <sub>2</sub> inlet       | 13. Mixing manifold                     |
| 5. Demineral. water inlet          | 14. Heat exchanger                      |
| 6. Electric valve                  | 15. 1 <sup>st</sup> gas analysis sample |
| 7. CO <sub>2</sub> flow controller | 16. 2 <sup>nd</sup> gas analysis sample |
| 8. CO flow controller              | 17. 3 <sup>rd</sup> gas analysis sample |
| 9. H <sub>2</sub> flow controller  |                                         |

Fig. 2. Schema banco prova (vista dall'alto)



- |                                |
|--------------------------------|
| 1. Mixing manifold outlet      |
| 2. Recuperative heat exchanger |
| 3. First electric heater       |
| 4. High-temperature reactor    |
| 5. Ball valve 2                |
| 6. Ball valve 1                |
| 7. Second electric heater      |
| 8. Low-temperature reactor     |
| 9. Exhaust                     |

Fig. 3. Schema banco prova (vista frontale)

(2) *Sezione di WGSR*. La WGSR si realizza in due stadi funzionanti a temperature differenti. La miscela umida preparata nella sezione precedentemente descritta, entra nel reattore HTR, dove avviene la prima parte della conversione, nell'intervallo di temperatura di 300÷500 °C. La temperatura di reazione è accuratamente controllata per mezzo di una serie di riscaldatori elettrici

superficiali a fascia disposti lungo la superficie esterna del reattore. I riscaldatori sono regolati tramite controllori di temperatura PID, al fine di ottenere un profilo di temperatura uniforme lungo l'asse del reattore. La miscela gassosa in uscita dal reattore HTR attraversa lo scambiatore di calore di tipo recuperativo-dissipativo (in controcorrente con il gas freddo destinato al reattore HTR) e viene raffreddata a temperature inferiori a quelle tipiche riscontrabili nel reattore di bassa temperatura (LTR). Per questo motivo il fluido operativo viene sottoposto ad un successivo riscaldamento sino al raggiungimento della temperatura dell'ultimo stadio di reazione. Infine la miscela operativa viene introdotta nel reattore LTR per essere sottoposta al processo di conversione finale, che si realizza nell'intervallo di temperature di 180–250 °C.

(3) *Sezione di analisi dei gas.* La composizione della miscela gassosa è misurata in tre diversi punti dell'impianto: all'uscita del miscelatore (miscela secca composta di gas puri) e all'uscita dei reattori di alta e bassa temperatura, tramite due moduli di analisi dei gas Horiba VA-3000 (metodo di analisi Non-Dispersive InfraRed (NDIR) absorption) al fine di stabilire l'efficienza di conversione in ogni reattore, in funzione delle condizioni operative e del tipo di catalizzatore.

Il primo campione di fluido operativo è prelevato immediatamente a valle del miscelatore, nel quale la miscela secca si è appena formata. Il campione viene inviato al primo analizzatore dove vengono misurate le concentrazioni di CO e CO<sub>2</sub>. La portata del campione di miscela è 0.5 l/min e la minima pressione di misura è 0.7 barg. L'analizzatore è calibrato per due intervalli di misura per ciascun modulo: 0÷50% e 0÷100% per l'analisi della concentrazione di CO e 0÷10% e 0÷50% per la concentrazione di CO<sub>2</sub>. Il secondo e il terzo campione di gas vengono prelevati a valle del reattore HTR e del reattore LTR rispettivamente. Il secondo analizzatore, identico al primo, è impiegato per la misura della concentrazione di CO a valle dei due reattori, al fine di provarne l'efficienza di conversione. L'analizzatore contiene due moduli di analisi per la misura dei campioni di gas provenienti dal secondo e dal terzo punto di prelievo. In questo caso i campioni, a differenza di quello prelevato nel primo punto di analisi, contengono anche una frazione di vapore che viene opportunamente eliminata prima della misura tramite il condizionamento del campione gassoso in un sistema di raffreddamento. I due moduli dell'analizzatore sono calibrati nei seguenti tre intervalli di misura: 0÷2%, 0÷5% e 0÷10% per la misura della concentrazione di CO nel secondo punto di analisi, 0÷1000 ppm, 0÷2000 ppm e 0÷5000 ppm per il campione proveniente dal terzo punto di analisi.

#### **4.1. Procedure sperimentali**

Il banco prova per lo studio del processo WGS è stato progettato per garantire un'elevata flessibilità di funzionamento. L'impianto può operare anche con un solo stadio di reazione per volta modificando con opportune valvole il circuito di prova. Le prove sperimentali sono state condotte utilizzando il banco nella configurazione con il solo ramo di alta temperatura attivo. La lunghezza del reattore di alta temperatura è di 453 mm, il diametro interno è di 50 mm e la lunghezza del letto catalitico nel reattore è stata fissata pari a 200 mm.

Nelle fasi che precedono le prove sperimentali un flusso di gas inerte, solitamente N<sub>2</sub> è impiegato per la pulizia e l'inertizzazione di tutte le componenti del banco, reattori compresi. Durante la fase di inertizzazione ha inizio la procedura di progressivo riscaldamento dell'impianto, sino al raggiungimento della temperatura operativa desiderata (300÷360 °C per il HTR). A seguito del riscaldamento la miscela operativa sostituisce il gas inerte, per essere sottoposta alla WGS. Il banco prova è stato progettato per funzionare con diverse miscele gassose. In queste prove sperimentali si sono volute studiare le prestazioni della WGS e dei catalizzatori sia in condizioni nominali (Tabella 1), ovvero con un syngas tipicamente prodotto da gassificatori updraft alimentati ad aria, che in condizioni estreme, con miscele ricche di CO<sub>2</sub> ottenibili da gassificatori alimentati con ossigeno o con aria arricchita in ossigeno con ricircolo del syngas quale agente moderatore.

Durante le prove è stata tenuta costante la portata volumetrica di miscela secca ( $0.41 \text{ m}^3/\text{h}$ ) al fine di garantire una velocità spaziale calcolata su base secca costante ( $3000 \text{ h}^{-1}$ ).

