



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, caratterizzazione e prova di catalizzatori di tipo strutturato per la produzione di SNG

L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti, P. Deiana, C. Bassano



SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROVA DI CATALIZZATORI DI TIPO STRUTTURATO PER LA PRODUZIONE DI SNG

L. Falbo, C.G. Visconti, L. Lietti, P. Forzatti (Politecnico di Milano),
P. Deiana, C. Bassano (ENEA)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Produzione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: B.2 "Cattura e sequestro della CO₂ prodotta dall'utilizzo di combustibili fossili", Parte B

Obiettivo: Studi e sperimentazioni relative alla produzione di SNG da CO e CO₂

Responsabile del Progetto: Dr.ssa F. Rita Picchia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano sul contratto: " Sintesi, caratterizzazione e prova di catalizzatori di tipo strutturato per la produzione di SNG" nell'ambito dell'Accordo di Programma MSE ENEA PAR 2015

Responsabile tecnico ENEA: Ing. Claudia Bassano

Responsabili tecnici Politecnico di Milano: Prof. Luca Lietti, Ing. Carlo Visconti

Indice

SOMMARIO.....	5
INTRODUZIONE.....	6
1 ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI CARATTERIZZAZIONE E TESTING DI UN CATALIZZATORE COMMERCIALE PER LA METANAZIONE DI CORRENTI CONTENENTI ELEVATE CONCENTRAZIONI DI CO_x.	7
1.1 INTRODUZIONE	7
1.2 CARATTERIZZAZIONE	7
1.2.1 <i>Microscopio elettronico</i>	7
1.2.2 <i>Analisi SEM/EDS</i>	8
1.2.3 <i>Analisi BET</i>	9
1.2.4 <i>Analisi XRD</i>	10
1.3 SET-UP PER I TEST DI ATTIVITÀ CATALITICA	11
1.3.1 <i>Zona di alimentazione</i>	11
1.3.2 <i>Zona di alimentazione liquida</i>	14
1.3.3 <i>Zona di reazione</i>	14
1.3.4 <i>Zona di raccolta dei prodotti condensabili</i>	15
1.3.5 <i>Zona di Analisi on-line dei prodotti</i>	16
1.3.5.1 <i>Colonna a setacci molecolari CP-Molsieve 5A PT</i>	20
1.3.5.2 <i>Colonna PoraPLOT Q PT</i>	20
1.3.6 <i>Procedure sperimentali per la gestione dell'impianto</i>	20
1.3.6.1 <i>Caricamento reattore</i>	20
1.3.6.2 <i>Attivazione del catalizzatore</i>	22
1.3.6.3 <i>Start-up dell'impianto</i>	22
1.3.6.4 <i>Analisi dei prodotti di reazione</i>	22
1.3.6.5 <i>Shut-down dell'impianto</i>	25
1.4 REATTIVITÀ DEL SISTEMA CATALITICO.....	25
1.4.1 <i>Transitorio del sistema catalitico</i>	26
1.4.2 <i>Effetto della temperatura</i>	27
1.4.3 <i>Effetto della GHSV</i>	28
1.4.4 <i>Effetto del rapporto H₂/CO₂ in alimentazione</i>	29
1.4.5 <i>Effetto della diluizione in alimentazione</i>	29
2 TASK A: ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI TESTING IN REGIME CHIMICO DI UN CATALIZZATORE COMMERCIALE A BASE DI RUTENIO PER LA METANAZIONE DI CORRENTI CONTENENTI MISCELE DI CO, CO₂ E H₂.	31
2.1 INTRODUZIONE	31
2.2 TEST CATALITICI IN PRESENZA DI CO	31
2.3 VARIAZIONE DEL RAPPORTO CO/CO ₂ IN ALIMENTAZIONE.....	32
2.4 VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA DURANTE LA CO-ALIMENTAZIONE DI H ₂ , CO E CO ₂	34
3 TASK B: ATTIVITÀ SPERIMENTALE DI TESTING IN REGIME CHIMICO DI UN CATALIZZATORE COMMERCIALE A BASE DI RUTENIO PER LA METANAZIONE DI CORRENTI CONTENENTI MISCELE DI CO, CO₂ E H₂, IN PRESENZA DI H₂O IN ALIMENTAZIONE	37
3.1 INTRODUZIONE	37
3.2 TEST CATALITICI IN PRESENZA DI ACQUA	37
4 TASK C: SVILUPPO DI UN MODELLO CINETICO	40
4.1 INTRODUZIONE	40
4.2 EQUAZIONI CINETICHE PER LA REAZIONE DI SABATIER.....	40
4.3 MODELLO DEL REATTORE	41
4.4 VERIFICA ASSENZA LIMITAZIONI DIFFUSIVE ESTERNE	46

4.5	REGRESSIONE DEI DATI SPERIMENTALI.....	47
4.6	STUDIO CINETICO	52
4.6.1	PL-1	52
4.6.2	PL-2	54
	CONCLUSIONI	57
	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	58
	PRESENTATION OF LABORATORY OF CATALYSIS AND CATALYTIC PROCESSES (LCCP)	61

Sommario

Le attività svolte durante il periodo Ottobre 2015 – Settembre 2016 possono essere suddivise in tre differenti tasks, di seguito denominati A-C.

Nel Task A un catalizzatore commerciale a base di rutenio fornito da ENEA al Politecnico nel corso della precedente annualità, è stato macinato e testato per la reazione di Sabatier. Il sistema è risultato stabile e attivo nel range di temperatura compreso tra i 250°C e i 410°C con conversioni di CO₂ comprese fra 18-87% e selettività a metano prossime al 99%. La configurazione reattoristica è stata ottimizzata consentendo di lavorare in condizioni isoterme in prossimità del letto catalitico, in condizioni isobare e con fluidodinamica di letto a pistone (PFR). Inoltre è stato verificato, tramite leggi empiriche e prove sperimentali, di lavorare in condizioni di regime chimico. L'attività sperimentale di testing è stata finalizzata allo studio del comportamento del sistema catalitico in presenza di correnti contenenti miscele di CO, CO₂ e H₂, ovvero di miscele rappresentative della composizione del gas derivante dalla gassificazione del carbone.

Nel Task B lo stesso sistema catalitico testato nel Task A è stato utilizzato per lo studio del comportamento in presenza di H₂O in alimentazione, al fine di valutare eventuali effetti disattivanti e/o cinetici a carico dell'acqua.

Nel Task C i dati catalitici raccolti nelle precedenti Task A e B sono stati impiegati per sviluppare due modelli cinetici di tipo empirico, in grado di descrivere la velocità di scomparsa dei reagenti ovvero la velocità di formazione dei prodotti in modo da avere strumenti per modellare le performances di reattori intensificati per la produzione di SNG da carbone.

Introduzione

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il gruppo di ricerca denominato "Laboratorio di Catalisi e Processi Catalitici" (LCCP) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano, riguardano lo studio cinetico e di reattività di catalizzatori innovativi a base di rutenio per la produzione di Synthetic Natural Gas (SNG) da carbone in reattori intensificati.

Tale attività nasce in continuità rispetto all'attività svolta dal gruppo LCCP a partire dall'anno 2014 e si propone di completare lo studio delle performances di catalizzatori idonei allo sviluppo di una tecnologia reattoristica intensificata per la produzione di SNG da gas di sintesi (ovvero la miscela di CO e H₂) ottenuto via gassificazione del carbone. Le suddette attività hanno portato ad identificare i catalizzatori di rutenio come i più adatti per l'impiego in reattori intensificati per la produzione di SNG, almeno in presenza di correnti di CO₂ e H₂ in alimentazione. L'elevata attività intrinseca di tali catalizzatori consente infatti di esercire il reattore a temperature inferiori a 400°C, condizioni nelle quali l'equilibrio termodinamico del processo è fortemente spostato verso i prodotti e consente una conversione massiva della CO₂ alimentata. Inoltre, in tali condizioni, i catalizzatori a base di rutenio sono estremamente selettivi al prodotto desiderato (selettività a metano superiore al 99%). Queste due caratteristiche rendono di fatto possibile lo sviluppo di reattori intensificati che operino secondo lo schema "once-through", altresì detto "single-pass".

In accordo con quanto precedentemente introdotto, le attività svolte sono state le seguenti:

a) *Attività sperimentale di testing in regime chimico di un catalizzatore commerciale a base di Rutenio per la metanazione di correnti contenenti miscele di CO, CO₂ e H₂.*

Al fine di testarne le performances catalitiche in regime chimico in presenza di miscela CO/CO₂/H₂, un catalizzatore commerciale fornito da ENEA al Politecnico di Milano è stato testato mediante due tipologie di attività: (i) a rapporto H/C, temperatura, pressione e velocità spaziale assegnate e costanti, a diversi rapporti CO/CO_x; (ii) a rapporti H/C e CO/CO_x assegnati e costanti, facendo variare temperatura e velocità spaziale almeno 2 livelli per ogni variabile di processo.

b) *Attività sperimentale di testing in regime chimico di un catalizzatore commerciale a base di Rutenio per la metanazione di correnti contenenti miscele di CO, CO₂ e H₂, in presenza di H₂O in alimentazione*

Al fine di valutare eventuali effetti cinetici legati alla presenza di acqua nel reattore, il medesimo catalizzatore testato al precedente punto (a) è stato testato in presenza di miscela CO/CO₂/H₂/H₂O a differenti pressioni parziali di H₂O in alimentazione.

c) *Sviluppo di un modello cinetico*

I dati catalitici raccolti ai precedenti punti A e B sono stati impiegati per lo sviluppo di due modelli cinetici che si basano su espressioni cinetiche di tipo empirico. La regressione dei dati sperimentali mediante l'ausilio di un opportuno codice di calcolo scritto in linguaggio Fortran® ha consentito la stima dei parametri cinetici. I modelli ottenuti descrivono molto accuratamente tutti i dati raccolti.

1 Attività sperimentale di caratterizzazione e testing di un catalizzatore commerciale per la metanazione di correnti contenenti elevate concentrazioni di CO_x.

1.1 Introduzione

Un catalizzatore commerciale a base di rutenio è stato caratterizzato e in seguito testato nella reazione di metanazione, utilizzando condizioni operative di interesse per la tecnologia Power-to-gas, cioè utilizzando correnti contenenti elevate concentrazioni di CO_x. Nel primo paragrafo di questo capitolo vengono riportati i risultati della caratterizzazione del catalizzatore fornitoci da ENEA. In seguito viene fatta una panoramica sul set-up dell'impianto "SNG Low Pressure" utilizzato per le attività catalitica e sulle procedure operative per una buona gestione dell'impianto.

Infine viene riportato un test di riferimento del catalizzatore utilizzando le seguenti condizioni operative: T=250-410°C, P=0 barg, GHSV = 3750 – 10000 Ncm³/h/g_{cat}, H₂/CO₂= 1 – 5 mol/mol, diluizione = 0-50 %.

1.2 Caratterizzazione

Il materiale commerciale a base di rutenio utilizzato per gli studi di attività catalitica è stato fornito da ENEA al Politecnico di Milano nella scorsa annualità. Il materiale catalitico (206199 ALDRICH – Ruthenium on alumina, CAS = 1344-28-1), da specifica del produttore, contiene un quantitativo di rutenio pari allo 0.5 wt.% e si presenta nella forma di pellet cilindrici di colore grigio fumo e con un diametro della sezione pari a 3.2 mm. Il sistema è stato caratterizzato mediante analisi morfologica (area superficiale), diffrazione a raggi X, analisi al microscopio elettronico ed analisi SEM/EDS.

1.2.1 Microscopio elettronico

Osservando la sezione trasversale (Figura 1.1) si nota visibilmente che l'interno del pellet è di colore bianco. Il diametro della sezione misura 3.2 mm, mentre lo spessore dello strato esterno è di 190-230 μm. Questa è una tipica configurazione egg-shell: la parte interna è costituita dal solo supporto, allumina come dichiarato dal produttore, mentre lo strato più scuro è il supporto impregnato con la fase attiva. Noto il carico dichiarato (0.5 wt.%), riferito all'intero pellet, e le dimensioni dello strato esterno e del pellet, si può calcolare il carico di rutenio sullo strato esterno che risulta pari al 2-4 wt.%.

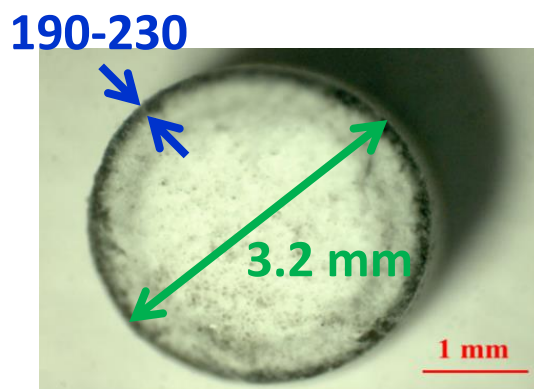


Figura 1.1. Sezione trasversale al microscopio ottico per il campione commerciale

1.2.2 Analisi SEM/EDS

La Figura 1.2 mostra una scansione della superficie esterna del pellet ottenuta dall'analisi SEM, mentre in Figura 1.3 è riportata la sezione trasversale lungo la cui direzione radiale è stato stimato il carico di rutenio.

