

Ricerca di Sistema elettrico



**Produzione di idrogeno da pirolisi di
biogas/biometano in bagni fusi: modellazione a
supporto dello sviluppo di un sistema sperimentale su
scala di laboratorio (LA1.7)**

Valentina Biagioni, Maria Anna Murmura,
Maria Cristina Annesini, Antonio Brasiello, Stefano Cerbelli



PRODUZIONE DI IDROGENO DA PIROLISI DI BIOGAS/BIOMETANO IN BAGNI FUSI: MODELLAZIONE A SUPPORTO DELLO SVILUPPO DI UN SISTEMA SPERIMENTALE SU SCALA DI LABORATORIO.

Autori: Valentina Biagioni, Maria Anna Murmura, Maria Cristina Annesini, Antonio Brasiello, Stefano Cerbelli,
Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente - Sapienza Università di Roma

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: 1.3 *"Progetto integrato Tecnologie dell'idrogeno"*

Linea di attività: 1.7

Responsabile del Progetto: *Luca TURCHETTI, ENEA*

Responsabile Linea di Attività: *Stefano Cerbelli*

Mese inizio previsto: Gennaio 2022

Mese inizio effettivo: Gennaio 2022

Mese fine previsto: Giugno 2023

Mese fine effettivo: Giugno 2023

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione
"Modellazione di reattori e analisi tecnico-economica per il processo di pirolisi del biogas e biometano in bagni
fusi"

Responsabile scientifico ENEA: Luca Turchetti

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Stefano Cerbelli

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	6
4	PRODOTTI SVILUPPATI	7
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	8
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	9
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	10
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	19
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	20
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	21

1 Risultati attesi

1.1 Modello della singola bolla

Modello per la descrizione del comportamento di una singola bolla di gas che tenga conto della competizione tra reazione in fase omogenea e reazione interfacciale e del trasporto di materia, quantità di moto ed energia all'interno della bolla. Per effetto della variazione del numero di moli associato alla pirolisi che comporta l'espansione della bolla, il modello è sviluppato secondo un approccio a frontiera mobile.

1.2 Modello CFD del flusso bifase nel reattore

Modello CFD della fluidodinamica di un reattore a bolle per l'analisi dell'effetto della modalità di alimentazione del gas su tempo di permanenza medio e superficie di contatto liquido-gas ottenibile.

1.3 Curve conversione-altezza

Determinazione delle curve conversione-altezza del bagno di reazione e stima della potenza termica richiesta per la conduzione della reazione in modalità isoterma.

2 Risultati ottenuti

2.1 Modello della singola bolla

I fenomeni di trasporto e reattivi all'interno della singola bolla sono stati approcciati in modo del tutto generale attraverso le equazioni di bilancio locale di quantità di moto e di energia della miscela gassosa e le equazioni di bilancio di materia del reagente e dei prodotti. Si osserva come i due meccanismi di reazione presupposti, vale a dire la reazione omogenea in fase gassosa e la reazione eterogenea interfacciale, compaiano rispettivamente come termine locale di consumo/produzione e come condizione di interfaccia (condizione al contorno). Sulla base dei risultati di letteratura, entrambi i meccanismi di reazione sono stati modellizzati con cinetiche lineari. Poiché tutte le variabili dipendenti delle suddette equazioni dipendono sia dalla coordinata radiale che dal tempo, il modello consta di tre equazioni alle derivate parziali che hanno carattere non lineare in virtù della dipendenza della densità della miscela dalla composizione. In aggiunta, la formulazione rigorosa del problema ai valori al contorno che definisce la soluzione richiede di considerare un dominio computazionale che varia in funzione del tempo al fine di modellare l'espansione della bolla dovuta all'aumento del numero di moli in fase gassosa per effetto dell'avanzamento della reazione. Il modello è stato risolto utilizzando un software commerciale (Comsol Multiphysics) che utilizza il metodo degli elementi finiti. Al fine di identificare l'entità di gradienti di pressione, temperatura e concentrazione delle specie all'interno della bolla è stata condotta una campagna di simulazioni in differenti condizioni di temperatura e pressione. Da tale campagna sono state individuate regioni nello spazio dei parametri del sistema (dimensione iniziale della bolla, temperatura e pressione del bagno) all'interno delle quali possono essere applicate alcune ipotesi semplificative. In particolare, nelle condizioni tipiche di reazione che si ipotizzano per il processo di pirolisi in mezzi fusi (temperatura compresa tra 600 e 1050 °C, pressione dell'ordine di dieci atmosfere, dimensione massima della bolla dell'ordine del centimetro), l'unico gradiente interno apprezzabile risulta essere quello relativo alla concentrazione del reagente e del prodotto. Sulla base dei risultati sopra descritti e considerata l'estrema onerosità della soluzione del problema completo, è stato sviluppato un approccio semplificato in cui si trascurano gradienti di temperatura e pressione all'interno della bolla. Tale approccio si compendia in un modello di trasporto completamente lineare che è suscettibile di soluzione analitica tramite sviluppo di Fourier. Da questo modello semplificato possono essere derivati due regimi limite, vale a dire un regime controllato dalla cinetica e uno dal trasporto diffusivo. Sulla base di questi regimi limite e stante la sequenza consecutiva del processo di diffusione e reazione interfacciale del metano è stato poi sviluppato un modello a resistenze lineari (LRM, Linear Resistance Model) completamente analitico che fornisce la dipendenza esplicita della conversione del metano in una singola bolla in funzione del tempo di residenza della bolla stessa, della temperatura e pressione del bagno, della costante cinetica della reazione e della dimensione iniziale della bolla. Il confronto tra questo modello ed il modello completo ad interfaccia mobile ha evidenziato che la differenza relativa tra le due previsioni in termini di conversione è inferiore al 5% in un ampio intervallo di condizioni operative ipotizzabili per il processo su scala industriale. Tale discrepanza risulta comunque di gran lunga inferiore all'incertezza sulla determinazione dei parametri di trasporto nel sistema in esame. Il modello a resistenze lineari è stato inoltre validato su dati sperimentali di letteratura disponibili per il sistema Stagno-Nickel, dimostrando un accordo eccellente tra previsione e misure.