**Tabella 1. Composizione base della miscela operativa secca**

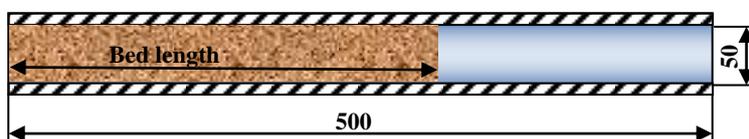
Specie	Peso molare [kg/kmol]	Frazione molare
H <sub>2</sub>	2.016	0.180
CO	28.010	0.300
CO <sub>2</sub>	44.010	0.060
N <sub>2</sub>	28.014	0.460
Miscela	24.293	1.000

Contemporaneamente, nel generatore di vapore è stato prodotto il vapore surriscaldato a  $140^\circ\text{C}$ , che successivamente è stato miscelato, in varie proporzioni, con il fluido operativo secco a valle del miscelatore. Quando la miscela umida arriva al reattore e viene a contatto con il catalizzatore, si realizza la WGS. Il grado di conversione del CO è stato poi valutato in base alle analisi all'infrarosso condotte sui campioni di gas prelevati a valle del reattore e inviati ai moduli di analisi dei gas.

#### 4.2. Specifiche geometriche e funzionali per i modelli numerici

I modelli numerici sviluppati si basano sulle specifiche geometriche dei reattori installati sul banco prova allestito presso il DIMECA. Più precisamente il presente studio si riferisce all'apparato sperimentale nella sua configurazione monoreattore di alta temperatura. Nell'ottica di una valutazione preliminare dell'affidabilità dei modelli i risultati numerici ottenuti con il modello 2-D di tipo CFD verranno confrontati con quelli relativi al modello numerico di reattore 1-D PFR e Z-D CSTR all'equilibrio precedentemente sviluppati al DIMECA.

Le simulazioni sono state realizzate considerando un reattore di tipo *packed bed* caratterizzato da una distribuzione di temperatura costante su tutto il dominio di calcolo (reattore isotermo e coefficiente di scambio termico pari a  $3.5522 \text{ W/m}^2/\text{K}$ ). In realtà i modelli numerici sono stati sviluppati anche per simulare il funzionamento del reattore in condizioni adiabatiche o in presenza di una precisa distribuzione di temperatura lungo il dominio di calcolo, ma tali aspetti non sono stati approfonditi nell'ambito della presente attività. La geometria del reattore è caratterizzata dal rapporto Lunghezza/Diametro (L/D) pari a 5: il reattore è assimilabile ad un cilindro verticale di 500 mm di lunghezza e 50 mm di diametro (Fig. 4).



**Fig.4. Schema del reattore WGS ruotato di  $90^\circ$  in senso orario.**

Il codice di calcolo è stato realizzato in modo tale che l'utente possa impostare, prima di ogni simulazione, i principali parametri operativi, quali:

- la temperatura di reazione;
- la portata e la composizione in massa della miscela di reagenti;
- la legge cinetica di reazione, dipendente dal catalizzatore utilizzato;
- le caratteristiche geometriche del catalizzatore (diametro delle particelle, densità).

Le simulazioni in parola valutano le prestazioni del processo di Shift-Conversion del CO considerando concentrazioni di CO<sub>2</sub> crescenti nella miscela operativa iniziale (Tabella 2). Al fine di

caratterizzare la reazione a velocità spaziali elevate ( $> 3000 \text{ h}^{-1}$ ) si è scelto di utilizzare una portata volumetrica di miscela operativa secca di  $0.41 \text{ m}^3/\text{h}$  e un'altezza del letto di  $0.20 \text{ m}$  (grado di vuoto  $0.35$ ). Le simulazioni sono state realizzate al variare del rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  (2, 3, 4, 5, 6) e considerando la temperatura operativa di  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nell'ipotesi di altezza del letto e di portata volumetrica della miscela secca costanti il rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  rappresenta il parametro che più direttamente incide sulla velocità spaziale dei reagenti e quindi sulle prestazioni della reazione. Nelle simulazioni sono stati utilizzati differenti valori del suddetto parametro al quale corrispondono le velocità spaziali riportate in Tabella 3.

Uno degli obiettivi dello studio è la caratterizzazione delle prestazioni di diversi catalizzatori commerciali: i modelli numerici sono in grado di simulare il funzionamento sia di catalizzatori di tipo convenzionale Fe/Cr, da lungo tempo impiegati nell'ambito dell'industria della raffinazione, sia di catalizzatori innovativi Pt/Al. Le principali caratteristiche dei catalizzatori utilizzati per le prove sperimentali sono riportate in Tabella 4.

**Tabella 2. Composizioni al secco delle 4 differenti miscele utilizzate ( $\text{CO}_2$  al 6, 22, 37, 52%).**

$\text{CO}_2\%$	Frazioni molari				Portata massica [kg/h]
	$\text{N}_2$	$\text{H}_2$	CO	$\text{CO}_2$	
6	0.46	0.18	0.30	0.06	0.54
22	0.30	0.18	0.30	0.22	0.62
37	0.15	0.18	0.30	0.37	0.68
52	0.00	0.18	0.30	0.52	0.73

**Tabella 3. Space velocity al variare del rapporto  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  per le 4 differenti miscele utilizzate ( $\text{CO}_2$  al 6, 22, 37, 52%).**

$\text{CO}_2\%$	Space velocity [ $\text{h}^{-1}$ ]				
6	3712	4107	4512	4924	5341
22	3535	3851	4180	4517	4861
37	3394	3647	3917	4197	4485
52	3272	3474	3695	3928	4168
$\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$	2	3	4	5	6

È noto che le prestazioni della reazione WGS sono significativamente influenzate dal grado di impacchettamento e dalla lunghezza del letto catalitico. Nei modelli il parametro frazione di vuoto  $\varepsilon$  rappresenta la percentuale di spazio vuoto del letto catalitico. Il grado di vuoto del letto catalitico dipende dalle caratteristiche geometriche del reattore e delle particelle di catalizzatore: secondo quanto riportato in letteratura  $\varepsilon$  è strettamente legato a al rapporto tra il diametro delle particelle e il diametro del reattore. I valori più largamente utilizzati sono compresi tra  $0.3 \div 0.6$ . Le frazioni di vuoto considerate variano a seconda del catalizzatore utilizzato:  $\varepsilon=0.3$  per i catalizzatori Fe/Cr (forniti sotto forma di pellet cilindrici  $6 \times 3 \text{ mm}$ );  $\varepsilon=0.35$  per i catalizzatori Pt/Al (forniti sotto forma di sfere di  $3 \text{ mm}$  di diametro). Le simulazioni numeriche sono state realizzate considerando, come detto, una lunghezza del letto catalitico pari a  $200 \text{ mm}$ .