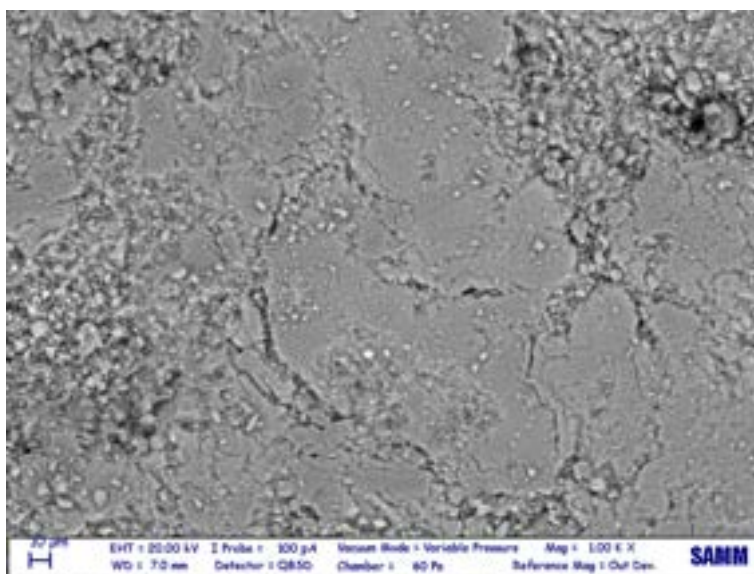


Figura 1.2. Micrografia SEM per la superficie del campione commerciale

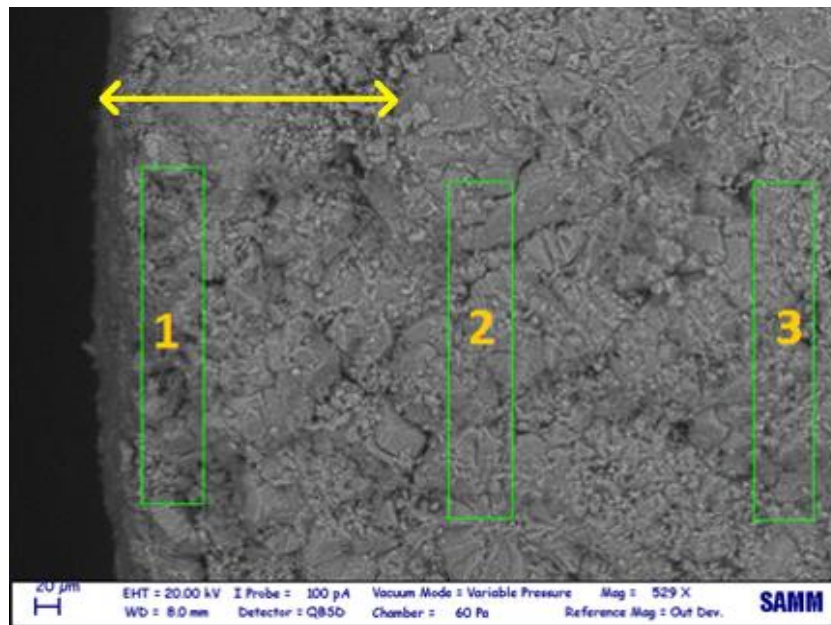


Figura 1.3. Micrografia SEM della sezione trasversale del campione commerciale e le aree in cui si sono effettuate le analisi EDS

I risultati ottenuti dalle analisi EDS sono riportate in Tabella 1.1. Si osserva che la parte più interna del pellet è caratterizzata da un basso carico di metallo (*Area 2 ed Area 3 con circa 0.4 wt.%*), mentre la superficie esterna e l'*Area 1* hanno un carico pari a 4.5 wt.%.

Tabella 1.1. Distribuzione del carico di rutenio per il catalizzatore commerciale

Zona	wt.% Ru
Superficie	4.54
Area 1	4.51
Area 2	0.36
Area 3	0.5

1.2.3 Analisi BET

Il catalizzatore è stato macinato, setacciato e omogeneizzato. Per la setacciatura è stata utilizzata una maglia con sezione di passaggio pari a 106 µm. I risultati ottenuti dall'analisi BET sono riportati in Tabella 1.2.

Tabella 1.2. Risultati dell'analisi BET per il catalizzatore commerciale

A_s [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_p [\AA]
103	0.24	94

Si nota come il catalizzatore mostra alta area superficiale, superiore ai $100 m^2/g$

1.2.4 Analisi XRD

In Figura 1.4 è riportato il diffrattogramma ottenuto per il campione commerciale. I riferimenti in blu corrispondono ai picchi di RuO_2 , quelli verdi sono relativi al rutenio metallico, mentre quelli rossi indicano i picchi associati al supporto, $\gamma-Al_2O_3$.

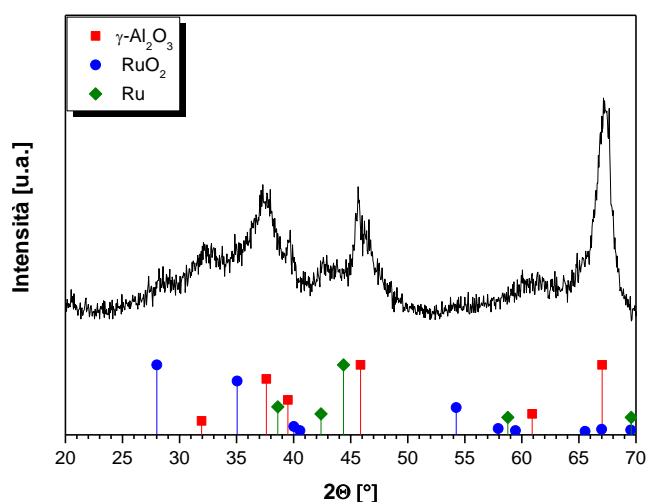


Figura 1.4. XRD del catalizzatore commerciale

Dagli XRD è chiaramente visibile come tutti i picchi presenti corrispondano a $\gamma-Al_2O_3$. La fase cristallina dell'ossido di rutenio non è chiaramente visibile, ciò potrebbe essere imputato al basso carico del metallo e ad un'elevata dispersione dei micro-cristalliti di rutenio, anche se per valutare quest'ultima sarebbero necessarie misure di chemisorbimento. Non sono presenti invece i riflessi relativi al rutenio metallico.

1.3 Set-up per i test di attività catalitica

L'impianto "SNG Low Pressure" (Figura 1.5) può essere diviso schematicamente in cinque aree: zona di alimentazione gassosa, zona di alimentazione liquida, zona di reazione, zona di raccolta dei prodotti condensabili e zona di analisi on-line dei prodotti.



Figura 1.5. Impianto "SNG Low Pressure"

1.3.1 Zona di alimentazione

La zona di alimentazione (Figura 1.6) è costituita da tre linee attraverso le quali è possibile alimentare indipendentemente all'impianto l'idrogeno, la miscela reagente (H_2/CO_2 , H_2/CO o $H_2/CO/CO_2$) e l'azoto (od eventualmente una miscela 2% O_2 in elio). La miscela reagente e l'azoto provengono, mediante linee ad alta pressione, da bombole di stoccaggio da 50 e 40 litri. Le bombole sono collocate in un locale separato per lo stoccaggio di sostanze infiammabili ad alta pressione, in accordo con il vigente D. Lgs. 81/2015 in ambito di sicurezza. Per consentire all'impianto "SNG Low Pressure" di lavorare a pressione atmosferica, sulle linee di alta pressione sono previsti due differenti stadi di riduzione, un primo alta-media (dalla pressione di bombola a 20 barg) e un secondo media-bassa (da 20 barg a 5 barg).



Figura 1.6. Zona di alimentazione

L'idrogeno e gli altri gas di servizio (elio, argon, aria) sono forniti mediante delle linee ausiliarie di bassa pressione (0-10 barg) dipartimentali, mentre la miscela 2% O₂ in elio (necessaria per un eventuale passivazione del catalizzatore al termine del test di attività catalitica) è alimentata da una bombola di 15 litri, collocata nella cella di prova.

Su ogni linea dell'impianto sono stati installati dei regolatori di flusso (Mass Flow Controller, modello Delta Smart Mass Flow della ditta Brooks® Instrument con massimo valore di portata di 6 NI/h) e per ciascuna delle miscele (o dei gas puri) alimentate è stato necessario ricavare una retta di calibrazione misurando, tramite un flussimetro a bolle, le portate di gas corrispondenti a differenti gradi di apertura del regolatore di flusso. La retta di calibrazione consente di ricavare l'apertura che il MFC (Mass Flow Controller) deve avere per garantire il passaggio della portata desiderata. Un esempio di retta di calibrazione è riportato in Figura 1.7.

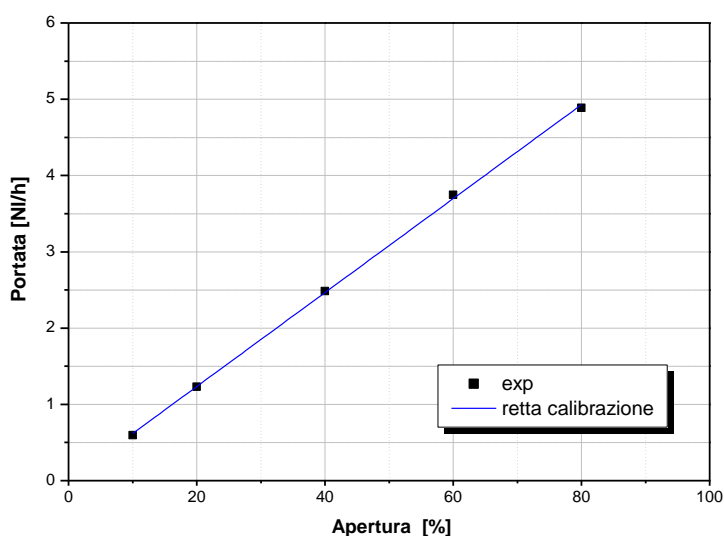


Figura 1.7. Retta di calibrazione per il regolatore di flusso

La linea di alimentazione per la miscela reagente differisce dalle altre per due aspetti importanti. Il primo aspetto è la presenza di due trappole in parallelo per i ferro-carbonili (Figura 1.8). Entrambe le trappole sono mantenute a una temperatura di 150°C. Una contiene $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcalinizzata con potassio (10%wt. $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mentre l'altra è riempita con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La granulometria della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impiegata è pari a 800 μm , ciascuna trappola è riempita per un volume pari a circa 500 cm³. Mediante un sistema di valvole a tre vie è possibile selezionare in quale trappola far fluire la miscela di reazione o in alternativa bypassarle entrambe. Nel caso in cui si volesse investigare il comportamento del sistema catalitico in presenza di miscele miste di CO e CO₂, la miscela viene fatta fluire entro la trappola non alcalinizzata per evitare l'adsorbimento della CO₂, diversamente, nel caso in cui si volesse alimentare solo syngas, si utilizza la trappola alcalinizzata, essendo quest'ultima più efficiente nella rimozione dei ferro-carbonili.



Figura 1.8. Trappole per ferro-carbonili

Il secondo aspetto riguarda la presenza sulla linea della miscela reagente di un'elettrovalvola attuata pneumaticamente ("fail closed", normalmente aperta) che è collegata ad una centralina di allarme ambientale (Honeywell®) equipaggiata con sensore di CO (Honeywell Zareba Sensepoint). Qualora il sensore rivelasse una perdita di gas, la centralina interromperebbe l'alimentazione, causando la chiusura dell'elettrovalvola che intercettando la tubazione sospende il flusso di gas in alimentazione all'impianto.

Le tre linee principali convergono in un giunto, dal quale dipartono due linee: una va al reattore, mentre l'altra permette il bypass dello stesso. Sulla linea del reattore sono installati un manometro a molla Bourdon (fondo scala 6 barg) ed un trasduttore di pressione elettrico (Swagelok Standard Industrial Pressure Transducer).

1.3.2 Zona di alimentazione liquida

La zona di alimentazione liquida in Figura 1.9 è costituita da una pompa a pistone con flusso continuo (Teledyne Isco 100D) in grado di operare con portate comprese fra 0.01 $\mu\text{l}/\text{min}$ e 30 ml/min e pressioni nel range 0 - 695 barg. La pompa possiede una linea di ingresso e una di uscita. La linea di ingresso è utilizzata per il caricamento del composto liquido nella camera interna, quella in uscita per alimentare il liquido in testa al reattore. Quest'ultima linea è connessa a una linea di spurgo da una giunzione a tre vie e da una valvola del tipo ON/OFF.



Figura 1.9. Zona alimentazione liquida

1.3.3 Zona di reazione

La zona di reazione (Figura 1.10(a)) è costituita da linea di ingresso gas, reattore, forno e linea di scarico dei prodotti di reazione. La linea in ingresso gas al reattore viene riscaldata ad una temperatura costante di 110°C. La linea di ingresso liquidi (capillare in silica dal diametro di 530 μm) si trova invece a temperatura ambiente.

Il reattore a letto fisso (Figura 1.10(b)) è il cuore dell'impianto e rappresenta la hot box del processo. Il reattore è in vetro con un diametro esterno nominale di 12 mm, spessore 1 mm e lunghezza 230 mm. Sul fondo è collocato un setto poroso che funge da base d'appoggio per i vari strati di riempimento. Il catalizzatore viene caricato nella zona isoterma del forno.

Una volta caricato il reattore, all'interno del letto catalitico, indicativamente a metà, al fine di renderne possibile la misura della temperatura e la sua regolazione, viene inserita una termocoppia mobile di tipo J (diametro 0.5 mm, lunghezza 25 cm). Il reattore è inserito all'interno di un forno tubolare i cui elementi metallici sono disposti in spire attorno all'elemento riscaldante ed integrati al tubo di lavoro per mezzo di una pasta cementizia di fissaggio.