2.2 Modello CFD del flusso bifase nel reattore

Al fine di determinare tempo di residenza medio e distribuzione dei tempi di permanenza delle bolle all'interno del reattore, da utilizzarsi per la stima della conversione tramite il modello descritto al punto precedente, è stato sviluppato un modello bifase utilizzando l'approccio turbulent bubbly-flow (si veda l'allegato tecnico per una descrizione completa del modello), considerando un reattore cilindrico alimentato da uno sparger anch'esso a simmetria radiale. Assumendo condizioni stazionarie, i parametri di input di questo modello sono la velocità del gas e la dimensione media delle bolle nelle condizioni di rilascio allo

sparger e la pressione di esercizio del reattore (valutata alla sommità del bagno di reazione). Diverse formulazioni del bagno di reazione, che includono metalli (Sn, Ga) (Upham, 2017) e sali (KBr) fusi (Palmer, 2021) e temperature nell'intervallo compreso tra 600 e 1050 °C, sono state considerate al fine di valutare l'impatto dell'ambiente di reazione sulla fluidodinamica del sistema. Per quel che riguarda le dimensioni, consistentemente con lo scopo principale di questa linea di attività, vale a dire quella di fornire indicazioni utili per la messa a punto di un sistema sperimentale di laboratorio, si è scelto di considerare un reattore di diametro compreso tra 3 e 6 cm, con altezza del bagno di 12 cm. Queste dimensioni sono state fissate di concerto con l'ENEA, tenendo conto delle caratteristiche dei forni commerciali. In relazione a tali differenti condizioni e geometrie, sono stati analizzati i campi spaziali delle variabili euleriane che ne risultano (hold-up locale di gas, velocità del gas, velocità del liquido, coefficiente locale di dispersione turbolenta) nonché il tempo di residenza medio del gas, che costituisce l'informazione primaria per lo sviluppo dell'approccio multiscala. La determinazione della distribuzione dei tempi di residenza delle bolle, dato impossibile da desumere da metodi CFD, ha richiesto invece lo sviluppo di un codice in-house lagrangiano stocastico per la determinazione del moto della singola bolla, soggetta al trasporto convettivo determinato dalla velocità locale del gas e alle fluttuazioni turbolente indotte dal moto della fase liquida, queste ultime quantificate dalla dispersione turbolenta locale e modellizzate nell'approccio di trasporto stocastico attraverso il metodo di Ito (Lasota, 1994). I risultati ottenuti hanno messo in evidenza una forte dipendenza del tempo medio di residenza non solo dalla dimensione delle bolle (dato facilmente prevedibile) ma anche e soprattutto dalla dimensione relativa dello sparger rispetto al reattore. L'analisi dell'hold-up medio di gas in funzione della pressione ha inoltre mostrato una forte dipendenza di questa variabile a parità di dimensione iniziale delle bolle. Si osserva come questo dato influenzi direttamente l'area totale dell'interfaccia, che è uno dei parametri essenziali per la stima dell'efficienza di reazione. Dal punto di vista delle indicazioni pratiche per il set-up del sistema sperimentale, il risultato principale della campagna di simulazioni numeriche è che conviene utilizzare sparger con rapporto relativo di dimensione rispetto al reattore vicino all'unità. Dal punto di vista teorico e dell'interpretazione di dati sperimentali di letteratura invece, l'analisi delle caratteristiche fluidodinamiche osservate a bassi rapporti tra area dello sparger e sezione del reattore, ha evidenziato una inaspettata influenza del moto del liquido sulla velocità media del gas ('effetto camino') che determina una riduzione fino al 200% del tempo di residenza medio stimato dal moto della singola bolla in un mezzo fermo. Posto che, per la natura peculiare del sistema reagente, il dato di velocità media del gas non è sperimentalmente misurabile in modo semplice, l'osservazione precedente suggerisce una re-interpretazione di dati sperimentali pubblicati in letteratura che assumono una relazione diretta tra

Upham, D. C. (2017). Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. *Science*, 917-921.

Palmer, C. T. (2021). Methane pyrolysis in low-cost, alkali-halide molten salts at high temperatures. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(23), 6107-6123.

Lasota, A. (1994). *Chaos, Fractals, and Noise: Stochastic Aspects of Dynamics*. Springer New York.

2.3 Curve conversione-altezza

Nota l'espressione analitica della conversione in funzione del tempo per la singola bolla discussa al punto 2.1, la relazione tra conversione totale ed altezza del bagno può essere derivata combinando questa informazione con la determinazione tramite metodi combinati euleriani-lagrangiani descritti al punto 2.1 della distribuzione dei tempi di residenza delle bolle.

Nell'analisi del reattore su scala di laboratorio, che costituisce lo scopo di questa linea di attività, i risultati ottenuti mostrano che la performance è primariamente influenzata dal tempo di residenza medio e che l'impatto della varianza dei tempi di permanenza può essere almeno in questa fase trascurata.

3 Prodotti attesi

Per questa linea di attività il prodotto atteso è un rapporto tecnico dal titolo “Produzione di idrogeno da pirolisi di biogas/biometano in bagni fusi: modellazione a supporto dello sviluppo di un sistema”, che fornisce dettagli sulle attività svolte e documenta il raggiungimento dei risultati attesi.

4 Prodotti sviluppati

Il rapporto tecnico dal titolo “Definizione del concept e dello schema funzionale di un sistema, a scala di laboratorio, di captazione della CO₂ endogena” previsto dal capitolato tecnico del progetto è presentato come allegato al presente documento.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si sono riscontrati scostamenti rispetto alle attività ed ai risultati previsti.

In merito alla rendicontazione economica, si evidenzia quanto segue:

- Le spese di personale rendicontate sono leggermente superiori (+10%) rispetto a quanto preventivato. La motivazione è principalmente riconducibile allo sviluppo del codice in-house per il calcolo della distribuzione dei tempi di residenza del gas nel reattore, dato indisponibile nelle opzioni di post-processing del software CFD utilizzato
- Alcune difficoltà di tipo amministrativo non hanno consentito di finalizzare le procedure di acquisto del software nei tempi utili per il completamento delle attività; per tale motivo, non sono riportati nel rendiconto costi diversi da quelli di personale. Si precisa che URM1-DICMA ha comunque portato avanti tutte le attività previste utilizzando un software acquisito con risorse proprie, senza alcun impatto sul raggiungimento dei risultati attesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Le attività della LA1.7 sono state articolate al fine di ottenere la dipendenza della conversione totale del metano/biogas dalle variabili operative che definiscono la performance del reattore vale a dire, temperatura e pressione di esercizio, geometria dello sparger, dimensione nominale delle bolle (valutate nelle condizioni di rilascio dallo sparger) caratteristiche fisiche del mezzo fuso. A tal fine è stato adottato un approccio multiscala, dove distribuzione dei tempi di permanenza delle bolle nel sistema bifase ottenuta con metodi CFD viene utilizzata nel modello di conversione-tempo relativa alla singola bolla. Lo step computazionale più critico si è rivelato la predizione della conversione nella singola bolla tenendo conto della variazione di volume. Di contro, la messa a punto del modello CFD bifase a simmetria assiale non ha presentato particolari criticità. Al fine di ridurre il costo computazionale del calcolo della conversione nella bolla in espansione è stato derivato un modello semplificato completamente analitico che presenta scostamenti minori del 5% rispetto al modello completo. Tale modello è stato validato attraverso dati sperimentali di letteratura.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Modellizzazione dei processi all'interno della singola bolla