**Tabella 4. Principali caratteristiche dei catalizzatori**

Catalizzatore	Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Geom. e dim. [mm]	Composizione [% in massa]
Sud-Chemie, ShiftMax 120	300-380	Cylindrical $6 \times 3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 80 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 8.5 CuO 2
Sud-Chemie, ShiftMax 200-C18	180-250	Cylindrical $5 \times 3$	CuO 58 ZnO 31 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 11
PRAXAIR	200-800	Spherical $3 \text{ } \phi$	Pt 1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 99

## 5. Risultati delle simulazioni numeriche

La WGSR dipende principalmente dalla combinazione di numerosi parametri operativi. I parametri chiave che saranno oggetto di analisi nei prossimi paragrafi sono il tipo di catalizzatore, il tempo di residenza, la composizione della miscela, il rapporto  $H_2O/CO$  e la temperatura di reazione. Di seguito verranno illustrati i risultati numerici e sperimentali ottenuti con la miscela di syngas progressivamente arricchita in  $CO_2$ .

Le fasi preliminari dell'attività hanno riguardato la caratterizzazione numerica della WGSR al variare dei principali parametri operativi e funzionali, con l'obiettivo di rendere più razionale l'approccio alle successive attività sperimentali. L'attività ha riguardato, in particolare, la realizzazione di sistematiche simulazioni con i tre modelli 2-D, 1-D e Z-D. In Fig. 5 sono riportati i valori delle frazioni molari di CO al variare del rapporto  $H_2O/CO$ , alla temperatura operativa di 360 °C, calcolati per i due tipi di catalizzatori e considerando concentrazioni di  $CO_2$  crescenti nella miscela operativa iniziale.

I diagrammi mostrano il buon accordo tra i risultati ottenuti con i modelli cinetici 2-D e 1-D per entrambi i catalizzatori. In particolare, si riscontra una buona correlazione tra gli andamenti delle diverse curve, mentre si rilevano differenze più marcate per quanto concerne i singoli punti. Le differenze tra i risultati ottenuti con i modelli 2-D e 1-D sono imputabili ai differenti approcci su cui si basano i due modelli: il modello 1-D si basa sul modello PFR, che considera costante nel tempo e nello spazio la frazione di vuoto del letto catalitico; diversamente, il modello 2-D ridetermina ad ogni iterazione la frazione di vuoto del letto, tenendo conto dello scambio di quantità di moto tra il fluido e le particelle solide.

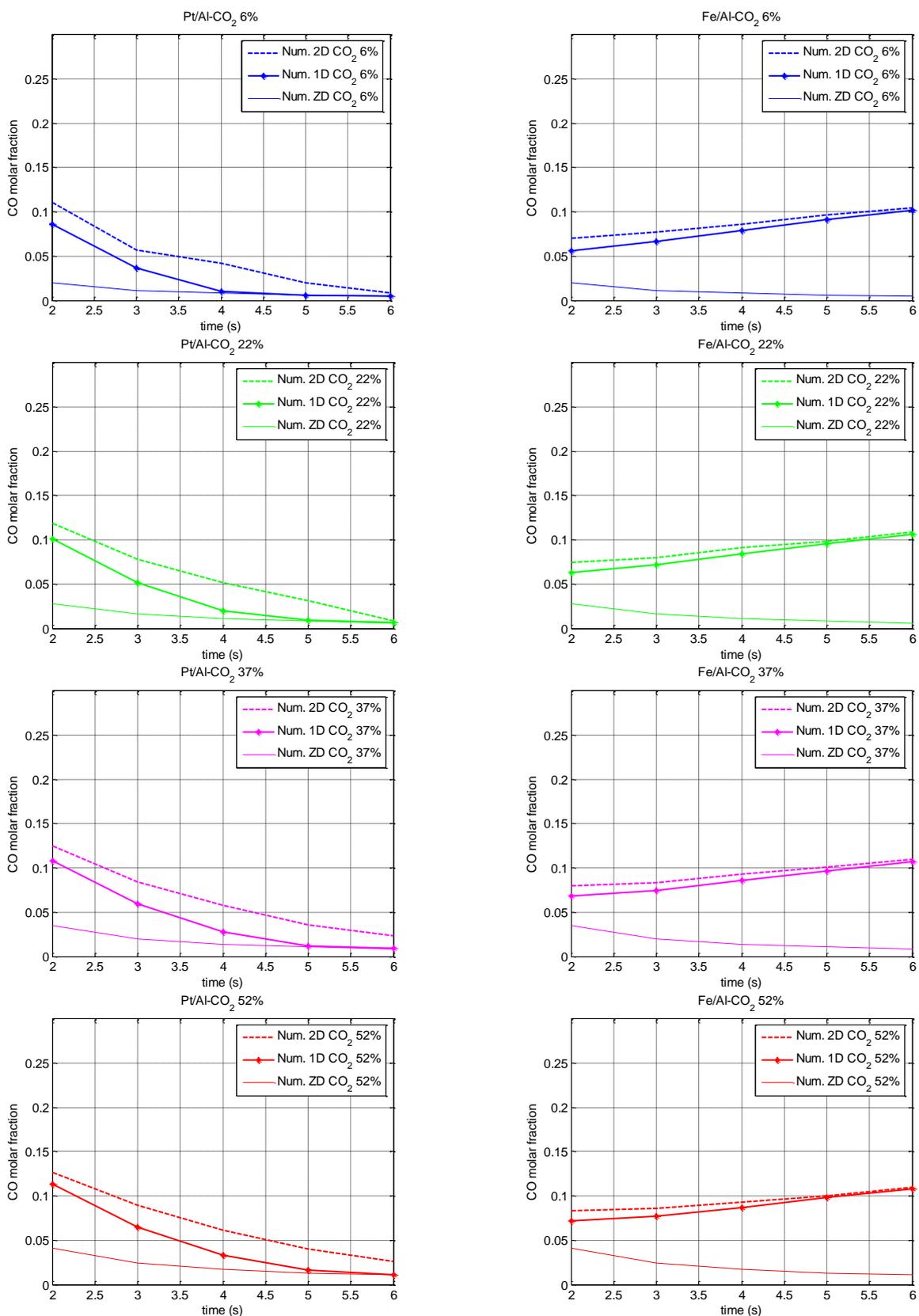
Le differenze tra i risultati 2-D e 1-D risultano maggiori nel caso del catalizzatore Pt/Al, per il quale il modello 2-D evidenzia una conversione meno spinta rispetto a quella calcolata con il modello 1-D. La più marcata differenza tra i risultati è imputabile alla bassa densità dei catalizzatori Pt/Al che determina la continua redistribuzione della frazione di vuoto del letto che è causa della riduzione della velocità di reazione in accordo con l'equazione (8).