La temperatura del reattore è controllata da un loop di controllo in retroazione che tramite l'elemento di misura (termocoppia J) manda un segnale al controllore Eurotherm 3216. Il controllore dopo aver confrontato il valore misurato con il set-point, impartisce un comando all'elemento finale di regolazione, agendo direttamente sulla variabile manipolata, cioè la potenza elettrica della resistenza del forno. Il

controllore è di tipo proporzionale-integrale-derivativo (PID). I relativi parametri, ricavati mediante auto-tuning alle temperature di interesse (250°C-350°C) sono:

- Banda proporzionale: 52.93 [-];
- Tempo integrale: 455.51 [s];
- Tempo derivativo: 75.92 [s].

Il forno è collegato al pc mediante un cavo seriale, che consente il controllo in remoto utilizzando il software Eurotherm® iTools.

Gli effluenti provenienti dal reattore sono convogliati in una linea di scarico, mantenuta a 150°C attraverso calze riscaldanti per impedire la condensazione di prodotti condensabili formati nella zona di reazione che altrimenti finirebbero per ostruire la linea.

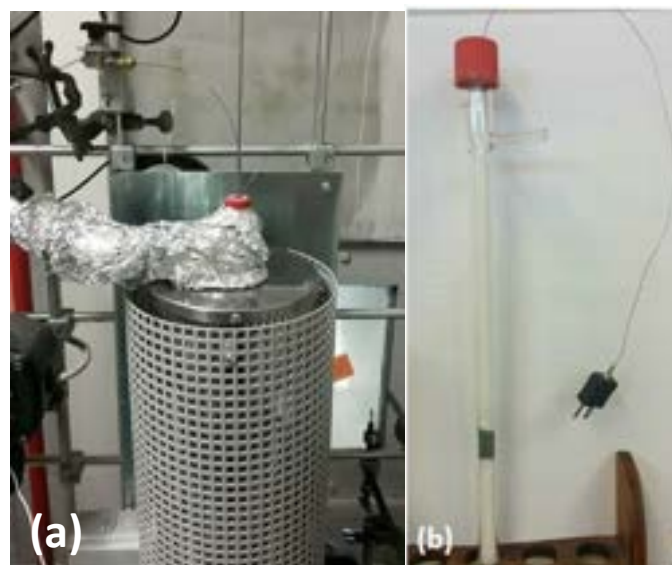


Figura 1.10. Zona di reazione (a), reattore caricato (b)

1.3.4 Zona di raccolta dei prodotti condensabili

I gas in uscita dal reattore devono essere analizzati e successivamente scaricati. Come si avrà modo di capire più dettagliatamente nel paragrafo dedicato, una delle problematiche più critiche relative alla zona di analisi è la presenza di acqua. L'acqua liquida, oltre ad ostruire le linee delle tubazioni e delle valvole campionatrici, rischia di danneggiare gravemente le colonne del gas cromatografo, compromettendo il funzionamento dello strumento. Oltre a riscaldare la linea dei gas in uscita, un modo per evitare queste criticità è sottrarre l'acqua dalla miscela gassosa, condensandola.

Il sistema di condensazione dell'acqua, che può essere bypassato qualora non sia necessario, consiste di due parti:

- Una **zona di preraffreddamento**
- Una **trappola di condensazione**

Nella zona di preraffreddamento il gas viene fatto passare attraverso uno scambiatore di calore a tubi concentrici controcorrente, dove il fluido refrigerante (lato esterno) è glicole etilenico proveniente dalla trappola di condensazione a valle. La raccolta dell'acqua avviene in una trappola incamicciata (Figura 1.11), dove nel lato esterno passa il glicole etilenico, liquido refrigerante. Le condizioni di raffreddamento vengono forzate abbassando notevolmente la temperatura del refrigerante che è mantenuta a 0°C tramite un criostato (Microcool MC 350, Lauda). Sia la trappola che la zona di preraffreddamento sono coibentati per evitare scambio con l'esterno e condensazione di umidità sulle linee fredde.

Il gas entra dall'imbocco superiore della trappola per poi uscire, privo dell'acqua catturata, da uno sbocco che lo convoglia alle linee verso la zona di analisi. La trappola è fornita di un rubinetto da cui è possibile prelevare l'acqua prodotta.



Figura 1.11. Zona di preraffreddamento e trappola di condensazione

1.3.5 Zona di Analisi on-line dei prodotti

I prodotti in fase gassosa in uscita dal reattore vengono inviati ad un gas cromatografo in linea, Agilent HP 6890, da cui è possibile identificare le specie e quantificarle. La zona di analisi prevede, oltre al GC, che svolge la funzione primaria di analizzare i gas in uscita dal reattore, anche un sistema di valvole campionatrici ed un Controllore Logico Programmabile.

Il campionamento del gas da analizzare viene effettuato mediante l'impiego di due valvole a sei vie. Le valvole possono assumere due configurazioni: posizione di CAMPIONAMENTO o (CARICA) ed ANALISI. In Figura 1.11 e Figura 1.12 vengono rappresentate schematicamente le due valvole rispettivamente nelle posizioni di campionamento e analisi.

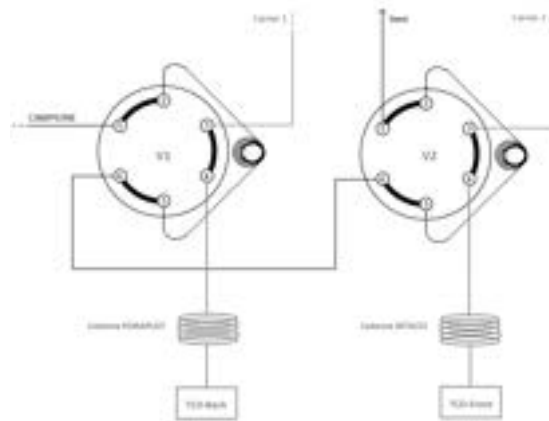


Figura 1.12. Schema delle valvole campionatrici nella posizione di CAMPIONAMENTO

Durante la fase di CAMPIONAMENTO (Figura 1.12) il gas da analizzare viene fatto passare attraverso i due serpentini di campionamento, presente su ogni valvola, e poi scaricato al vent uscendo dalla posizione 1 della valvola V2; durante questa fase il carrier (elio) entra in posizione 3 ed esce dalla posizione 4 della valvola V1 per essere poi inviato alla colonna PORAPLOT collegata al TCD-Back. Il carrier 2 effettua lo stesso percorso nella valvola V2 e poi è inviato alla colonna a SETACCI, collegata al TCD-Front.

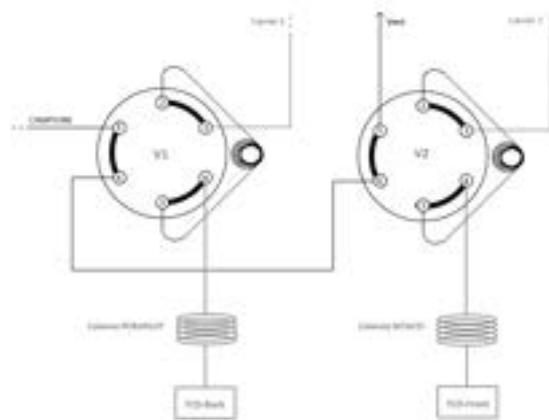


Figura 1.13. Schema delle valvole campionatrici nella posizione di ANALISI

Cambiando la configurazione delle valvole, cioè passando alla fase di ANALISI (Figura 2.13), il carrier 1 entra dalla posizione 3 della valvola V1, passa per il serpentino (2-5) ed esce dalla posizione 4, in tal modo trascina con sé il campione che è inviato alla colonna PORAPLOT, il carrier 2 effettua contemporaneamente lo stesso percorso nella valvola V2 trascinando il campione che invece viene inviato alla colonna a SETACCI. Durante la fase di ANALISI il gas in uscita dal reattore, passando per le posizioni 1 e 6 della valvola V1 e poi 6 ed 1 della valvola V2, viene mandato al vent.

Come si può notare, funzionando il sistema in parallelo, sono necessari due distinti flussi di carrier, ragion per cui l'elio, prima di arrivare al sistema di valvole campionatrici, viene splittato. I due flussi operano a pressioni differenti che vengono regolate da due riduttori di pressione.

Le valvole vengono attuate ognuna da un attuatore elettrico EHMA VICI che a sua volta è controllato da una centralina (Two Position Actuator Control, VICI Valco and Instruments) collegata ad un telecomando da cui si invia il comando manualmente, attraverso due pulsanti che corrispondono alle due posizioni possibili.

In Figura 1.14 è schematizzato il disegno del sistema attuatore/controllore. Come si vede il sistema è predisposto sia per essere controllato in remoto, grazie ad un software via PC, oppure per essere automatizzato. Si è voluto sfruttare quest’ultimo aspetto collegando il telecomando ad un Controllore Logico Programmabile (PLC) opportunamente programmato.

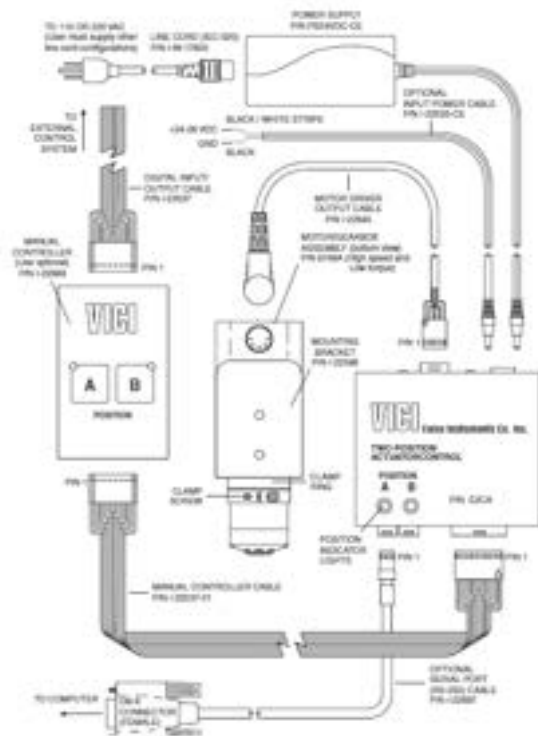


Figura 1.14. Sistema attuatore/controllore delle valvole campionatrici

Le due valvole a sei vie attuate elettricamente sono state automatizzate grazie all’impiego di un Controllore Logico Programmabile (PLC). Lo strumento in questione (Figura 1.15), prodotto dalla Mitsubishi, serie ALPHA 2, modello AL2-24MR-D, è un sistema in grado di rilevare ed elaborare internamente una o più variabili di ingresso e influenzare così variabili di uscita differenti.



Figura 1.15. Mitsubishi Alpha 15 DC I/P, 9 relay O/P

La logica alla base del suo funzionamento è data dalle interconnessioni necessarie fra i suoi diversi livelli:

- **Livello di Input:** questo provvede al trasferimento dei segnali di comando al livello di elaborazione. Componenti tipici sono interruttori, pulsanti e interruttori.
- **Livello di elaborazione:** in questa fase i segnali rilevati e trattati dal livello di input vengono elaborati e associati in modo logico attraverso un programma in memoria. È sempre possibile variare il ciclo di elaborazione, modificando o sostituendo il programma precedentemente memorizzato.
- **Livello di Output:** i risultati di connessione del programma ottenuti dal livello di elaborazione sono in grado di influenzare, sotto forma di segnali di uscita, il controllo di azionatori o attuatori di variabili fisiche. Nel nostro caso, i segnali di uscita permettono di modificare la posizione delle valvole.

L'analisi dei gas in uscita dal reattore è effettuata tramite gas cromatografo HP6890 (Figura 1.16) costituito dai seguenti elementi:

- Due colonne capillari wide-bore;
- Due detectors TDC (Thermal Conductivity Detector);
- Una camera termostatica.



Figura 1.16. Gas Cromatografo Agilent HP 6890

1.3.5.1 Colonna a setacci molecolari CP-Molsieve 5A PT

Si tratta di una colonna capillare wide-bore costituita da un tubo in silice fusa di diametro interno ID **0.53 mm**, lunghezza **25 m** e spessore della fase attiva di **50 μm** . La colonna resiste ad una temperatura massima di 300 °C. La colonna è in grado di identificare H₂, Ar, N₂, CH₄, CO.

1.3.5.2 Colonna PoraPLOT Q PT

Si tratta di una colonna capillare wide-bore costituita da un tubo con ID pari 0.53 mm e 25 m di lunghezza e spessore della fase attiva di **20 μm** . Questa colonna consente di quantificare H₂, CH₄ e CO₂. Inoltre consente l'identificazione di idrocarburi superiori, quali paraffine ed olefine (C₂-C₆). La massima temperatura a cui può operare questa colonna è 250°C.

1.3.6 Procedure sperimentali per la gestione dell'impianto

In questo paragrafo vengono illustrate tutte le procedure attuate al fine di portare l'impianto nella condizione di marcia.

1.3.6.1 Caricamento reattore

Durante un test catalitico, 0.375 g di catalizzatore, dopo essere stato macinato e setacciato (diametro granulo inferiore a 0.106 mm), sono diluiti con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in rapporto volumetrico 1/1 e caricati nella zona isoterma del reattore, che a sua volta alloggia nel forno tubolare.

L'esatta posizione di quest'ultima è stata determinata mediante delle prove in cui il reattore è stato caricato con del materiale inerte ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). In seguito per garantire l'isotermia del letto catalitico, il reattore è stato rivestito da una lastra di alluminio, prima di essere infilato nel forno elettrico tubolare. L'isotermia del letto catalitico è stata verificata tramite profili di temperatura in condizione di reazione impostando la termocoppia di controllo alle temperature di 300°C (curva nera in Figura 1.16) e di 350°C (curva rossa in Figura 1.17). Per entrambe le temperatura è stato calcolato una differenza di temperatura massima a cavallo del letto catalitico inferiore ai 4°C.