La modellazione dei processi nella singola bolla si è articolata in tre fasi a livello di complessità decrescente al fine di selezionare l'approccio computazionalmente più conveniente avendo però determinato i margini di errore rispetto a quello più rigoroso. Nello specifico i tre modelli di conversione sono stati così definiti:

- A) Modello completo (di seguito modello "A") che tiene conto dei fenomeni di trasporto di materia, energia e quantità di moto e dell'espansione della bolla. Dal punto di vista teorico/computazionale questo modello si traduce in un sistema di tre equazioni differenziali alle derivate parziali (PDE) definite in un dominio a frontiera mobile. Il dominio a geometria variabile si rende necessario per tener conto dell'espansione del volume della bolla dovuto all'aumento del numero di moli della fase gassosa per effetto della reazione di pirolisi (i dettagli sono riportati nell'allegato tecnico). Il sistema di PDE ha caratteristiche non-lineari in conseguenza della dipendenza di densità, viscosità e coefficienti di diffusione delle specie nella miscela gassosa dalla composizione della medesima. Questa caratteristica determina una elevata complessità dello schema numerico, nonché una onerosa messa a punto della griglia computazionale utilizzata per determinare la soluzione. Si osserva come la derivazione dell'equazione che definisce la velocità dell'interfaccia per effetto dell'espansione del volume costituisca un elemento originale dell'attività svolta rispetto a quanto disponibile in letteratura su sistemi analoghi.
- B) Modello di trasporto e reazione superficiale a volume della bolla e concentrazione molare totale costanti (di seguito modello "B"). L'analisi dei risultati del modello A relativamente a condizioni operative tipiche della reazione di pirolisi in mezzi fusi ($650 < T < 1050$ °C, $P = 10$ atm, densità relativa del mezzo liquido compresa tra 2 e 7) ha evidenziato uno scarso effetto della variazione di volume totale della bolla sulla generazione di gradienti di pressione e temperatura (e quindi di concentrazione totale) all'interno della bolla stessa. Sulla base di tale osservazione è stato sviluppato un modello a volume costante (supposto uguale al volume della bolla al momento del rilascio dallo sparger) basato su una singola equazione PDE dove il fenomeno prevalente che determina la velocità efficace di reazione è la diffusione del metano all'interno della bolla:

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{\mathcal{D}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_m}{\partial r} \right) \quad (1)$$

La suddetta equazione è soggetta alla condizione al contorno

$$-\mathcal{D} \frac{\partial c_m}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = k_{surf} (c_m - c_m^{eq})_{r=R_0} \quad (2)$$

dove c_m è la concentrazione di metano e c_m^{eq} è il suo valore di equilibrio valutato all'interfaccia liquido-gas. Per una miscela binaria composta da metano e idrogeno, quest'ultima può essere desunta dalla pressione totale e dalla temperatura di interfaccia imponendo la validità del modello di miscela gassosa ideale secondo la relazione

$$c_m^{eq}(P, T) = \left(1 + \frac{f}{2} - \sqrt{f + \left(\frac{f}{2}\right)^2}\right) \frac{P}{RT}, \quad f = K \frac{P_{ref}}{P} \quad (3)$$

Dove K è la costante di equilibrio della reazione alla temperatura dell'interfaccia e $P_{ref} = 1$ atm. Poiché nelle ipotesi poste alla base del modello temperatura e pressione di interfaccia non cambiano durante la reazione di pirolisi, la concentrazione di equilibrio risulta costante nel tempo. Questo rende l'intero problema ai valori al contorno lineare e suscettibile di una soluzione analitica per serie (si veda l'allegato tecnico per i dettagli). Gli autovalori $-\mu_1^2, -\mu_2^2, \dots, -\mu_n^2, \dots$ relativi al suddetto problema definiscono l'andamento della conversione nel tempo, che risulta essere una combinazione lineare di infiniti termini esponenziali. Agli effetti pratici, il termine dominante di tale combinazione è dato dal termine relativo al primo autovalore $-\mu_1^2$, che permette di definire un'espressione approssimata della conversione attraverso la relazione

$$\frac{X(t/\tau)}{X_{eq}} = 1 - \exp(-\mu_1^2 t/\tau) \quad (4)$$

In questa espressione X, X_{eq} e τ sono definite rispettivamente come

$$X(t/\tau) = \frac{n_{CH_4}(0) - n_{CH_4}(t/\tau)}{n_{CH_4}(0)} = \frac{\int_0^R (c_m(r,0) - c_m(r,t/\tau)) 4\pi r^2 dr}{\int_0^R c_m(r,0) 4\pi r^2 dr} \quad (5)$$

$$X_{eq} = \frac{\int_0^R (c_m(r,0) - c_m^{eq}) 4\pi r^2 dr}{\int_0^R c_m(r,0) 4\pi r^2 dr} \quad \tau = \frac{R^2}{D} \quad (6)$$

L'autovalore $-\mu_1^2$ che compare nell'eq. (4) è determinato dalla più piccola radice dell'equazione

$$\mu \tan^{-1}(\mu) + Da - 1 = 0; \quad Da = \frac{k_{surf} R}{D} \quad (7)$$

dove il numero di Damkholer, Da , definisce il rapporto tra il tempo caratteristico di trasporto per diffusione all'interno della bolla ed il tempo caratteristico della reazione superficiale di pirolisi. La Figura 1 di seguito riportata mostra il confronto tra la conversione calcolata secondo il modello **A** (simboli) e il modello **B** (curve continue) a due diversi valori del parametro Da . Come si può osservare, il modello **B** cattura quantitativamente l'andamento della conversione predetto con il modello completo. La piccola discrepanza osservata (che va nella direzione di una leggera *overprediction* della conversione) è facilmente spiegata dal fatto che la dimensione della bolla in questo modello viene supposta costante e pari alla dimensione al distacco dallo sparger, laddove nel modello **A** la crescita di dimensioni della bolla (che è integrata nel modello) determina un aumento della lunghezza caratteristica di trasporto con conseguente rallentamento della reazione. In ogni caso, la differenza tra i due approcci è minima ed il dato rappresentato può essere considerato come base quantitativa di validazione del modello **B**. Ancorché completamente analitico, il modello **B** non fornisce tuttavia una dipendenza esplicita della conversione dalle variabili operative del processo in quanto la dipendenza delle curve rappresentate in Fig.1 dalla pressione, temperatura e dimensione della bolla

è implicitamente contenuta nella dipendenza del primo autovalore $-\mu_1^2$ dal parametro Da ottenuta risolvendo l'Eq. (7), che è di natura trascendente.