La Fig. 6 mostra la distribuzione della frazione di vuoto del letto catalitico per una delle condizioni operative dei catalizzatori Pt/Al (riportare condizioni operative). La Fig. 6 evidenzia la differente distribuzione della frazione di vuoto nel dominio di calcolo causata dal passaggio del fluido operativo.

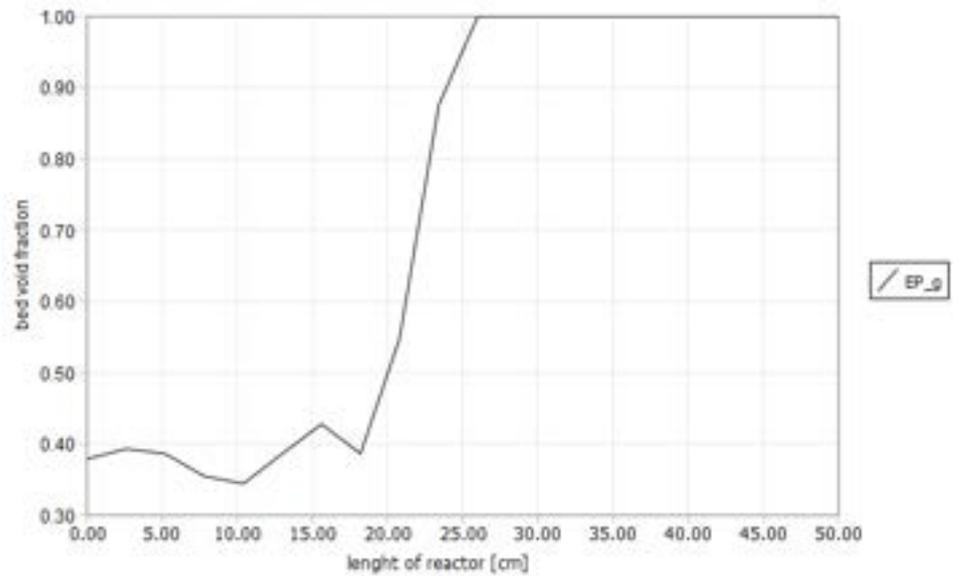
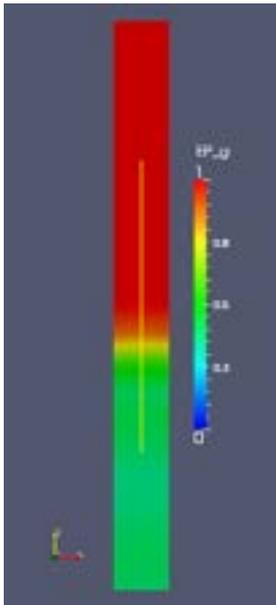
Considerando gli andamenti riportati in Fig. 5, i catalizzatori Pt/Al mostrano prestazioni di conversione del CO sensibilmente superiori a quelle dei catalizzatori Fe/Cr. Nonostante l'altezza del letto catalitico sia esigua, i risultati ottenuti con i modelli 2-D e 1-D, per i catalizzatori Pt/Al, mostrano andamenti prossimi a quelli ottenuti con il modello Z-D all'equilibrio soprattutto per rapporti  $H_2O/CO$  molto elevati (4÷6). L'aumento della concentrazione di  $CO_2$  nella miscela operativa iniziale provoca, come atteso, un sensibile aumento della frazione di CO all'uscita del reattore di alta temperatura (Fig. 5, Pt/Al- $CO_2$  52%).

I catalizzatori Fe/Cr mostrano, invece, prestazioni significativamente inferiori a quelle ottenute con i catalizzatori Pt/Al. I catalizzatori Fe/Cr risentono della limitata estensione del letto catalitico e offrono prestazioni distanti da quelle di equilibrio (Fig. 5, Fe/Cr,  $CO_2$  6, 22, 37, 52%).

I risultati evidenziano anche la notevole sensibilità dei catalizzatori Fe/Cr all'incremento di velocità spaziale causato dall'aumento del rapporto  $H_2O/CO$ . L'aumento della frazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela risulta essere penalizzante per i catalizzatori Fe/Cr.

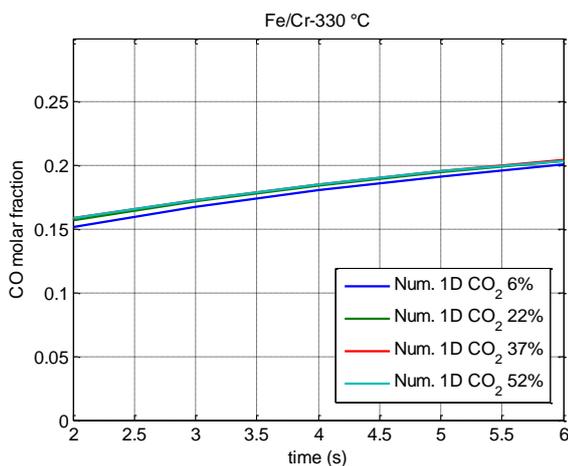


**Fig. 5** Frazioni molari di CO al variare del rapporto H<sub>2</sub>O/CO, alla temperatura operativa di 360 °C calcolate per i due tipi di catalizzatori e considerando concentrazioni di CO<sub>2</sub> crescenti nella miscela operativa iniziale.