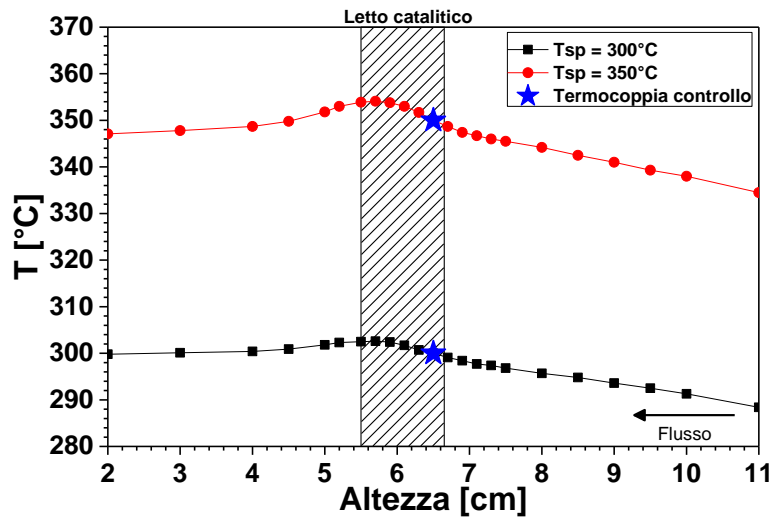


Figura 1.17. Profili di temperatura assiale del forno in condizione di reazione

Nota quindi la posizione della zona isoterma, si opera il riempimento del reattore garantendo un'opportuna disposizione del catalizzatore. Il riempimento viene realizzato a strati. Facendo riferimento alla Figura 1.18, il letto catalitico è sostenuto da altri due strati sottostanti. Il primo strato dal basso (lungo 5 cm) è un inerte solido (corindone) che funge da riempimento per portare il catalizzatore alla quota desiderata. Il secondo invece, è uno strato di circa 0.5 cm di lana di quarzo che serve ad evitare indesiderati trascinamenti e miscele del catalizzatore con lo strato sottostante. Nella parte sovrastante il catalizzatore, si ha la stessa successione di strati, ma in ordine inverso.

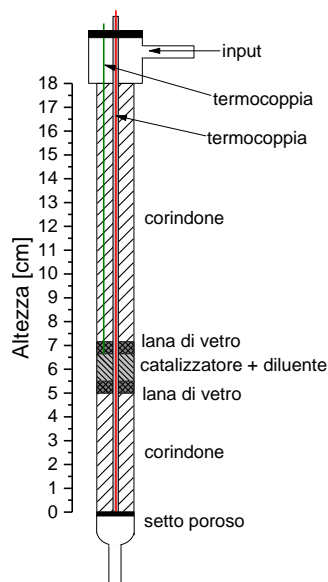


Figura 1.18. Schema del reattore riempito

I due strati di lana di vetro permettono il contenimento del catalizzatore in una particolare zona del reattore mentre il corindone sovrastante permette di omogeneizzare il flusso in ingresso al reattore prima che questo contatti il letto catalitico. Infine, la testa del reattore viene chiusa con un tappo ed un setto polimerico, che permettono l'inserimento della termocoppia nel letto e del capillare per l'alimentazione liquida, garantendo comunque la tenuta del reattore.

Il reattore una volta caricato viene alloggiato nel forno e collegato alle linee dell'impianto con degli opportuni raccordi. Prima dell'avviamento è necessario verificare la tenuta di tutte le giunzioni. La prova viene realizzata portando il reattore a pressioni superiori rispetto a quelle previste per il normale esercizio (0.6 barg) e mantenendolo in pressione statica un tempo sufficiente (almeno 30 minuti) per la verifica della sua tenuta. Verificata la tenuta, si può procedere alla coibentazione della testa e coda del reattore mediante della lana di vetro ed in seguito all'avviamento dell'impianto.

1.3.6.2 Attivazione del catalizzatore

Se il catalizzatore a disposizione non è già stato preventivamente ridotto, si trova in forma ossidata e deve perciò essere attivato mediante riduzione in modo da consentire la formazione della fase cataliticamente attiva, il rutenio metallico [1]. In questo lavoro l'attivazione dei catalizzatori è stata effettuata *in situ* con H₂ riscaldando il sistema da temperatura ambiente fino a 400°C (2°C/min), tale temperatura viene poi mantenuta per 3 h. L'attivazione viene condotta ad una velocità spaziale pari a 1800 Ncm³/h/g_{cat} ed a pressione atmosferica [2].

1.3.6.3 Start-up dell'impianto

Terminata la fase di attivazione, ha inizio la fase di start-up, che ha lo scopo di portare l'impianto nelle condizioni di esercizio. A tal fine il catalizzatore viene portato ad una temperatura in cui l'attività del sistema in presenza di miscela CO₂/H₂ risulti modesta, nelle prove condotte in questo lavoro di tesi si è raffreddato in flusso di H₂ fino ad una temperatura di 250°C. Raggiunta tale temperatura la miscela di reazione viene alimentata gradualmente insieme ad un flusso di N₂, che funge da volano termico per contenere l'esotermia della reazione e quindi evitare *hot-spot* che potrebbero danneggiare il sistema catalitico. Successivamente, viene impostata una scalata di temperatura di 1°C/min fino alla temperatura di esercizio. Contestualmente, durante questa fase viene sottratto gradualmente l'N₂, facendo attenzione che la programmata non risenta di disturbi legati alla variazione di portata. Convenzionalmente, si fa corrispondere l'inizio dell'attività catalitica (Time on stream, T.o.S.= 0) con l'istante in cui il sistema catalitico raggiunge la temperatura di esercizio.

1.3.6.4 Analisi dei prodotti di reazione

I gas di coda, una volta sottratta l'acqua, vengono inviati ad un gas-cromatografo online. È importante sottolineare che, sebbene il gas cromatografo fornito inizialmente prevedesse un sistema di iniezione split/splitless, si è deciso di bypassare questa configurazione ed operare in controllo di pressione del flusso in ingresso, al fine di eliminare eventuali volumi morti e migliorare la qualità delle analisi.

Le pressioni scelte per i flussi di elio in ingresso e la temperatura del forno delle colonne sono parametri determinanti, i cui valori scelti sono il risultato di un problema di ottimo riguardante la qualità del cromatogramma. In Tabella 1.3 si riassumono le condizioni operative scelte per le colonne.

Tabella 1.3. Condizioni operative del GC

Colonna	TCD	Pressione [bar]	Flusso Carrier [ml/min]	Flusso Make up [ml/min]	Flusso Reference [ml/min]	Flusso totale [ml/min]	Temperatura TCD [°C]
SETACCI	Front	0.5	4.20	2.41	13.90	20.51	250
PORAPLOT	Back	1	3.48	6.65	22.17	32.30	250

Ogni colonna è collegata ad un TCD che permette di identificare tutti i composti separati dalla colonna. Di seguito vengono riportati i due cromatogrammi (Figura 1.19-1.20) che tipicamente si ottengono rispettivamente dal TCD-Front (colonna SETACCI) e dal TCD-Back (colonna PORAPLOT) durante un tipico test di attività catalitica per la reazione di metanazione.

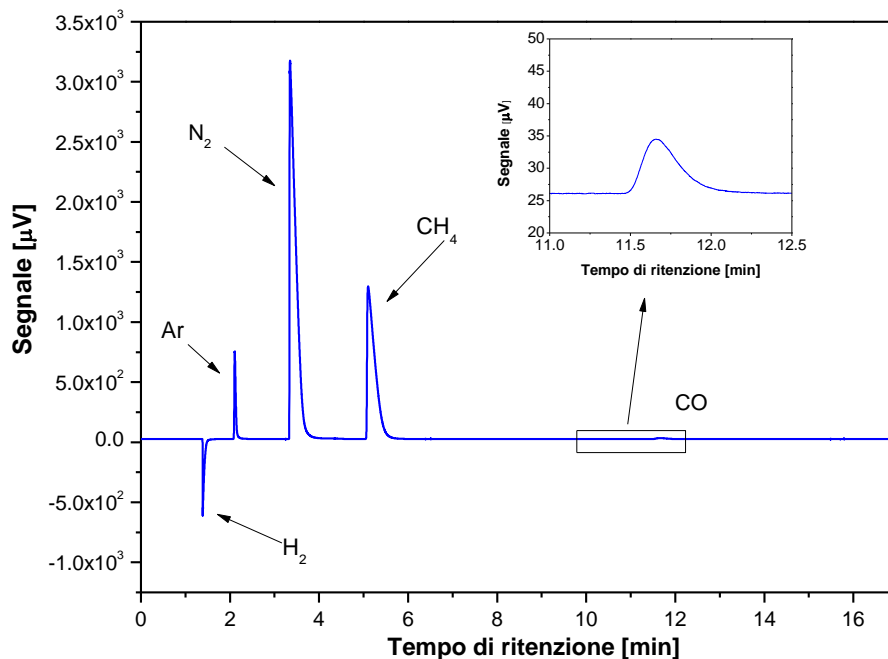


Figura 1.19. Cromatogramma ottenuto dal TCD-Front (colonna SETACCI)

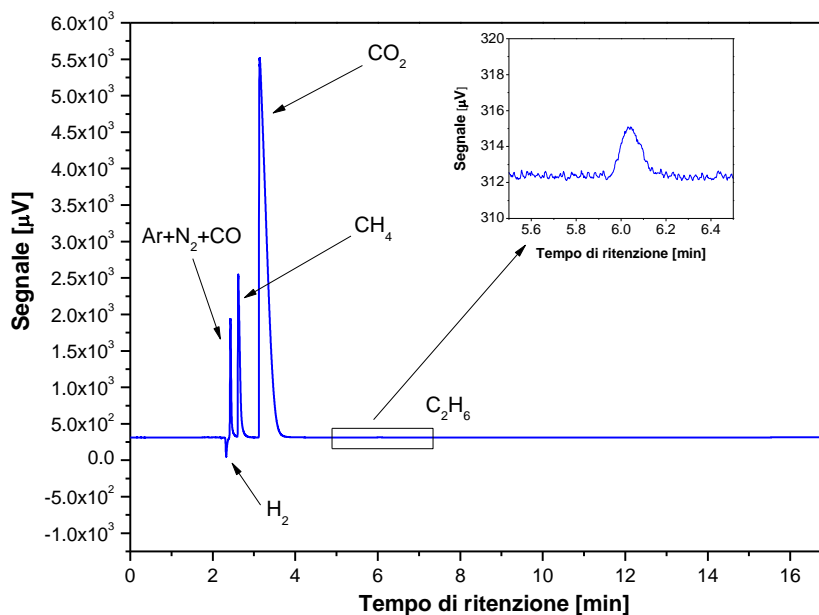


Figura 1.20. Cromatogramma ottenuto dal TCD-Back (colonna PORAPLOT)

Le analisi vengono effettuate con il metodo denominato “PARALLELO”. Tale metodo prevede una temperatura del forno costante di 40°C, valore scelto tenendo conto delle esigenze di non avere tempi di ritenzione troppo eccessivi, e valutando la qualità accettabile dei picchi per entrambe le colonne. La durata complessiva di un’analisi è di 18 minuti. Il tempo di analisi è lievemente più alto rispetto al tempo di ritenzione dell’ultimo composto, CO (12 minuti), per permettere al segnale di ristabilizzarsi; inoltre intorno ai 16 minuti nel cromatogramma relativo alla colonna PORAPLOT si riscontra una variazione di segnale, che potrebbe essere attribuita alla presenza di tracce di acqua. Come già accennato, la presenza dell’acqua va limitata in quanto può contribuire al deterioramento della fase stazionaria o potrebbe danneggiare il rilevatore. A tal proposito sull’impianto è installato il sistema di condensazione dell’acqua.

Una volta identificati i composti rilevati dal TCD, è necessario calcolare il fattore di risposta dell’i-esimo componente rispetto ad un componente a portata nota, in modo da correlare l’area stimata alla concentrazione. Si è scelto come componente di riferimento, per la colonna SETACCI l’argon, e quindi si sono calcolati i fattori di risposta rispetto a questo, per la colonna PORAPLOT il metano. I fattori di risposta del componente di riferimento sono fissati a 1. Il valore dei fattori di risposta è riportato in Tabella 1.4.

Tabella 1.4. Fattori di risposta

<i>Specie</i>	<i>Fattore di risposta</i>
H_2	44.55737
Ar	1
CO	1.04795
CO_2	0.6057
CH_4	1.472
C_2H_2	0.427

1.3.6.5 Shut-down dell'impianto

Terminati i test di attività catalitica, viene interrotta l'alimentazione della miscela di reazione e viene flussato N₂ per inertizzare l'impianto. In seguito si effettua un raffreddamento fino a temperatura ambiente, sempre in flusso di N₂; una volta raggiunte le condizioni ambiente, si procede con la fase di passivazione. A tale scopo tramite la terza linea dell'impianto, viene flussata una miscela di O₂ al 2% in He, con portata di 533 Ncm³/h/g_{cat} per circa 2 ore. Successivamente si procede con lo svuotamento del reattore al fine di recuperare il catalizzatore scaricato per eventuali caratterizzazioni.

1.4 Reattività del sistema catalitico

Nel seguente paragrafo verranno riportati i dati di attività catalitica, per la reazione di metanazione da CO₂ del sistema catalitico precedentemente caratterizzato. Il catalizzatore, dopo l'attivazione in idrogeno, è stato testato nella *Condizione 1*, definita in Tabella 1.5 e mantenuta fino al raggiungimento di valori di conversione stabili. Le analisi sono state effettuate in continuo, giorno e notte, tuttavia la maggior parte degli effetti delle condizioni operative sono stati testati durante le ore diurne, dovendo intervenire manualmente sull'impianto per la modifica dei flussi in ingresso al reattore. Durante la notte, si è verificata la stabilità del sistema in un set di condizioni operative, definito *Condizione 2 - Standard* (Tabella 1.5).