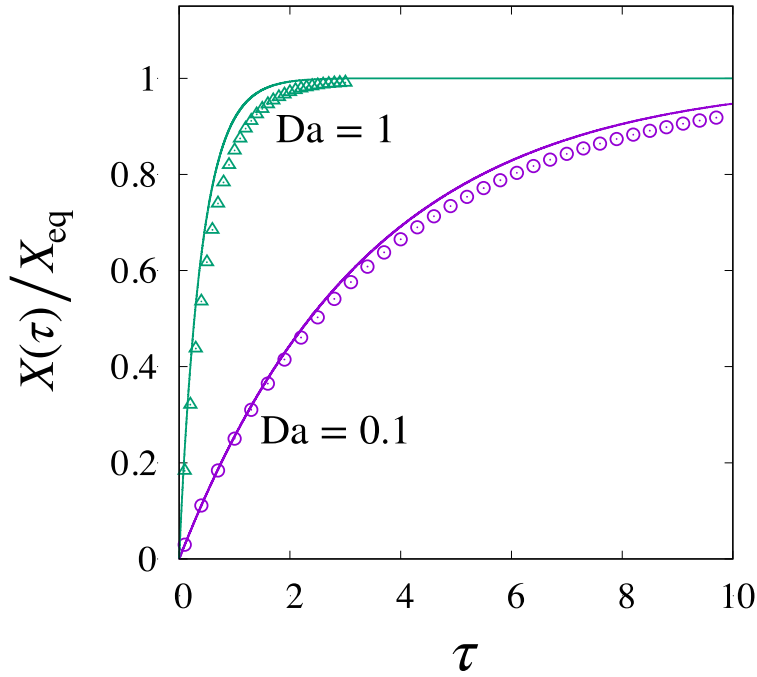


Figura 1 - Confronto tra l'andamento della conversione della reazione di pirolisi nei modelli A e B a diversi valori del numero di Damkholer.

- C) Allo scopo di poter disporre di una previsione completamente esplicita della curva di conversione dalle variabili operative di processo, un modello ulteriormente semplificato è stato costruito sulla base dei due comportamenti limite del modello B per $Da \rightarrow 0$ e $Da \rightarrow \infty$, cioè dire, rispettivamente, quando il tempo caratteristico di reazione è grande rispetto al tempo caratteristico di diffusione (controllo cinetico) e, viceversa, quando la reazione è molto veloce rispetto al trasporto diffusivo del reagente verso l'interfaccia. Nel primo caso la concentrazione del metano è in ogni istante spazialmente omogenea. Nel caso di reazione infinitamente veloce invece, la concentrazione del reagente all'interfaccia tende a zero e la velocità efficace di reazione è determinata dal flusso diffusivo sulla superficie di reazione relativo a questa condizione di concentrazione nulla. Ciascuno dei due casi determina un valore limite, rispettivamente μ_0^2 , e μ_∞^2 , dell'autovalore μ_1^2 , vale a dire

$$\frac{\mu_0^2}{\tau} = \frac{3k_{surf}(T)}{R}; \quad \frac{\mu_\infty^2}{\tau} = \frac{\pi^2 \mathcal{D}(T,P)}{R^2} \quad (8)$$

Il modello semplificato C è costruito sulla base dell'osservazione che l'autovalore μ_1 rappresenta l'inverso del tempo caratteristico della reazione efficace e che, poiché la migrazione per diffusione del metano verso l'interfaccia e la reazione superficiale sono processi in serie, il tempo caratteristico del processo combinato è in prima approssimazione dato dalla somma dei due tempi caratteristici nelle condizioni limite, cioè

$$t_{srm} = \frac{\tau}{\mu_0^2} + \frac{\tau}{\mu_\infty^2} = \frac{R}{3k_{surf}(T)} + \frac{R^2}{\pi^2 \mathcal{D}(T,P)} \quad (9)$$

dove il pedice "srm" sta per "series resistance model". In questo caso la curva conversione-tempo è data in termini dimensionali dall'espressione

$$\frac{X(t)}{X_{eq}(T,P)} = 1 - \exp(-t/t_{srm}) \quad (10)$$

La Fig. 2 (pannello di sinistra) mostra il confronto tra il tempo caratteristico stimato dal modello delle resistenze in serie (linea continua rossa) ed il tempo efficace di reazione che è inversamente proporzionale all'autovalore μ_1 (linea continua nera). Le linee tratteggiate mostrano la dipendenza dei tempi caratteristici nei casi limite di reazione controllata da cinetica e reazione controllata da trasporto diffusivo a $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $P=10\text{ atm}$. Il pannello di destra della stessa figura mostra, nelle stesse condizioni, il rapporto tra il tempo caratteristico stimato dal modello delle resistenze in serie e il tempo caratteristico efficace derivante dal modello **B**. Come si può osservare, lo scostamento massimo è del 10 %. Vale la pena di osservare che la misura sperimentale dei parametri cinetici e di trasporto è caratterizzata da errori relativi di gran lunga superiori.