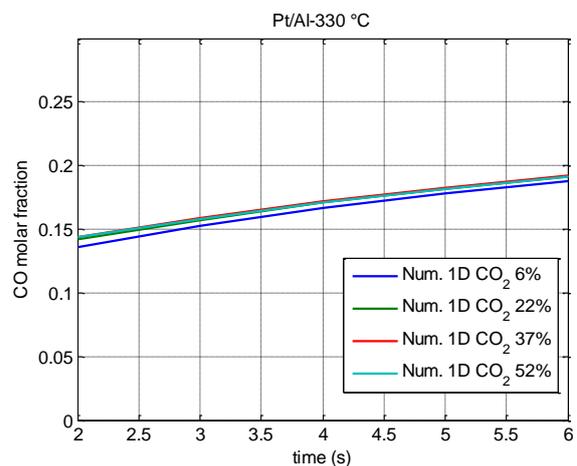


**Fig. 6** Catalizzatori Pt/Al, miscela con CO<sub>2</sub> al 52%, Temperatura di 360 °C, H<sub>2</sub>O/CO=3. Distribuzione della frazione di gas nel solido a 30 s.

Ulteriori indagini numeriche sono state realizzate al variare della temperatura, utilizzando il modello 1-D: più precisamente sono state realizzate delle simulazioni alla temperatura di 330 °C. A questa temperatura i catalizzatori Fe/Cr mostrano una notevole riduzione delle prestazioni di conversione, in accordo con il modello cinetico: la riduzione della temperatura operativa determina la riduzione della velocità di reazione. I risultati di queste simulazioni sono riportati nelle figure seguenti (Fig. 7 e 8): gli scarsi valori di conversione hanno suggerito di evitare, in fase sperimentale, di realizzare prove con temperature operative inferiori a 330°C.



**Fig. 7** Modello 1-D. Catalizzatori Fe/Cr. Concentrazioni CO al variare del rapporto H<sub>2</sub>O/CO e della concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub>, alla temperatura operativa di 330 °C

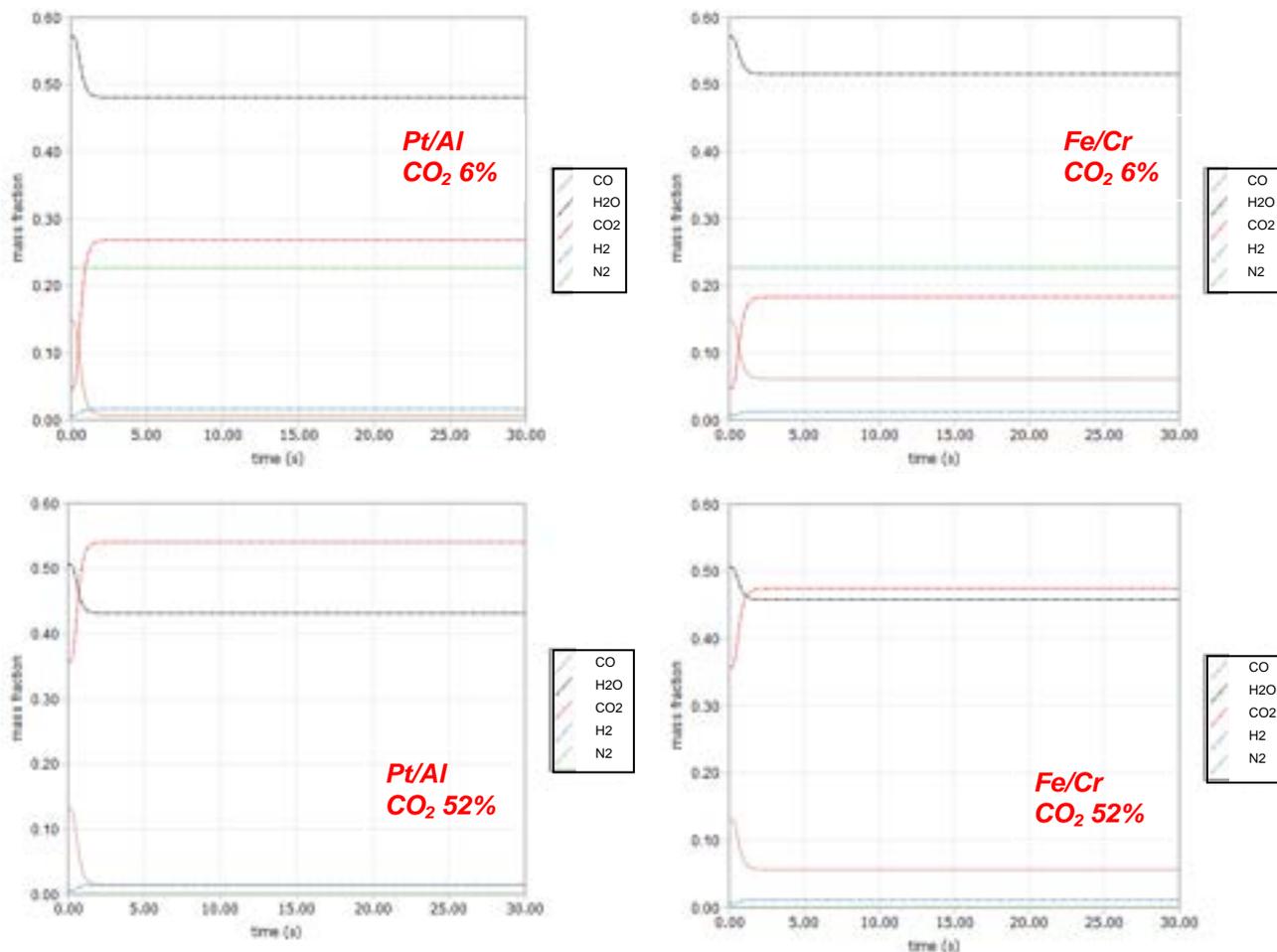


**Fig. 8** Modello 1-D. Catalizzatori Pt/Al. Concentrazioni CO al variare del rapporto H<sub>2</sub>O/CO e della concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub>, alla temperatura operativa di 330 °C

Alla temperatura operativa di 330 °C i risultati numerici 1-D per catalizzatori Pt/Al mostrano un peggioramento delle prestazioni di conversione (Fig. 8), anche se tali prestazioni si mantengono superiori a quelle dei catalizzatori Fe/Cr. L'incremento della concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> nella miscela operativa provoca una sensibile riduzione delle prestazioni dei catalizzatori. Nelle

condizioni considerate, il modello numerico per i catalizzatori Pt/Al risente della ridotta estensione del letto catalitico.