Tabella 1.5. Condizioni operative standard

	Condizione 1	Condizione 2 - Standard
Temperatura [°C]	350	310
Pressione [barg]	0	0
GHSV [Ncm³/h/g_{cat}]	5000	5000
H₂/CO₂ [mol/mol]	4	4
y⁰_{inerti (N₂+Ar) [mol %]}	10	10

Il catalizzatore è stato testato per 100 ore, durante le quali i prodotti che si sono osservati in uscita dal reattore sono metano, acqua e tracce di monossido di carbonio, oltre alle specie di partenza non reagite.

1.4.1 Transitorio del sistema catalitico

In Figura 1.21 viene riportato l'andamento della conversione di CO₂ nel T.o.S. nella *Condizione 1* e il dato di conversione di CO₂ in condizioni di equilibrio termodinamico del sistema.

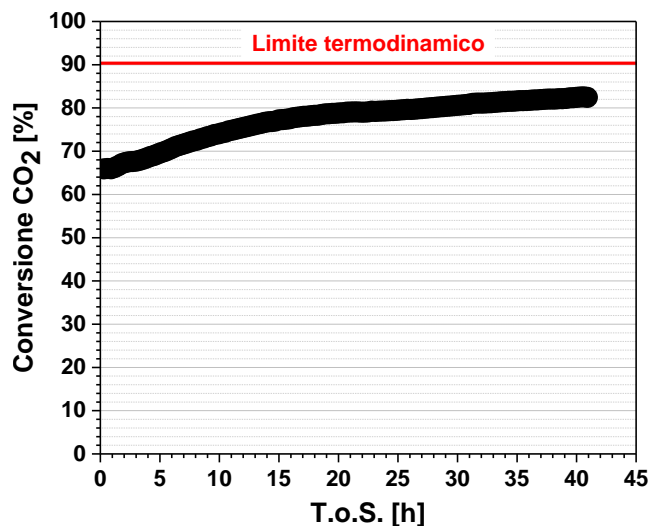


Figura 1.21. Conversione di CO₂ durante le prime 45 h di marcia (Condizione 1 in Tabella 1.5)

A T.o.S.=0 h il sistema risulta attivo e mostra una conversione del 66.5%; la conversione progressivamente incrementa fino a raggiungere un valore stabile pari a 82.6%. La Figura 1.22 mostra lo studio del transitorio del sistema in termini di selettività a metano e monossido di carbonio.

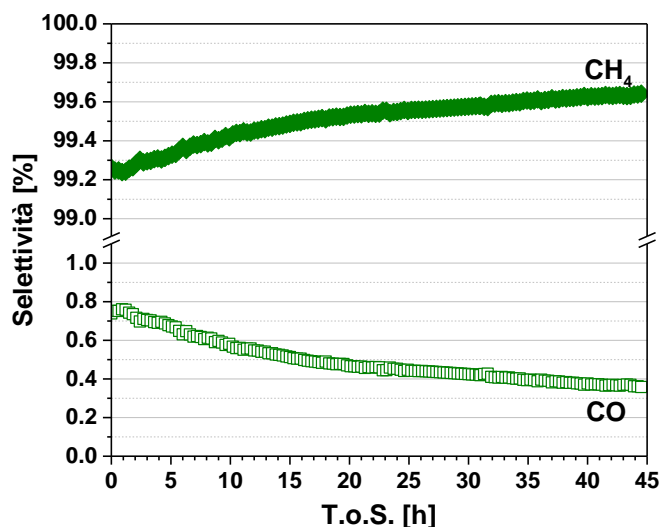


Figura 1.22. Selettività a CH₄ e CO durante le prime 45 h di marcia (Condizione 1 in Tabella 1.5)

Così come la conversione, anche la selettività a metano presenta un andamento crescente nel tempo, passando da un valore del 99.2% a T.o.S.=0 h fino ad un valore stabile del 99.6% circa. La selettività a CO

presenta invece un trend opposto. Durante le prime ore di marcia il catalizzatore subisce un condizionamento portandosi in condizioni stazionarie dopo 45 ore.

In Figura 1.23 si riportano, in funzione del T.o.S., i punti di conversione di tutte le condizioni operative testate evidenziando quelli in *Condizione 2 - Standard*.

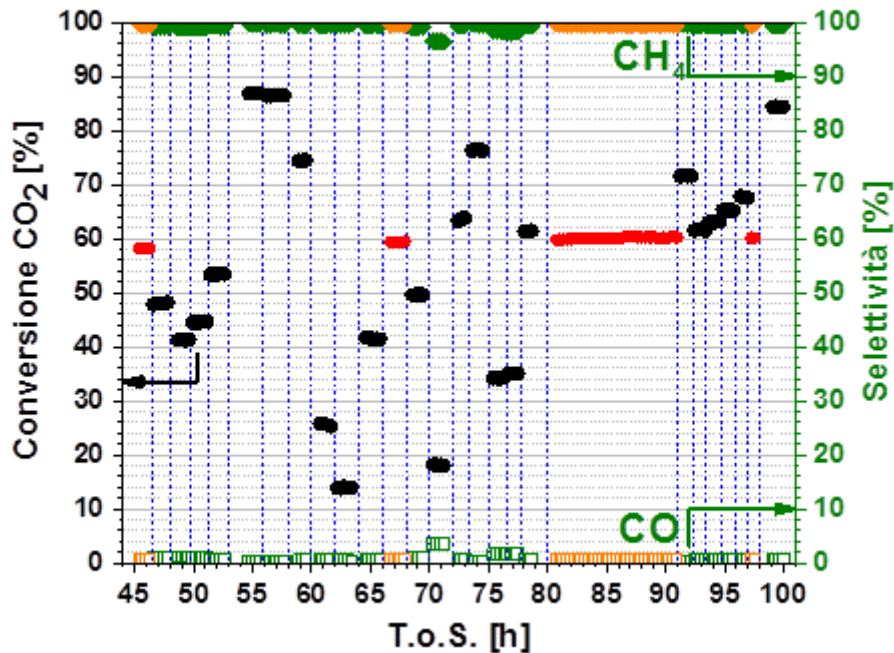


Figura 1.23. Conversione di CO₂ in funzione del T.o.S. In rosso e arancio sono riportate la conversione di CO₂ e la selettività a CH₄ e CO durante la condizione 2 - standard riportata in Tabella 1.5

La stabilità del catalizzatore in *Condizione 2 - Standard* è verificata in quanto, dopo più di 90 ore e dopo aver visto diverse condizioni operative, il sistema restituisce sia la stessa conversione, pari a circa il 60%, sia la stessa selettività, 99.4%. Tale risultato mostra come il sistema a base di rutenio sia stabile per la conduzione del processo di metanazione, infatti non si è osservato alcun fenomeno di disattivazione.

Si osserva, inoltre, che questo sistema catalitico è caratterizzato da una conversione di CO₂ stabile per ogni effetto investigato e che i transitori fra una condizione e l'altra sono molto brevi. Questa rapida risposta del sistema potrebbe renderlo idoneo per i sistemi che lavorano in condizioni dinamiche.

Si osserva, infine, come la selettività a metano risulta essere elevata durante l'intero test catalitico, mostrando valori superiori al 99% per tutte le condizioni testate. Unica eccezione è la condizione in cui il sistema è stato testato in forte difetto di idrogeno rispetto allo stechiometrico ($H_2/CO_2 = 1$, $70 < T.o.S. < 72$ h), in cui la selettività risulta essere pari al 96%, valore comunque elevato.

1.4.2 Effetto della temperatura

La reattività del sistema catalitico è stata valutata in un intervallo di temperatura compreso fra i 250 °C e i 410°C, mantenendo fisse le altre condizioni operative ($P=0$ barg; $GHSV=5000$ Ncm³/h/g_{cat}; H_2/CO_2 in alimentazione fisso a 4 mol/mol; $y_{inerti}^0=10\%$). La Figura 1.24 mostra l'andamento della conversione.

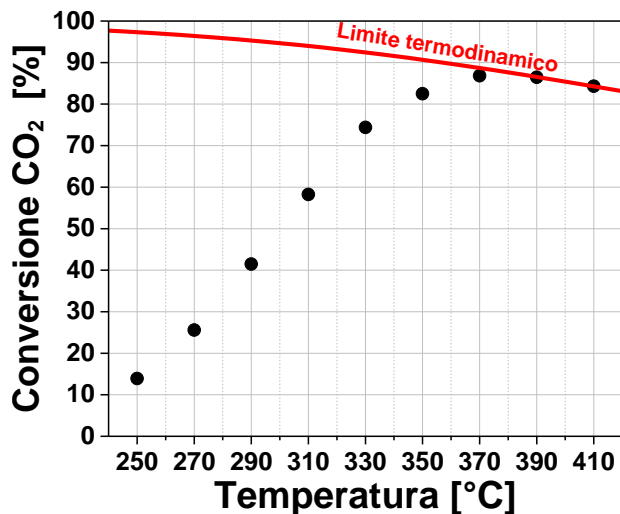


Figura 1.24. Effetto della temperatura sulla conversione di CO₂
 (P= 0 barg; GHSV= 5000 Ncm³/h/g_{cat}; H₂/CO₂=4 mol/mol; y⁰_{inerti}=10%)

All'aumentare della temperatura la conversione incrementa fino ad un massimo di 86.8%, che è raggiunto in corrispondenza della temperatura di 375°C, successivamente decresce. Questo andamento è dovuto al fatto che ad alte temperature (T>375°C) vengono raggiunte le condizioni di equilibrio termodinamico, e conseguentemente la conversione diminuisce essendo la reazione esotermica.

1.4.3 Effetto della GHSV

Lo studio dell'effetto della velocità spaziale è stato condotto investigando il range 3750-10000 Ncm³/h/g_{cat}, mantenendo le altre variabili operative ai valori definiti dalla *Condizione 2 - Standard 2* (Tabella 1.5). Nella Figura 1.25 è riportato l'andamento della conversione di CO₂.

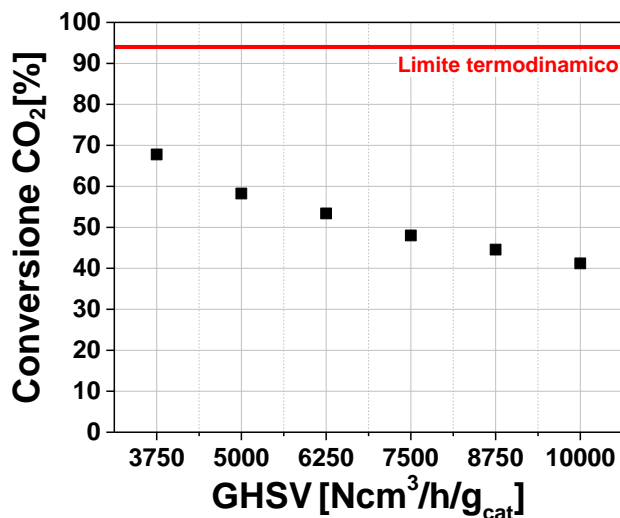


Figura.1.25. Effetto della GHSV sulla conversione di CO₂
 (T=310 °C; P=0 barg; H₂/CO₂=4 mol/mol; y⁰_{inerti}=10%)

Nella Figura 1.24 si osserva che la conversione di CO₂ decresce dal 68% fino al 41% incrementando la velocità spaziale da 3750 Ncm³/h/g_{cat} a 10000 Ncm³/h/g_{cat}, infatti la conversione è inversamente proporzionale alla GHSV.

1.4.4 Effetto del rapporto H₂/CO₂ in alimentazione

Sono stati investigati i rapporti H₂/CO₂ tra 1 e 5. Per uno studio più completo dell'effetto del rapporto H₂/CO₂ in alimentazione sull'attività del sistema, si sono effettuate le prove in due diversi casi. Nel primo caso si è valutato l'effetto del rapporto H₂/CO₂ mantenendo costante la pressione parziale di idrogeno ad un valore di 0.46 barg, nel secondo caso l'effetto del rapporto H₂/CO₂ è stato invece valutato mantenendo la pressione parziale di CO₂ costante e pari a 0.15 barg. Gli altri parametri operativi sono T=310°C; P=1 bar; GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat} tranne che per la frazione di inerte regolata per soddisfare i vincoli suddetti.

La Figura 1.26 mostra l'effetto della variazione del rapporto H₂/CO₂ sulla conversione di CO₂

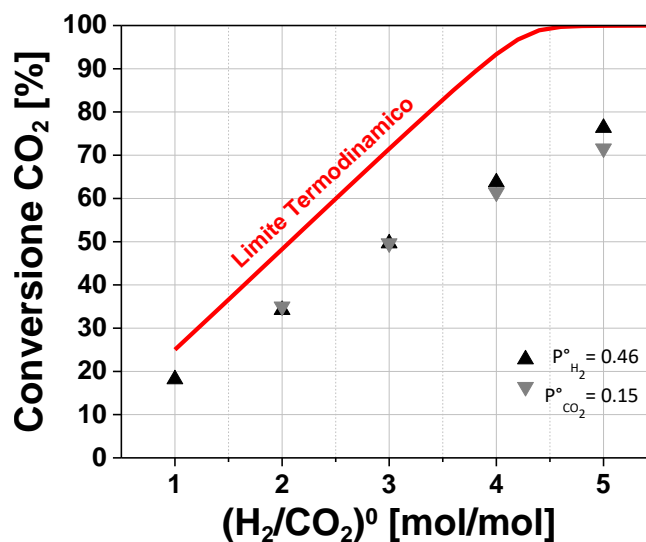


Figura 1.26 Effetto del rapporto H₂/CO₂ sulla conversione di CO₂.
(T=310 °C; P= 0 barg; GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat})

Aumentando il rapporto H₂/CO₂ da 1 a 5 la conversione aumenta in maniera notevole dal 18% al 76%, tenendo costante la pressione parziale di idrogeno, mentre arriva al 72 nel caso di pressione parziale di anidride carbonica costante. È interessante osservare che a rapporto pari ad 1 la condizione è molto vicina a quella di equilibrio termodinamico (25% di conversione), mentre aumentando il rapporto H₂/CO₂ la conversione si allontana dal limite termodinamico.