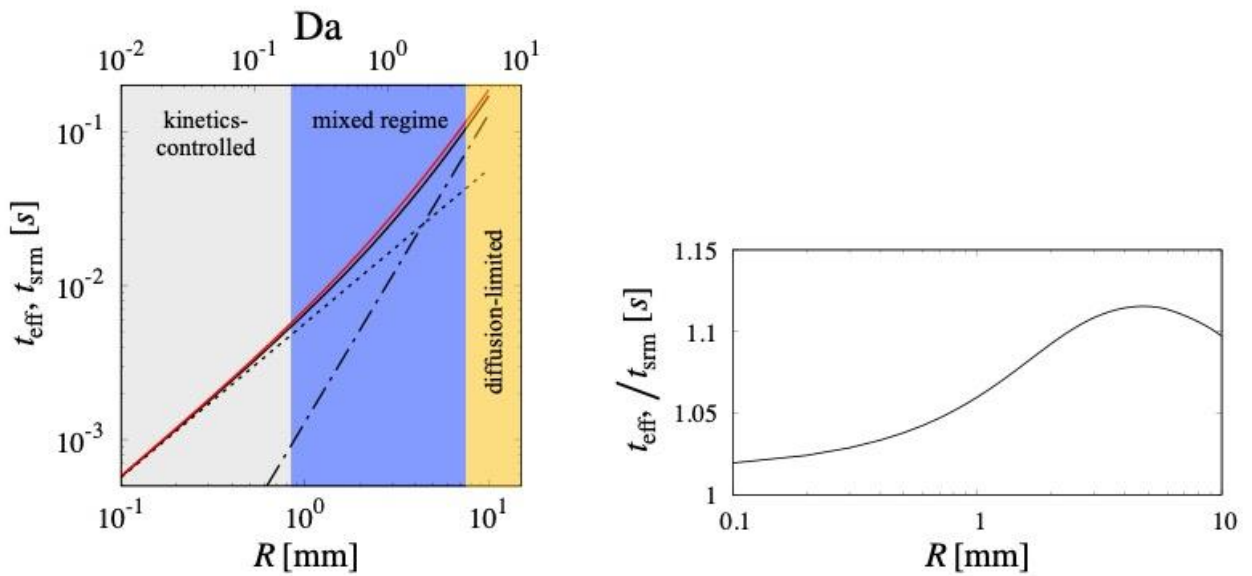


Figura 2- Pannello di sinistra: confronto tra il tempo caratteristico di conversione derivante dal modello B con il tempo caratteristico stimato dal modello di resistenze in serie (modello C). Pannello di destra: rapporto tra i due tempi caratteristici al variare della dimensione iniziale della bolla. Il sistema considerato è una lega fusa di 27%Ni-Bi.

Una volta stabilito il margine di errore tra il modello a resistenze lineari ed il modello **A**, l'approccio analitico è stato validato mediante confronto con dati di letteratura relativi ad una campagna sperimentale condotta in una lega fusa di metalli (27%Ni-Bi) considerando diverse altezze del bagno.

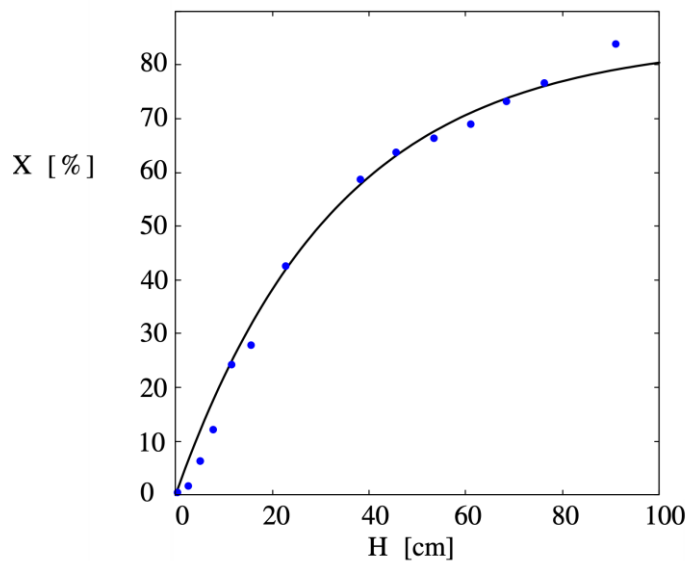


Figura 3- Interpretazione di dati sperimentali di conversione del metano in una lega al 27%Ni-Bi a 1000 °C e P=1 atm con il modello a resistenze lineari (si veda il testo principale per i dettagli).

La Fig. 3 mostra il risultato di tale confronto. Specificamente, nell'interpretazione dell'esperimento tramite il modello a resistenze lineari si è assunto il valore della costante cinetica proposto dagli autori e si è stimato il raggio della bolla dalle Eq. (9) e (10) stimando il tempo di residenza dalla velocità terminale della bolla nel metallo fuso per un'altezza del letto di 40 cm. Una volta ottenuta la dimensione della bolla da questo dato singolo, mantenendo fisso questo parametro sono state predette le conversioni relative alle altre altezze del bagno fuso disponibili. Come si può osservare dal confronto, il modello predice quantitativamente il set di dati in tutto l'intervallo di altezze considerate dagli autori. Da quanto mostrato sopra, il modello a resistenze lineari può essere considerato il miglior compromesso tra semplicità d'uso ed accuratezza. Nei paragrafi successivi, questo modello verrà utilizzato in combinazione con la distribuzione di tempi di permanenza derivante dalla risoluzione numerica CFD del modello completo di flusso bifase descritto al punto successivo al fine di determinare la conversione media di una popolazione di bolle soggetta a reazione di pirolisi e al trasporto turbolento nel mezzo fuso.

7.2 Analisi fluidodinamica del flusso bifase

Al fine di determinare l'impatto della fluidodinamica sulla conversione del metano nel reattore a bolle è stato implementato il modello bifase "bubbly flow" turbolento, utilizzando un solutore commerciale agli elementi finiti. La geometria cilindrica del reattore e il posizionamento coassiale dello sparger rendono possibile una rappresentazione assialsimmetrica del problema con notevole risparmio di costo computazionale. Il modello assume condizioni stazionarie per tutti i campi delle variabili dipendenti.

Le variabili dipendenti del modello sono la frazione volumetrica (hold-up locale) del gas ϕ , l'energia cinetica turbolenta k , la velocità di dissipazione turbolenta ε , la densità del numero di bolle (bubble number density) N e la pressione locale P . Il modello assume condizioni isoterme. Una descrizione dettagliata del sistema costituito dalle equazioni di bilancio locale è riportata nell'allegato tecnico.

Un'analisi dell'errore relativo della soluzione in funzione della dimensione caratteristica degli elementi (tetraedrici) della griglia non strutturata ha suggerito di utilizzare una mesh con numero, N_{DOF} , di gradi di libertà di ordine 10^6 . Si osserva che la scelta del modello turbolento-stazionario è stata effettuata a valle di una campagna preliminare di simulazioni condotte utilizzando il modello bubbly flow laminare, dalla quale è risultato che la transizione laminare/turbolento avviene a valori di portata talmente bassi da rendere la soluzione laminare di scarsa rilevanza pratica. Come materiali rappresentativi di reattori a bolle operanti in

sali fusi e metalli liquidi sono stati considerati il KBr ed il Gallio rispettivamente, per i quali sono disponibili dati sperimentali di letteratura.

A titolo esemplificativo, nella discussione che segue sono presentati solo i risultati per il sale fuso.