L'utilizzo del modello 2-D ha permesso anche di valutare l'evoluzione dinamica della reazione, per entrambe le tipologie di catalizzatori. I diagrammi riportati in Fig. 9 sono mostrati gli andamenti temporali delle concentrazioni massiche delle specie chimiche all'uscita del reattore per entrambi i catalizzatori utilizzati. I risultati in parola mostrano come la reazione raggiunga le condizioni di regime quasi istantaneamente a prescindere dal tipo di catalizzatore utilizzato.



**Fig. 9. Modello 2-D. Andamenti temporali delle frazioni massiche delle specie all'uscita del reattore calcolate per entrambi i catalizzatori a partire da miscele con concentrazione iniziale di CO<sub>2</sub> pari al 6 e 52% in volume su base secca, alla temperatura di 360 °C.**

I diagrammi di Fig. 9 permettono, inoltre, di apprezzare meglio le differenze tra le prestazioni dei catalizzatori: nelle condizioni operative considerate i catalizzatori Pt/Al realizzano conversioni più spinte rispetto ai catalizzatori Fe/Cr.

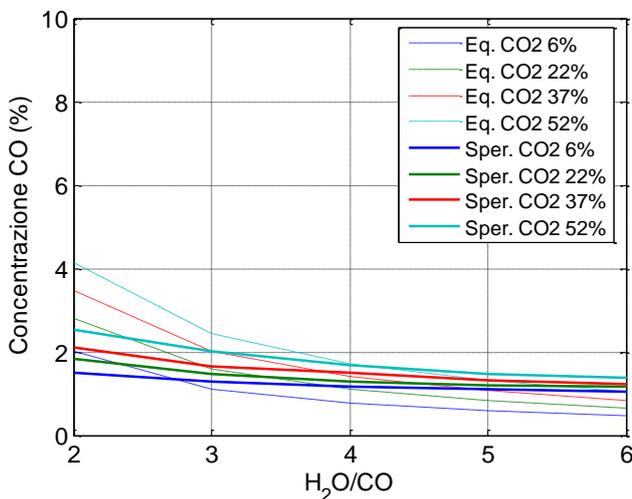
## 6. Risultati della sperimentazione

Alla sistematica attività numerica ha fatto seguito un'intensa indagine sperimentale realizzata presso i laboratori del DIMECA. Le prove sperimentali sono state realizzate secondo le modalità descritte nei precedenti paragrafi. In particolare sono stati considerati due temperature operative corrispondenti a 360 e 330 °C. Non sono state realizzate prove sperimentali a temperature più elevate a causa del limite operativo rappresentato dall'a temperatura di disattivazione dei catalizzatori Fe/Cr (380°C).

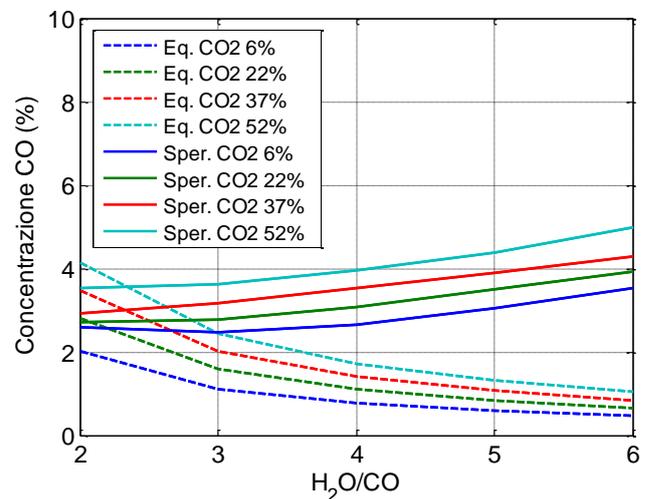
Le Fig. 10 e 11 mostrano il confronto tra i risultati sperimentali e i risultati numerici Z-D all'equilibrio: in particolare le frazioni di CO sono riportate al variare del rapporto  $H_2O/CO$  per le diverse concentrazioni iniziali di  $CO_2$  nella miscela operativa.

I risultati sperimentali ottenuti con i diversi catalizzatori differiscono in modo netto: i catalizzatori Pt/Al offrono prestazioni più elevate rispetto ai catalizzatori Fe/Cr.

I catalizzatori Pt/Al, come mostrato in Fig. 10, spingono la WGSR fino all'equilibrio in tutte le condizioni operative considerate: in sostanza i risultati sperimentali ottenuti con catalizzatori Pt/Al evidenziano prestazioni superiori a quelle ottenute con i modelli numerici. In particolare i catalizzatori Pt/Al offrono prestazioni migliori soprattutto ai più elevati valori del rapporto  $H_2O/CO$ . La reazione sembra non risentire dell'incremento di velocità spaziale dovuto all'aumento della portata di vapore nella miscela operativa, in accordo con le condizioni di equilibrio. Nel caso dei catalizzatori Fe/Cr, l'aumento della concentrazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela comporta una più marcata riduzione delle prestazioni di conversione come mostrato in Fig. 11. Come atteso l'aumento della concentrazione di  $CO_2$  nella miscela operativa iniziale determina lo spostamento dell'equilibrio della reazione verso i reagenti con una conseguente riduzione della velocità di reazione e delle prestazioni di conversione del CO.



**Fig. 10. Reattore HT, Catalizzatori Pt/Al. Confronto tra i risultati numerici all'equilibrio e i risultati sperimentali alla temperatura operativa di 360 °C, al variare della concentrazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela operativa e del rapporto  $H_2O/CO$ .**



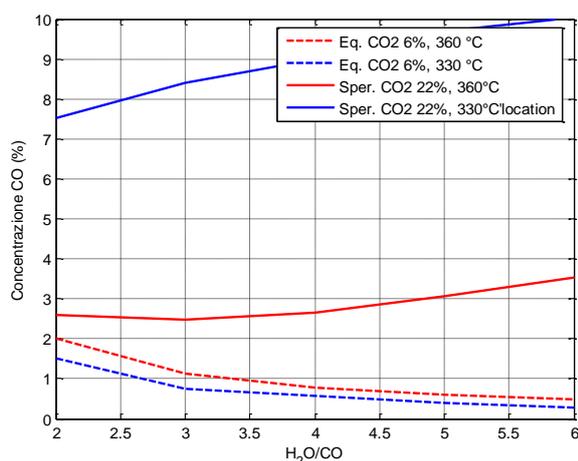
**Fig. 11. Reattore HT, Catalizzatori Fe/Cr. Confronto tra i risultati numerici all'equilibrio e i risultati sperimentali alla temperatura operativa di 360 °C, al variare della concentrazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela operativa e del rapporto  $H_2O/CO$ .**