1.4.5 Effetto della diluizione in alimentazione

L'effetto della diluizione è stato condotto variando la percentuale di inerti nel flusso di alimentazione dal 10% al 40%, facendo in modo che la GHSV rimanesse fissata ad un valore di 5000 Ncm³/h/g_{cat}. Per farlo si è

considerata sia la quantità di argon (fattore di risposta per il gas cromatografo), contenuto nella bombola di miscela (pari allo 0.02% del totale), sia quella di azoto, inviata al reattore in maniera indipendente. I test sono stati condotti a 310°C e con un rapporto H₂/CO₂ pari a 4 mol/mol.

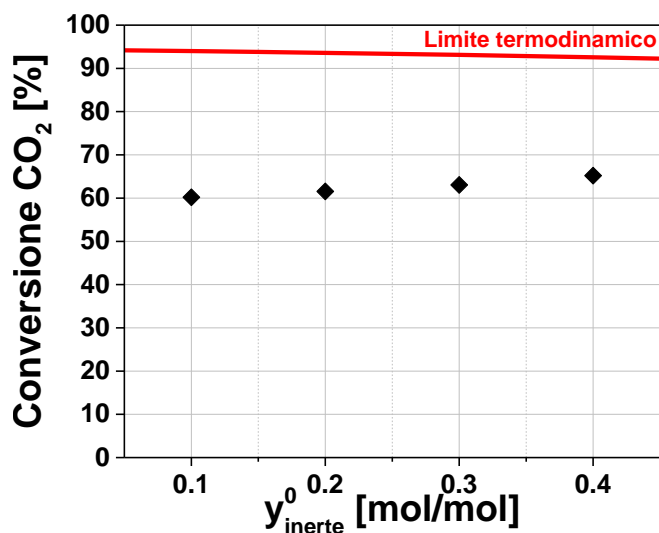


Figura 1.27. Effetto della diluizione sulla conversione di CO₂
 (T=310°C; P=0 barg; GHSV= 5000 Ncm³/h/g_{cat}; H₂/CO₂=4 mol/mol)

Dalla Figura 1.27 risulta che la diluizione non ha un effetto apprezzabile sulla conversione dell'anidride carbonica.

2 TASK A: Attività sperimentale di testing in regime chimico di un catalizzatore commerciale a base di Rutenio per la metanazione di correnti contenenti miscele di CO, CO₂ e H₂.

2.1 Introduzione

Al fine di testarne le performances catalitiche in regime chimico in presenza di miscele CO/CO₂/H₂, ovvero di miscele rappresentative della composizione del gas derivante dalla gassificazione del carbone, il catalizzatore, caratterizzato nel dettaglio nel capitolo precedente, è stato caricato nel reattore di laboratorio isoterma e isobaro con fluidodinamica di letto a pistone (PFR). Le sue prestazioni catalitiche sono state valutate mediante due tipologie di prove. La prima prova è stata svolta tenendo costante il rapporto H/C in alimentazione, la temperatura, la pressione e la velocità spaziale e variando il rapporto CO/CO₂ in alimentazione. Una seconda prova è stata invece condotta tenendo costante il rapporto CO/CO₂ così come il rapporto H/C in alimentazione, la pressione e la velocità spaziale e variando la temperatura.

2.2 Test catalitici in presenza di CO

Come riportato nelle procedure sperimentali per la gestione dell'impianto "SNG Low Pressure" (Par. 1.3.6.1), 0.375 g di catalizzatore sono stati caricati nel reattore di laboratorio, previa diluizione con rapporto volumetrico unitario. Il catalizzatore è stato attivato in idrogeno puro (P=0 barg, T=400°C per 3 h, rampa 2°C/min, GHSV= 1800 Ncm³/h/g_{cat}). In seguito le condizioni di processo sono state fissate per portare il catalizzatore in condizioni stazionarie (T=350°C, P=0 barg, H₂/CO₂=4 mol/mol, GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat}, P_{inerte}⁰=0.012 atm, P_{CO}⁰=0 atm). Di seguito in Figura 2.1 sono riportate le conversioni di CO₂ e H₂ durante il transitorio iniziale, oltre che gli andamenti della selettività a CH₄ e CO.

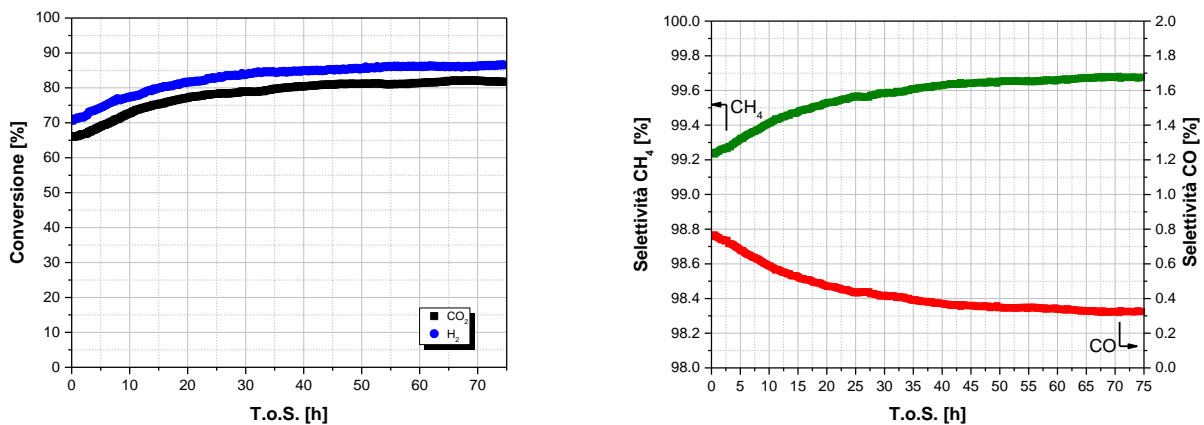


Figura 2.1. Conversioni e selettività durante le prime 10 h di marcia
(T=350°C, P=0 barg, H₂/CO₂=4 mol/mol, GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat}, P_{inerte}⁰=0.012 atm, P_{CO}⁰=0 atm)

2.3 Variazione del rapporto CO/CO₂ in alimentazione

Una volta raggiunte le condizioni stazionarie, mantenendo costanti le altre condizioni di processo è stato variato il rapporto CO/CO₂ in alimentazione, come riportato in Tabella 2.1. Si ricorda che il rapporto H/C in alimentazione è stato mantenuto costante e pari a 4.

Tabella 2.1. Condizioni operative per lo studio della variazione del rapporto CO/CO₂

CO/CO₂ [mol/mol]	0	0.25	1	4
CO/(CO+CO₂) [mol/mol]	0	0.2	0.5	0.8
H/C [mol/mol]	4	4	4	4
T [°C]	310	310	310	310
GHSV [Ncm³/h/g_{cat}]	5000	5000	5000	5000
P [barg]	0	0	0	0
P_{H₂}⁰ [atm]	0.790	0.792	0.795	0.798
P_{CO₂}⁰ [atm]	0.198	0.158	0.099	0.040
P_{CO}⁰ [atm]	0	0.040	0.099	0.160

La Figura 2.2 mostra la conversione di CO₂ e, quando alimentato, la conversione di CO. Inoltre anche la conversione del carbonio totale è stata calcolata secondo l'eq.2.1 e riportata come funzione del T.o.S. nella Figura 2.2.

$$\chi_C = \frac{F_{CO}^{IN} - F_{CO}^{OUT} + F_{CO_2}^{IN} - F_{CO_2}^{OUT}}{F_{CO}^{IN} + F_{CO_2}^{IN}} \quad (2.1)$$

In eq.2.1, **F** indica la portata molare delle specie CO o CO₂ come indicato dal pedice, in ingresso o in uscita dal reattore come indicato dall'apice.

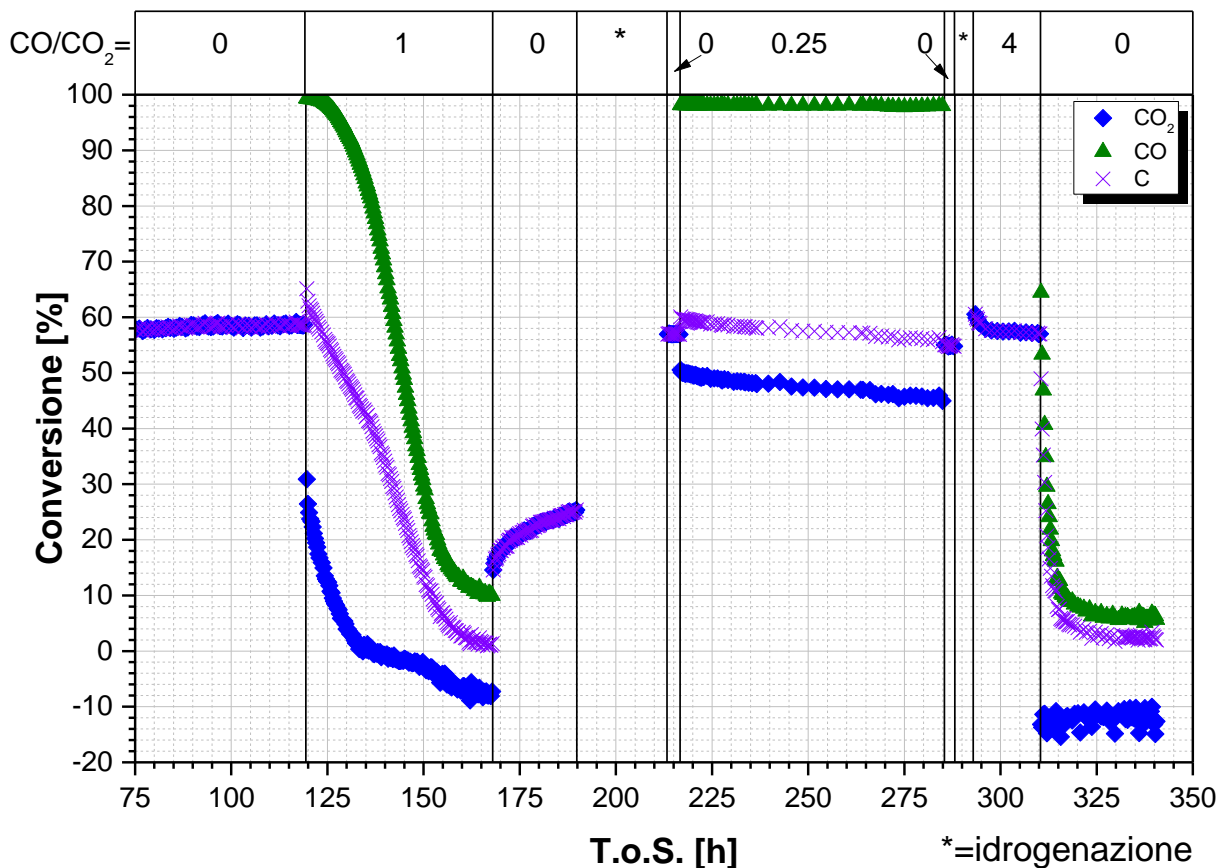


Figura 2.2. Conversioni di CO₂, CO e C in funzione del tempo di analisi.

Condizioni operative riportate in Tabella 2.1.

(Condizioni operative idrogenazione N₂/H₂=0.95, T=400°C, P=0 barg, GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat})

La conversione iniziale alimentando H₂/CO₂=4 è pari al 58%. Cambiando la miscela in alimentazione, utilizzando un rapporto CO/CO₂=1 si nota come la conversione di CO₂ presenti un repentino calo passando a un valore del 30%. Questo calo continua nel tempo arrivando a conversione nulla dopo circa 15 ore. In seguito, continuando ad alimentare una miscela CO/CO₂=1, il calo continua mostrando conversioni negative, quindi una produzione, arrivando a un valore di -8%. Osservando la conversione del CO, si nota subito come essa sia completa nelle prime ore di co-alimentazione CO e CO₂. Come nel caso della CO₂, anche la conversione di CO decresce con una velocità maggiore arrivando a un valore di circa il 10%. Osservando la conversione totale del carbonio si nota come questa sia pari a 64% ad inizio co-alimentazione, valore leggermente superiore del caso CO/CO₂=0. Durante la co-alimentazione di CO e CO₂ con un rapporto unitario, la conversione totale del carbonio raggiunge un valore nullo in circa 50 h. Si può quindi notare come ci sia una disattivazione del catalizzatore durante la co-alimentazione di CO₂ e CO.

Dopo il caso CO/CO₂=1, si è deciso di ritornare in condizioni iniziali, cioè assenza di CO in alimentazione. In questo caso la conversione di CO₂ risulta essere minore rispetto al caso pre co-alimentazione e pari a circa 14%. Proseguendo con il test catalitico nelle medesime condizioni operative si nota un lento aumento di conversione arrivando a un valore di 26% in 20 ore. Il catalizzatore risulta quindi essere disattivato dopo il

trattamento con CO, ma in maniera reversibile; infatti l'attività tende ad aumentare ritornando in assenza di CO in alimentazione.