Per quanto discusso nella sezione 5 di questo report, l'informazione primaria determinata dal modello bifase è il tempo di residenza medio del gas nel mezzo fuso, di seguito indicato con $\langle t_g \rangle$. Questo può essere immediatamente desunto dalla media $\langle v_g^z \rangle_{\rho_g^{\text{eff}}}$ della componente verticale della velocità del gas pesata per la densità efficace locale del gas, $\rho_g^{\text{eff}} = \rho_g \phi$, che risulta quindi definita dalla

$$\langle v_g^z \rangle_{\rho_g^{\text{eff}}} = \frac{\int_V v_g^z \phi \rho_g dV}{\int_V \phi \rho_g dV} = \langle v_g^z \rangle_{\phi} = \frac{\int_V v_g^z \phi dV}{\int_V \phi dV} \quad (11)$$

Nella relazione precedente, l'identificazione tra $\langle v_g^z \rangle_{\rho_g^{\text{eff}}}$ e $\langle v_g^z \rangle_{\phi}$ è determinata dall'assunzione che temperatura e pressione interna delle bolle siano costanti nel moto di risalita in virtù delle ridotte dimensioni del reattore di laboratorio. Nel seguito si farà esclusivamente riferimento alla velocità media pesata per l'hold-up locale di gas $\langle v_g^z \rangle_{\phi}$. Nota la velocità media del gas e l'altezza del letto H , il tempo medio $\langle t_g \rangle$ è determinato dalla relazione $\langle t_g \rangle = H / \langle v_g^z \rangle_{\phi}$. La Fig. 4 mostra i tempi medi di residenza per una dimensione iniziale delle bolle di $100 \mu\text{m}$ per sparger coassiali di diverse dimensioni relative nel caso di due reattori da laboratorio di diametro di 3 (Fig. 4-(a)) e 6 cm (Fig. 4 (b)). Il mezzo fuso è in questo caso il KBr che si suppone mantenuto ad una temperatura di 1300K. In considerazione del fatto che il processo industriale opera sotto pressione, la pressione di esercizio (alla sommità del bagno fuso) è stata fissata a 10 atm. Per ogni fissata dimensione dello sparger, Le portate di metano alimentate variano secondo l'ordine "A" =10; "B=20"; "C"=50; "D"=100 Nml/min. L'altezza del bagno fuso è in tutti i casi fissata al valore $H = 12 \text{ cm}$. Dall'analisi dei dati rappresentati nella figura si possono trarre alcune conclusioni generali: -(i) A fissate dimensioni del reattore e dello sparger e nell'intervallo di portate considerate, il tempo medio di residenza è essenzialmente indipendente dalla portata alimentata; -(ii) per un reattore di dimensioni fissate, $\langle t_g \rangle$ aumenta all'aumentare delle dimensioni dello sparger; -(iii) a dimensioni relative tra sparger e reattore fissate il tempo di residenza diminuisce all'aumentare del diametro del reattore. Tutte queste osservazioni sono consistenti con un'ipotesi di regime di flusso bifase definito omogeneo, dove l'incremento di portata alimentata non varia la velocità del gas ma determina soltanto l'aumento della sua frazione volumetrica. Dal punto di vista delle bolle individuali, questo significa che l'aumento della portata non ha un impatto significativo sulla dimensione delle bolle al distacco ma si traduce solo nell'aumento della frequenza di distacco, che aumenta dunque linearmente con la portata.

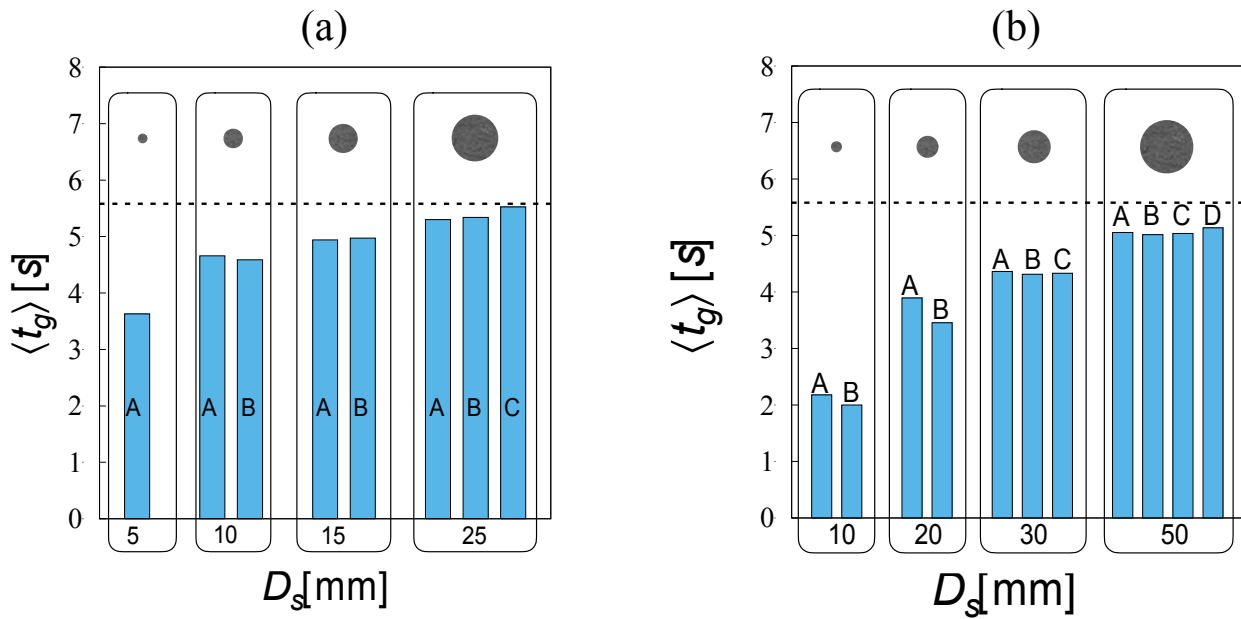


Figura 4- Tempo di residenza medio del gas per un'altezza del bagno di 12 cm per un reattore cilindrico di diametro pari a 3 (a) e 6 cm (b). L'ascissa D_s rappresenta il diametro dello sparger (supposto coassiale); le portate analizzate sono: A=10, B=20, C=50, D=100 Ncm³/min.

A conferma di questa interpretazione, la Fig. 5 riporta i valori dell'hold-up medio di gas relativi ai casi mostrati nella Fig. 4, dove si può osservare che in tutte le possibili combinazioni di diametro del reattore e diametro dello sparger i valori di $\langle \phi \rangle$ sono in rapporto tra loro come le portate che li determinano.