Dunque l'impiego di catalizzatori Pt/Al nel HTR permette di realizzare la WGSR con miscele ricche di  $CO_2$  anche con ampiezze del letto contenute e, conseguentemente, con una sostanziale riduzione dei costi operativi. Il tempo di residenza e la velocità spaziale del fluido operativo sono strettamente legati al rapporto  $H_2O/CO$ . È noto che, normalmente, la WGSR si realizza con rapporti  $H_2O/CO$  compresi tra 2 e 4. In questo studio sono stati considerati rapporti maggiori di quelli normalmente adottati in ambito industriale. L'aumento del rapporto  $H_2O/CO$  determina l'aumento della portata di fluido operativo e, conseguentemente, l'aumento della velocità spaziale e la riduzione del tempo di residenza. Normalmente queste condizioni sono sfavorevoli alla WGSR ma le elevate prestazioni dei catalizzatori Pt/Al permettono di ottenere elevati gradi di conversione, prossimi a quelli di equilibrio, anche quando si utilizzano rapporti  $H_2O/CO$  maggiori rispetto a quelli di progetto ( $>2$ ). I buoni risultati sperimentali ottenuti alla temperatura operativa di 360 °C hanno suggerito, in accordo con le previsioni numeriche, di non effettuare prove sperimentali per i catalizzatori Pt/Al a temperature inferiori.

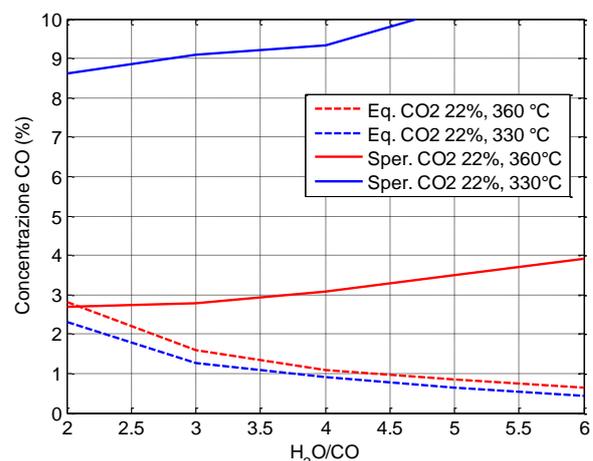
Per quanto concerne i catalizzatori Fe/Cr le loro prestazioni risultano notevolmente inferiori rispetto a quelle dei catalizzatori Pt/Al, risultando particolarmente influenzate dai parametri cinetici che controllano la reazione WGS. I risultati sperimentali mostrano andamenti sensibilmente diversi rispetto a quelli ottenuti numericamente con il modello Z-D all'equilibrio. Quando si utilizzano i catalizzatori Fe/Cr nel reattore di alta temperatura la composizione iniziale della miscela operativa, la velocità spaziale e la temperatura operativa influenzano la WGSR in modo significativo. L'aumento della concentrazione di CO<sub>2</sub> nella miscela iniziale determina una netta riduzione delle prestazioni della reazione WGS: con una miscela iniziale con CO<sub>2</sub> al 52% la percentuale in volume di CO nella miscela secca all'uscita del reattore si attesta su valori superiori al 4% e superiori a quelli ottenuti, nelle stesse condizioni, con i catalizzatori Pt/Al (<2.5%). I catalizzatori Fe/Cr offrono le migliori prestazioni di conversione per rapporti H<sub>2</sub>O/CO compresi tra 2 e 4 (Fig. 11). Queste condizioni garantiscono una buona iterazione tra il fluido operativo e il catalizzatore e favoriscono la conversione del CO. Tuttavia, a causa della cinetica chimica che governa la reazione di alta temperatura, per valori troppo elevati del rapporto H<sub>2</sub>O/CO si ottiene il decadimento delle prestazioni della reazione (Fig. 11).

Nel caso dei catalizzatori Fe/Cr, più sensibili, rispetto ai catalizzatori Pt/Al, alla variazione del regime termico operativo, sono state condotte alcune prove sperimentali alla temperatura di 330 °C per verificare il funzionamento dei catalizzatori in condizioni ancora più sfavorevoli. Le Fig. 12 e 13 mostrano il confronto tra risultati sperimentali e numerici a 330 e 360 °C, per miscele operative con CO<sub>2</sub> al 6 e 22%. Per le miscele con percentuali iniziali di CO<sub>2</sub> più elevate (37 e 52%) sono state ottenute concentrazioni di CO in uscita dal reattore superiori al 10%: tali concentrazioni risultano esterne al campo di interesse della presente lavoro, per cui tali risultati non saranno descritti nel seguito della trattazione.

Come si osserva dalle Fig. 12 e 13 la riduzione della temperatura determina un forte decadimento delle prestazioni di conversione, soprattutto in presenza di miscele ad elevato tenore di CO<sub>2</sub>. I risultati dimostrano come i catalizzatori Fe/Cr siano sensibili alla variazione dei parametri che controllano la cinetica della reazione WGS: la riduzione della temperatura operativa determina una notevole riduzione del grado di conversione soprattutto agli elevati valori del rapporto H<sub>2</sub>O/CO.



**Fig. 12. Reattore HT, Catalizzatori Fe/Cr, Miscela al 6% di CO<sub>2</sub>. Effetto della variazione della temperatura operativa sulle prestazioni di conversione. Confronto tra i risultati sperimentali e i risultati numerici all'equilibrio a 330 e 360 °C.**



**Fig. 13. Reattore HT, Catalizzatori Fe/Cr, Miscela al 22% di CO<sub>2</sub>. Effetto della variazione della temperatura operativa sulle prestazioni di conversione. Confronto tra i risultati sperimentali e i risultati numerici all'equilibrio a 330 e 360 °C.**

## 7. Conclusioni

Il presente studio è stato realizzato nell'ambito del contratto di collaborazione con ENEA per la "Modellazione e sperimentazione del processo di WGS operato sul syngas proveniente da gassificazione del carbone che utilizza  $CO_2$  come agente gasificante". Lo studio riporta i risultati ottenuti da un'intensa e sistematica attività sperimentale e numerica per la caratterizzazione della WGSR e delle prestazioni di diversi catalizzatori commerciali in presenza di miscele gassose ad elevato tenore di  $CO_2$ , al variare dei principali parametri operativi. Di seguito è riportato un breve sunto dei significativi risultati ottenuti:

1. La concentrazione iniziale di  $CO_2$  nella miscela operativa influenza in modo significativo le prestazioni dei catalizzatori. Entrambi i catalizzatori utilizzati mostrano, come atteso, una riduzione di prestazioni all'aumentare della frazione di  $CO_2$ , che risulta più marcata nel caso dei catalizzatori Fe/Cr.
2. Il tempo di residenza dei reagenti nel letto di catalizzatore influenza sensibilmente le prestazioni della WGSR di alta temperatura e ne determina i costi operativi. In termini di tempo di residenza, il presente studio mostra come i catalizzatori Pt/Al possano determinare elevati gradi di conversione del CO, anche in presenza di miscele ad elevato tenore di  $CO_2$  ed elevate velocità spaziali. Al contrario i catalizzatori convenzionali (Fe/Cr) risultano particolarmente sensibili all'aumento della velocità spaziale soprattutto nelle condizioni di prova estreme (elevate concentrazioni iniziali di  $CO_2$  ed elevati rapporti  $H_2O/CO$ ).
3. Le prestazioni della WGSR realizzata con catalizzatori Fe/Cr, nel reattore di alta temperatura sono condizionate in modo significativo dalla temperatura operativa. Nelle condizioni considerate i catalizzatori Pt/Al risultano poco sensibili alla temperatura di reazione.
4. Il rapporto  $H_2O/CO$ , influenza in modo determinante la WGSR a prescindere dal tipo di catalizzatore impiegato. Quando si utilizzano catalizzatori convenzionali come quelli Fe/Cr è raccomandabile l'utilizzo di rapporti  $H_2O/CO$  compresi tra 2 e 4 (tipici valori comunemente adottati in ambito industriale). I catalizzatori Pt/Al, invece permettono di ottenere notevoli gradi di conversione anche con più elevati rapporti  $H_2O/CO$ .
5. Lo studio numerico della WGSR ha mostrato, in generale, una buona attendibilità dei modelli numerici ed ha messo in luce i limiti del modello cinetico utilizzato per la previsione delle prestazioni dei catalizzatori Pt/Al. Nella prospettiva di uno sviluppo futuro dell'attività, sarà necessario ricercare un nuovo modello cinetico capace di offrire maggiori corrispondenze con i risultati sperimentali.

## Bibliografia

- [1] Wei-Hsin Chen et al., An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction, *Energy Conversion and Management*, Volume 49, Issue 10, 2008
- [2] W. Ruettinger, O. Ilinich and R.J. Farrauto, A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications, *J Power Sources* 118 (2003), pp. 61–65, 2003
- [3] Paraskevi Panagiotopoulou et al., Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water–gas shift reaction, *Catalysis Today*, Volume 112, Issues 1-4, 15 March 2006, Pages 49-52, 2006.
- [4] Choung, S. Y. et al., Pt–Re bimetallic support on CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides as water–gas shift catalysts, *Catalysis Today* 99 (2005), pp. 257–262, 2005.
- [5] Keiski, R.L. et al., Stationary and transient kinetics of the high temperature water-gas shift reaction, *Applied Catalysis A: General*, 137 (2), 349-370; Elsevier, 1996.
- [6] Salmi, T. et al., Modelling of the High Temperature Water Gas Shift Reaction with Stationary and Transient Experiments, *Chemical Engineering Science*, 41 (4), 929-936; Pergamon Press Ltd, 1986.
- [7] Podolski, W.F. et al., Modelling the Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 13 (4), 415-421; 1974.
- [8] Levent, M.; “Water-gas shift reaction over porous catalyst: temperature and reactant concentration distribution”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 26 (6), 551-558; Pergamon, Elsevier Science Ltd, 2001.
- [9] Oki, S. et al., Identification of Rate-Controlling Steps for the Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide Catalyst, *J. of Physical Chemistry*, 77 (4), 447-452; ACS Publications, 1973.
- [10] Singh, C.P.P. et al., D.N., Simulation of the High-Temperature Water-Gas Shift Reaction, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 16 (3), 313-319; 1977.
- [11] Bustamante, F. et al., High-Temperature Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-Gas Shift Reaction, *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 50 (5), 1028-1041; AIChE Publication, 2004.
- [12] Moe, J.M., Design of Water-Gas Shift Reactors, *Chemical Engineering Progress*, 58 (2), 33-36; AIChE Publication, 1962.
- [13] Chinchin, G. C. et al., Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. I: Mass Transport Effects, *Applied Catalysis*, 12 (1), 69-88; Elsevier, 1984.
- [14] Chinchin, G. C. et al., “Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. II: Stability of Activity”, *Applied Catalysis*, 12 (1), 89-96; Elsevier, 1984.
- [15] Chinchin, G.C. et al., “Water-Gas Shift Reaction over an Iron Oxide/Chromium Oxide Catalyst. III: Kinetics of Reaction”, *Applied Catalysis*, 12 (1), 97-103; Elsevier, 1984.
- [16] Phatak, A. A. et al, Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catalysis Today*, Volume 123, Issues 1-4, 30 May 2007, Pages 224-234, 2007.
- [17] Schmidt, L. D., The Engineering of Chemical Reactions, *Oxford University Press*, 1998.
- [18] Matlab User’s guide, 2006. <http://www.mathworks.com/>.
- [19] CANTERA. Object-Oriented Software for Reacting Flows, 2007. <http://www.cantera.org/>.
- [20] Python Programming Language Official Website, 2007. <http://www.python.org/>.
- [21] Greeneld, P. et al., Numarray User's Manual, Release 1.5. Space Telescope Science Institute, 3700 San Martin Dr, Baltimore, MD 21218, November 2005. <http://stdsdas.stsci.edu/numarray/numarray-1.5.pdf>.
- [22] M. Syamlal, MFIX Documentation. Numerical Technique. Technical Report DOE/MC31346-5824, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Fuel Energy, Morgantown, West Virginia, 1998.
- [23] S. Murgia, Theoretical and experimental study of coal gasification and CO-shift processes for hydrogen-enhanced syngas production, PhD Thesis, University of Cagliari, 2010.