Si è quindi pensato di trattare il catalizzatore tramite un processo di idrogenazione al fine di rigenerare il catalizzatore. L'idrogenazione è stata svolta flussando idrogeno diluito in rapporto $N_2/H_2=0.05$, temperature di 400°C , pressione atmosferica e velocità spaziale di $5000 \text{ Ncm}^3/\text{h/g}_{\text{cat}}$. L'idrogenazione ha avuto una durata di un giorno. Dopo il trattamento di condizionamento sono state fissate le condizioni operative di $CO/CO_2=0$ riportate in Tabella 2.1. Si nota come la conversione di CO_2 ritorni al valore iniziale di circa 58% e rimanga stabile a tale valore. Si può affermare come un trattamento di idrogenazione riesca a riattivare il catalizzatore.

Successivamente si è deciso di verificare il comportamento del catalizzatore alimentando una miscela di H_2 , CO e CO_2 con rapporto $H/C=4$ e $CO/CO_2=0.25$. Alimentando la miscela suddetta si nota come la conversione di CO_2 passi subito a un valore inferiore pari a circa il 50%, ma come questo valore non sia stabile nel tempo ma cali di circa 5 punti percentuali in 70 ore circa. In maniera analoga al caso precedentemente analizzato, la conversione di CO risulta essere completa a inizio co-alimentazione ma anche questo valore cala nel tempo di circa 3 punti percentuali in 70 h. Ritornando in condizioni di assenza di CO in alimentazione si nota come la conversione sia leggermente inferiore rispetto al caso pre co-alimentazione; si è quindi pensato di condizionare nuovamente il catalizzatore, ma questa volta per un tempo inferiore (4 h) rispetto al caso precedente (24 h). Anche in questo secondo caso il trattamento di condizionamento è risultato efficace, facendo recuperare attività al catalizzatore, arrivando a valori pre co-alimentazione.

Infine si è deciso di testare un rapporto elevato di CO e CO_2 pari a 4. In questo ultimo caso la conversione di CO_2 risulta essere subito negativa, con valori intorno al -15%, indice di produzione di anidride carbonica. La conversione di CO in questo caso non risulta completa ma parte da un valore di 65%, raggiungendo velocemente un valore stazionario pari al 6% in circa 10h.

Durante tutte le condizioni operative ispezionate in questo paragrafo, il carbonio alimentato come CO o CO_2 viene quasi completamente convertito in CH_4 , tranne nei casi in cui la conversione di CO_2 risulta essere negativa dove si ha produzione della stessa oltre che di metano. Solo nel caso di co-alimentazione di CO e CO_2 si notano alcune tracce di etano dall'analisi cromatografica, ma difficilmente integrabili visto la bassissima concentrazione, ritenuta trascurabile. In conclusione si nota come la presenza di CO in alimentazione provoca una disattivazione del catalizzatore. Il calo di attività, sia in termini di valore finale che di velocità di disattivazione, risulta essere dipendente dalla rapporto CO/CO_2 in alimentazione.

2.4 *Variazione della temperatura durante la co-alimentazione di H_2 , CO e CO_2*

Una volta osservato l'effetto del CO in alimentazione abbiamo ispezionato l'effetto dello stesso al variare della temperatura. A tale scopo, utilizzando due diversi rapporti CO/CO_2 in alimentazione (pari a 0.5 e 1), la temperatura è stata diminuita dal valore di 310°C al valore di 300°C e di 290°C . Le condizioni di processo sono riportate in Tabella 2.2.

Tabella 2.2. Condizioni operative per lo studio della variazione della temperatura e del rapporto CO/CO₂

CO/CO ₂ [mol/mol]	0	0.5	1
CO/(CO+CO ₂) [mol/mol]	0	0.33	0.5
H/C [mol/mol]	4	4	4
T [°C]	290/300/310	290/300/310	290/300/310
GHSV [Ncm ³ /h/g _{cat}]	5000	5000	5000
P [barg]	4	4	4
P _{H₂} ⁰ [atm]	0.790	0.794	0.795
P _{CO₂} ⁰ [atm]	0.198	0.132	0.099
P _{CO} ⁰ [atm]	0	0.066	0.099

La Figura 2.3 riporta le conversioni di CO₂, CO e C al variare del rapporto CO/CO₂ e della temperatura. I valori di entrambe le variabili sono riportati in alto nella Figura 2.2 per ogni intervallo di tempo in cui una variabile è stata modificata.

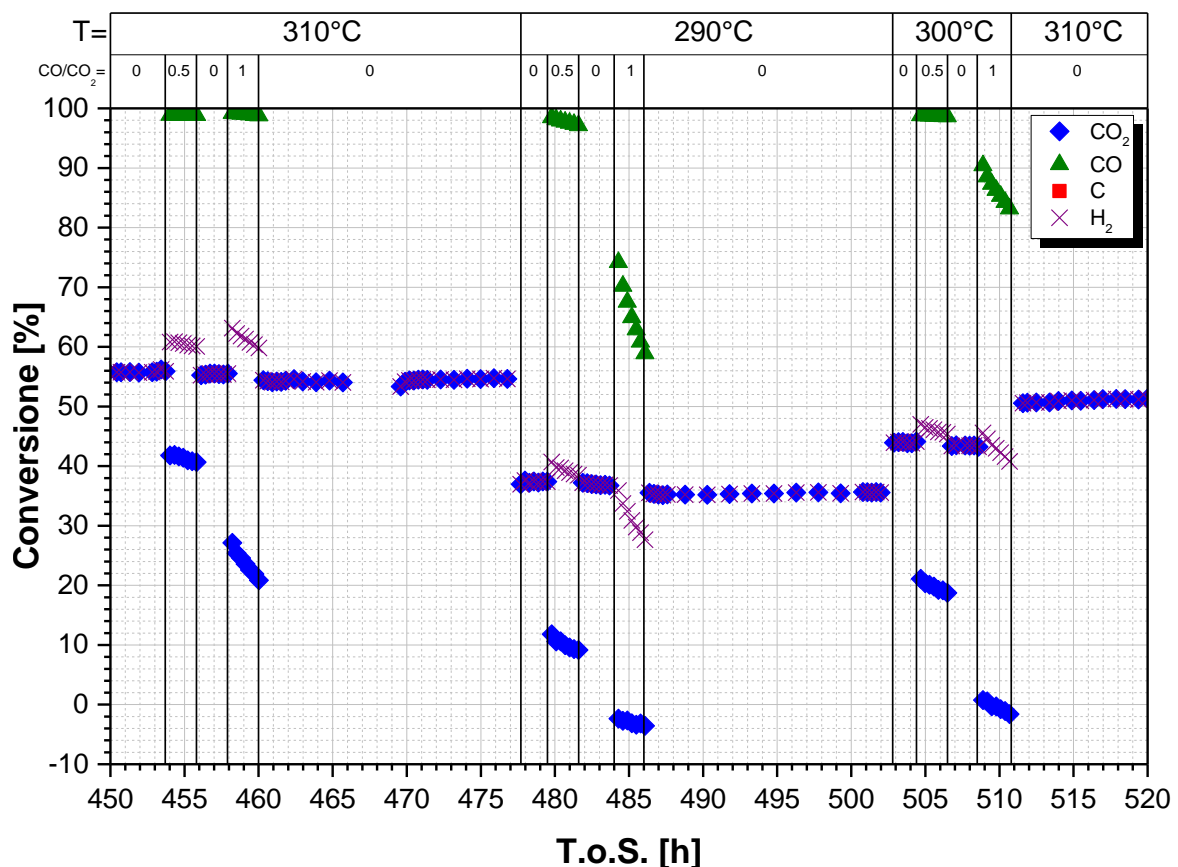


Figura 2.3. Conversione di CO₂, CO e C al variare del rapporto CO/CO₂ in alimentazione e della temperatura. Condizioni operative in Tabella 2.2

Dalla Figura 2.3. si può notare come per ogni temperatura analizzata, il sistema mostri una disattivazione quando CO e CO₂ sono co-alimentate al reattore. Per poter verificare l'effettivo calo di conversione, in modo tale di fare un confronto equo tra i vari fenomeni di disattivazione al variare del rapporto CO/CO₂ e della temperatura, si è deciso di co-alimentare CO e CO₂ per un'uguale durata, pari a 2 ore.

Analizzando le analisi a 310°C, in analogia a quanto accade in Figura 2.2, si nota come il calo di conversione di CO₂ e del carbonio totale siano dipendenti dal rapporto CO/CO₂. In particolare, all'aumentare del rapporto, il calo di conversione è maggiore. Tale andamento è presente anche per la conversione di CO, ma meno evidente in quanto i valori di conversione sono elevati. Questo effetto è confermato anche dalle prove a temperatura di 290°C e di 300°C. I valori di differenza di conversione dopo due ore di marcia in funzione della temperatura e del rapporto CO/CO₂ sono riportati in Figura 2.4.

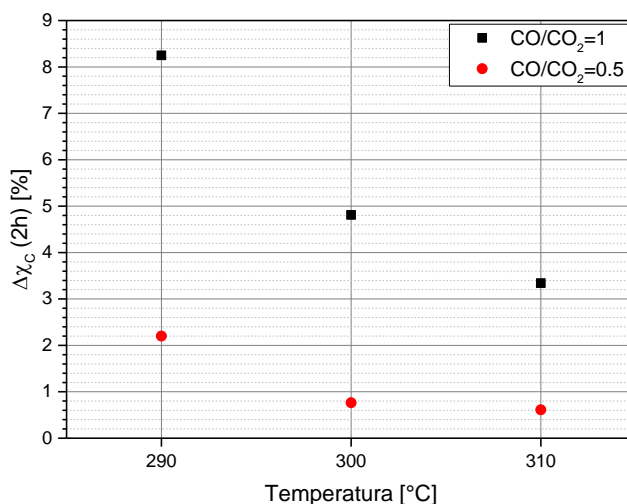


Figura 2.4. Differenza di conversione del carbonio totale dopo due ore di marcia in funzione della temperatura e del rapporto CO/CO₂.

Dalle analisi svolte si può notare come ci sia anche una dipendenza dalla temperatura del fenomeno di disattivazione. In particolare, il fenomeno è più marcato a basse temperature.

3 TASK B: Attività sperimentale di testing in regime chimico di un catalizzatore commerciale a base di Rutenio per la metanazione di correnti contenenti miscele di CO, CO₂ e H₂, in presenza di H₂O in alimentazione

3.1 Introduzione

Al fine di valutare eventuali effetti cinetici legati alla presenza di acqua nel reattore, il medesimo catalizzatore testato nel precedente Task A è stato testato in presenza di miscele CO₂/H₂/H₂O, utilizzando differenti pressioni parziali di H₂O in ingresso al reattore. Visto il ruolo disattivante del CO riportato nel Task B, si è deciso di non co-alimentare CO nello studio dell'effetto dell'acqua nella reazione di Sabatier. Le altre condizioni operative sono rimaste costanti durante il test catalitico.

3.2 Test catalitici in presenza di acqua

La prova sperimentale eseguita per lo studio dell'effetto dell'acqua nella reazione di idrogenazione della CO₂ è stata condotta tramite test catalitico della durata di circa 400 h. Come riportato nei precedenti Task, anche in questo caso, il catalizzatore è stato macinato, diluito con un materiale inerte e caricato in un reattore di laboratorio isoterma e isobara con fluidodinamica di letto a pistone (PFR). Il materiale catalitico è stato attivato in idrogeno seguendo la procedura riportata in Par. 1.3.6.2 e in seguito testato a temperatura di 350°C, pressione atmosferica, H₂/CO₂=4 e velocità spaziale di 5000 Ncm³/h/g_{cat} con il fine di raggiungere condizioni stazionarie (Par. 1.3.6.3).

Una volta raggiunte le condizioni stazionarie, la temperatura è stata diminuita al valore di 310°C. Per lo studio dell'effetto dell'H₂O nella reazione di Sabatier si è deciso alimentare una portata d'acqua costante, per una durata di circa 18 h, e in seguito di riportare il sistema catalitico in condizioni secche per verificarne la stabilità. La quantità d'acqua alimentata è stata aumentata testando tre diverse concentrazioni in ingresso, abbassando la pressione parziale di un gas inerte ausiliare alimentato al reattore. Per ogni aggiunta di acqua, la portata di azoto è stata quindi diminuita con lo scopo di lavorare a pari velocità spaziale.

Si ricorda, come già visto nel Par. 1.3.2, che la co-alimentazione di acqua è stata eseguita tramite l'ausilio di una pompa a pistone ad alta precisione (ISCO 100D). A tale scopo è stata utilizzata acqua ultra pura (cod. 412180, Carlo Erba Reagents), eliminando ogni possibile effetto dovuto alla presenza di possibili impurità.

La concentrazione delle specie alimentate è stata variata secondo le condizioni operative riportate in Tabella 3.1. Si noti come la quantità di H₂ e CO₂ in alimentazione sia rimasta costante durante il test catalitico (rapporto H₂/CO₂=4), così come la somma delle pressioni parziali dei gas inerti e dell'acqua (pari a 0.3 atm).