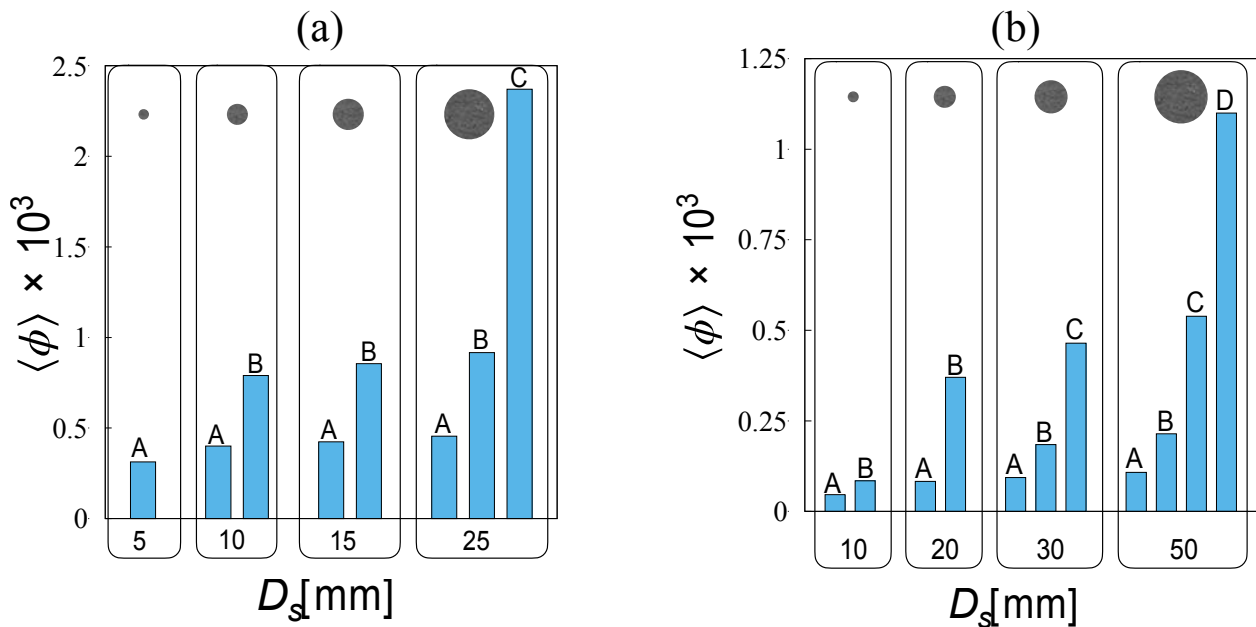


Figura 5- Frazione volumetrica media del gas corrispondente ai casi rappresentati in Fig. 4.

L'aspetto più importante da un punto di vista pratico è la forte dipendenza del tempo di residenza del gas dal rapporto tra la dimensione dello sparger ed il diametro del reattore. Si può osservare (Fig. 4) come in tutti i casi, l'effetto dello stabilirsi di un campo di moto del liquido diminuisca il valore effettivo di $\langle \phi \rangle$ rispetto alla stima della singola bolla che risale alla velocità terminale in un mezzo fuso complessivamente statico (linee tratteggiate nei due riquadri). In alcuni casi questo effetto è molto rilevante. Ad esempio nel caso di uno sparger da 10 mm di diametro un reattore di diametro pari a 60 mm, il tempo di residenza calcolato dalla

velocità terminale risulta sovrastimato di un fattore pari a circa 2.5 rispetto a quello predetto dall' modello bubbly flow. Quando la dimensione dello sparger si avvicina al diametro del reattore questo effetto è molto meno marcato. Stante il fatto che il modello bubbly flow non prevede fenomeni di coalescenza e break-up delle bolle di gas, il discostamento del tempo di residenza effettivo da quello predetto dalla velocità terminale deve necessariamente risultare dal trasferimento di quantità di moto dal gas al liquido che innesca il moto di quest'ultimo. L'esistenza di un campo di velocità del liquido, a sua volta, determina il trascinamento delle bolle di gas che si muovono ad una velocità assoluta superiore a quella relativa ad una singola bolla che risale in un liquido fermo. A conferma di questa ipotesi, la Fig. 6 mostra il campo di velocità del liquido indotto dalla presenza del gas per un reattore di diametro di 6cm per bolle di diametro pari a $100\ \mu\text{m}$ al rilascio dallo sparger. Il mezzo fuso è anche in questo caso KBr a 1300 K e 10 atm. I valori di velocità del liquido, v_l sono stati riscalati rispetto alla velocità terminale della bolla.

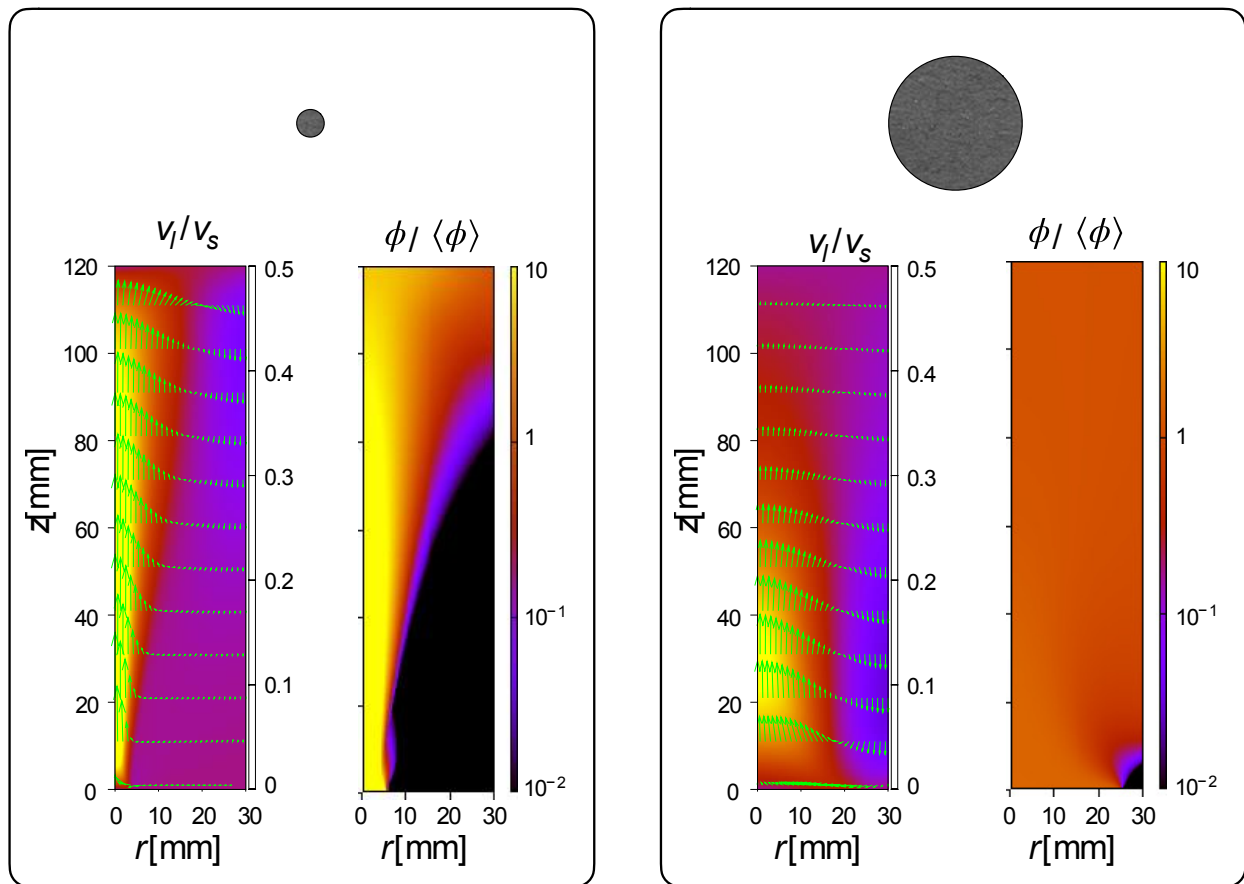


Figura 6- Campo di moto della fase liquida e frazione volumetrica locale del gas. I dati rappresentati sono riscalati rispetto alla velocità terminale della bolla e all'hold-up medio del gas.

Nella stessa figura è rappresentato l'hold-up locale di gas ricalato rispetto la suo valore medio al fine di determinare le disomogeneità nella distribuzione del gas all'interno del volume di reazione. Per quello che attiene al moto del liquido, in entrambi i casi si osserva lo stesso pattern di moto, vale a dire il liquido sale nella zona centrale del reattore e ridiscende lungo le pareti dello stesso. L'intensità dei profili di velocità è tuttavia diversa nei due casi di sparger piccolo e grande. Nel primo caso, si osserva una colonna di liquido ascendente molto localizzata intorno all'asse di simmetria. Gli alti valori di velocità del liquido si estendono in altezza quasi fino all'interfaccia liquido gas alla sommità del bagno fuso. Nel secondo caso (riquadro di destra) il moto del liquido diventa sempre meno intenso a partire da circa metà dell'altezza del bagno. I riquadri rappresentati a fianco dei profili di velocità riportano la distribuzione spaziale dell'hold-up locale di gas. Come si può osservare le diverse geometrie di sparger danno luogo a due distribuzioni affatto diverse.

Nel caso dello sparger piccolo, il gas è concentrato quasi esclusivamente in una colonna di diametro paragonabile a quello dello sparger (si noti che la distribuzione della scala di colori è logaritmica). L'insieme dei due fenomeni chiarisce la differenza tra i valori predetti di velocità (e quindi di tempo di residenza medio) predetti dalla velocità terminale della singola bolla e quelli determinati tenendo conto della fluidodinamica del sistema bifase. Infatti, partendo dal risultato che in entrambi i casi la velocità relativa tra liquido e gas è sostanzialmente omogenea in tutto il reattore e pari alla velocità terminale della singola bolla, la velocità assoluta del gas è data dalla somma della velocità terminale e la velocità di trascinamento determinata dal moto della fase liquida. Nel caso dello sparger piccolo il gas è tutto concentrato nella zona ascendente del liquido e quindi le due velocità si compongono sinergicamente. Nel caso dello sparger grande, il gas è distribuito in maniera praticamente uniforme in tutto il volume, e quindi l'aumento di velocità del gas nel core centrale del reattore è compensato dalla diminuzione della medesima nelle zone discendenti del campo di moto del liquido.

7.3 Conversione media

Come descritto nella sezione 5, dall'espressione della conversione relativa alla singola bolla e dal tempo medio di residenza derivato simulazioni CFD condotte su reattori di geometria fissa in cui viene variata l'altezza del letto si può determinare la relazione tra conversione ed altezza del letto a fissate caratteristiche geometriche del reattore e dello sparger. La Fig. 7 riporta la conversione del metano nel reattore da 6cm in un bagno di KBr a 1030 °C e pressione pari a 10 atm, le curve (a) e (b) si riferiscono a una costante cinetica pari a $k = 5e - 5 \text{ m/s}$ mentre le curve (c) e (d) si riferiscono a $k = 1e - 5 \text{ m/s}$. (Curve (a) e (b)). Le curve continue (senza simboli) rappresentano la conversione predetta con $\langle t_g \rangle$ calcolato dalla velocità terminale mentre quelle con simboli rappresentano la conversione predetta dal tempo di residenza effettivo determinato dalla fluidodinamica del reattore. Le costanti cinetiche della reazione sono state desunte da letteratura (Palmer, 2021). Come si vede, in entrambi i casi l'errore relativo può raggiungere anche il 100%.

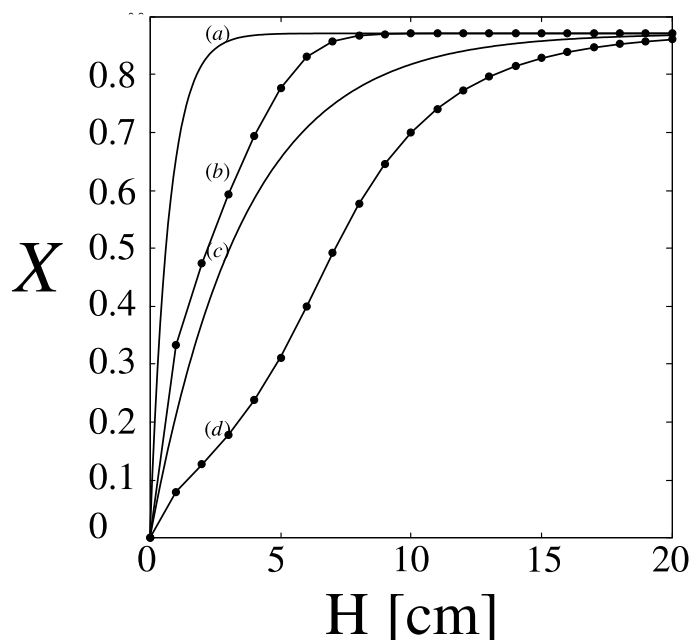


Figura 7- Predizione della performance del reattore in funzione dell'altezza del letto utilizzando il modello descritto nella sezione 6.1 ed utilizzando il tempo di residenza del gas calcolato con metodi CFD (curve con simboli) o stimato dalla velocità terminale della bolla ascendente in un liquido fermo. Le costanti cinetiche superficiali analizzate sono: $k = 5e - 5 \text{ m/s}$ (curve (a) e (b)) e $k = 1e - 5 \text{ m/s}$ (curve (c) e (d)).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata richiesta per lo svolgimento delle attività sopra descritte.

9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche risultanti dall'attività svolta:

Sperelli, F., Biagioni, V., Gabriele, A., Murmura, M. A., & Cerbelli, S. (2024). Analytic prediction of the effective reaction rate for methane cracking in molten catalysts: Transition from kinetics-dominated to diffusion-limited regimes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 53, 554-561.

10 Eventi di disseminazione

Partecipazione da remoto al secondo Workshop di progetto 1.3 “Progetto Integrato Tecnologie dell’idrogeno”
Milano 13-14 Dicembre 2023.