Tabella 3.1 Pressioni parziali delle specie alimentate al reattore in condizioni secche e in presenza di acqua

	P⁰_{H₂} [atm]	P⁰_{CO₂} [atm]	P⁰_{N₂} [atm]	P⁰_{Ar} [atm]	P⁰_{H₂O} [atm]
Dry	0.56	0.14	0.294	0.006	0
Wet 1	0.56	0.14	0.266	0.006	0.028
Wet 2	0.56	0.14	0.238	0.006	0.056
Wet 3	0.56	0.14	0.210	0.006	0.084

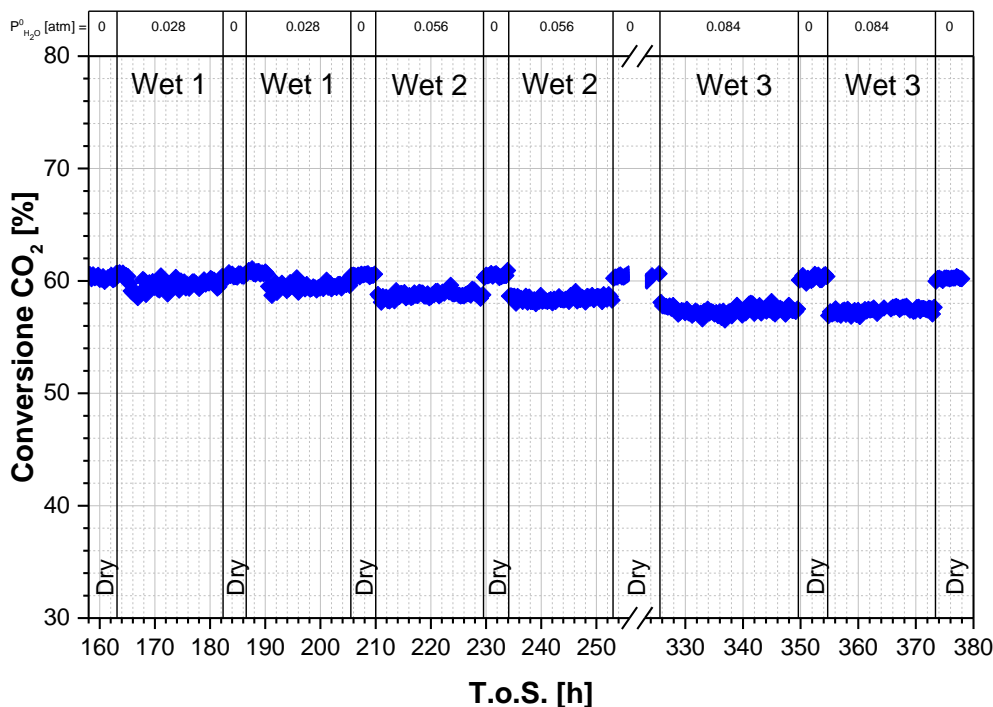


Figura 3.1. Effetti dell'acqua sulla conversione di CO₂
 (T=310°C, P=0 barg, H₂/CO₂=4, GHSV=5000 Ncm³/h/g_{cat}, pressioni parziali in ingresso riportate in Tabella 3.1)

L'effetto dell'aggiunta dell'acqua sull'attività del catalizzatore, espressa in termini di conversione della CO_2 è riportata in Figura 3.1. La conversione iniziale di CO_2 (T.o.S.=158-163 h) misurata in condizioni secche risulta stabile a un valore di 60.3%. Quando una piccola concentrazione di acqua (2.8 vol %) è alimentata (condizione Wet 1 in Tabella 3.1), la conversione di CO_2 non risente della presenza di H_2O per le prime 3 h circa, ma in seguito si osserva un calo a gradino di attività, pari a circa 0.6 punti percentuali. Quando l'acqua viene rimossa (T.o.S.=182 h), l'attività del catalizzatore ritorna a valori simili a quelli iniziali. Questo indica un leggero ritardo nell'alimentazione dell'acqua (dovuto probabilmente ai bassi flussi utilizzati in questa condizione), non osservato nelle condizioni successive di co-alimentazione di acqua al sistema catalitico. La prova è stata ripetuta per due volte (una seconda volta a T.o.S.=186-206 h) e il comportamento è risultato paragonabile.

A T.o.S.= 210 h, una maggiore concentrazione di H_2O , pari al doppio della precedente alimentazione (5.6 vol.%) è stata alimentata (condizione Wet 2 in Tabella 3.1) e la conversione di CO_2 mostra un trend simile al caso precedente, ma con un gradino di intensità maggiore (perdita di circa 1.9 punti percentuali). Anche in questo caso la prova è stata ripetuta due volte, ricavando simili risultati.

Infine, una quantità pari all'8.4 vol % è stata alimentata in due intervalli di tempo differenti (T.o.S.=326-350 h e 355-374 h). Anche in quest'ultimo caso, si nota un calo di conversione a gradino in presenza di acqua, ma quando l'alimentazione di quest'ultima viene stoppata, la conversione ritorna ai valori iniziali.

Si nota come un'aggiunta di acqua co-alimentata al sistema catalitico non mostri un disattivazione dello stesso, ma come questo composto abbia un ruolo cinetico nella reazione di Sabatier. Infatti anche dopo diverse quantitativi di acqua alimentati durante il test catalitico, il catalizzatore mostra attività stabile in condizione secche, e un calo di conversione in funzione del quantitativo d'acqua in alimentazione, quando alimentata.

La Figura 3.2 riassume l'effetto della pressione parziale di H_2O co-alimentata durante la sintesi di Sabatier.

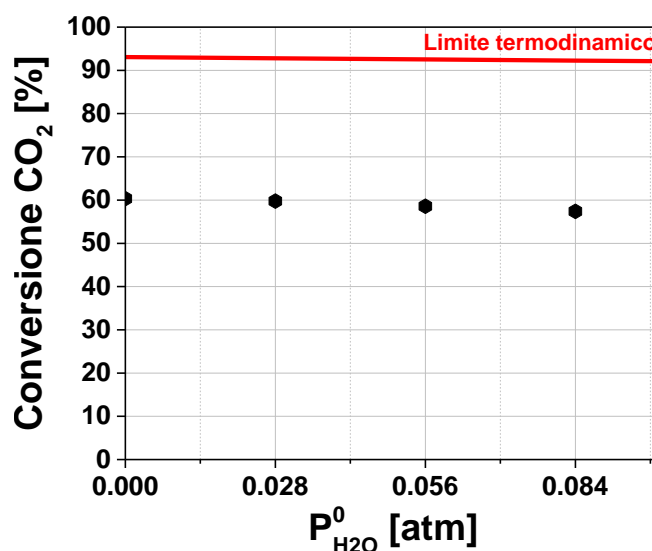


Figura 3.2. Effetto dell'acqua alimentata sulla conversione di CO_2 (T=310°C; P= 0 barg; GHSV= 5000 $\text{Ncm}^3/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$; $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$ mol/mol)

4 TASK C: Sviluppo di un modello cinetico

4.1 Introduzione

Il modello cinetico di un sistema chimico reagente rappresenta lo strumento attraverso il quale è possibile descrivere il comportamento di tale sistema in funzione delle condizioni operative adottate. Nel presente Task verrà sviluppato un modello cinetico in grado di predire la conversione della CO₂ sulla base della regressione dei dati sperimentali, riportati nei precedenti capitoli. Lo schema cinetico scelto per questo lavoro è caratterizzato dalla sola reazione di Sabatier. A questa reazione sono state assegnate cinque differenti espressioni cinetiche di tipo empirico, i cui parametri sono stati valutati accoppiando tale espressione con il modello di reattore. La ricerca dei parametri incogniti è stata condotta attraverso la scrittura di un opportuno codice di linguaggio Fortran® in grado di effettuare una regressione dei dati sperimentali raccolti. Una volta noti i parametri di ciascun modello cinetico analizzato, è stato possibile effettuare delle simulazioni per le prestazioni del sistema catalitico, in termini di conversione della CO₂, al variare delle condizioni operative (T, GHSV, H₂/CO₂, P_{inerte}, P_{H2O}).

4.2 Equazioni cinetiche per la reazione di Sabatier

La reazione di Sabatier, seppur conosciuta da tempo, ad oggi non gode in letteratura di un ampio e solido background conoscitivo, soprattutto se investigata su catalizzatori a base di rutenio [2]. Sulla base dei risultati sperimentali si è ritenuto opportuno condurre lo studio cinetico considerando la sola reazione di metanazione da CO₂. Questa approssimazione è giustificata in quanto, in tutte le condizioni sperimentali a cui sono stati testati i catalizzatori, la selettività a CH₄ è quasi completa.

Il primo approccio allo studio cinetico, è stato individuare in letteratura le espressioni cinetiche solitamente impiegate per la metanazione da CO₂, oltre a utilizzare tipiche espressioni di tipo “power law”. I cinque modelli utilizzati sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Modelli empirici utilizzati per lo studio cinetico

Tag	Equazioni cinetiche
PL-1	$r_{CO_2} = k \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\}$
PL-2	$r_{CO_2} = \frac{k}{1 + \alpha P_{H_2O}} \left\{ [P_{CO_2}]^n [P_{H_2}]^{4n} - \frac{[P_{CH_4}]^n [P_{H_2O}]^{2n}}{(K_e(T))^n} \right\}$

Tutte le espressioni cinetiche prese in considerazione, rispettano il vincolo termodinamico della reazione di Sabatier. Infatti, quando l'equilibrio termodinamico viene raggiunto la velocità di reazione risulta esser nulla.

La costante di equilibrio, funzione della temperatura, viene calcolata attraverso l'impiego di un'espressione empirica proveniente dai dati termodinamici rielaborati da Wagman *et al.* [3] in accordo con i metodi descritti da Pitzer e Brewer [4]:

$$K_e(T) = \exp \left[\left(\frac{1.0}{1.987} \right) * \left(\frac{56000}{T_k^2} + \frac{34633}{T_k} - 16.4 \ln(T_k) + 0.00557 * T_k \right) + 33.165 \right] \quad (4.1)$$

Il lavoro scientifico più rappresentativo è quello di Peter Lunde e Frank Kester [5]. Infatti, gli autori hanno condotto dei test sperimentali a pressione atmosferica ed in condizioni isoterme su un catalizzatore a base di rutenio (0.5% in peso di Ru supportato su γ -allumina) processando diverse miscele di reazione ($H_2/CO_2 = 2-4$ mol/mol) ed investigando un range di temperatura compreso fra i 200°C e i 350°C. Valutando, quindi, le analogie presenti fra lo studio in questione ed il presente lavoro di tesi, si è deciso di considerare la cinetica proposta da questo lavoro come primo approccio (PL-1).

In riferimento alla reazione (PL-1), k è la costante cinetica della reazione diretta mentre n è una costante empirica da determinare. La costante cinetica della reazione è stata espressa secondo la relazione della costante di Arrhenius.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (4.2)$$

Nell'espressione (eq.4.2) si identificano quindi, il fattore pre-esponenziale k_0 , l'energia di attivazione della reazione di Sabatier E_a , la costante dei gas R e la temperatura T .

L'equazione PL-2 è una variante dell'equazione PL-1 che tiene conto di un possibile contributo inibitorio dovuto all'acqua.

4.3 Modello del reattore

La leggi cinetiche definite precedentemente (Tabella 4.1) devono essere integrate in un modello fluidodinamico del reattore di laboratorio prima di poter procedere con la regressione dei dati sperimentali. Il modello deve essere rappresentativo della fenomenologia che caratterizza il reattore, pur mantenendo caratteristiche di semplicità dal punto di vista matematico. Volendo evitare eccessive semplificazioni, è

doveroso premettere alla scrittura delle equazioni di bilancio una verifica dello schema fluidodinamico del reattore.

L'impianto di laboratorio impiegato per la raccolta dei dati sperimentali è costituito da un reattore tubolare a letto fisso (FBR). I reattori di laboratorio vengono progettati seguendo opportuni criteri, con lo scopo di facilitare l'ottenimento di dati da destinarsi alla modellazione cinetica. Nel caso di reattori tubolari, il sistema viene progettato affinché esso funzioni secondo lo schema fluidodinamico "plug-flow". Un reattore "plug-flow" funziona secondo uno schema asintotico rappresentativo di una situazione in cui un pacchetto fluido entrante nel sistema mantiene la propria identità fino alla sezione di uscita, dando origine ad un unico valore del tempo di contatto.

Si riportano in Tabella 4.2 i parametri fondamentali rilevati per il reattore tubolare FBR di laboratorio impiegato e, per confronto, il range tipico che è necessario rispettare per ogni variabile affinché il sistema si comporti come "plug-flow".

Tabella 4.2. Parametri fondamentali rilevati per il reattore tubolare impiegato confrontati con i valori tipici in reattori del tipo "plug-flow"

PARAMETRO	Unità di misura	Valore rilevato	Valore tipico
Diametro interno reattore (D_{IN})	mm	11	3 – 15
Diametro particelle catalitiche (D_p)	mm	<0.106	0.01 – 1
Altezza letto catalitico	mm	~12.5	5 – 150
Quantità di catalizzatore caricato	g	0.375	0.02 – 2
Diluizione del catalizzatore ($W_c:W_i$)	-	1	0 – 10
Portata totale alimentata	NI/h	1.4-5.5	3 – 60

Affinché un reattore tubolare rispetti lo schema fluidodinamico "plug-flow" è necessario che siano verificate le seguenti condizioni:

- Assenza di back-mixing, ovvero assenza di dispersione assiale;
- Assenza di gradienti radiali di temperatura e materia, ovvero totale dispersione radiale.

Lo stato fluidodinamico del reattore di laboratorio può presentare delle deviazioni dal comportamento ideale "plug-flow". In particolare gli elementi di fluido possono seguire percorsi diversi rispetto a quelli ideali per effetto della presenza di spazi morti, fenomeni ricircolatori interparticellari e canalizzazioni. Tutto ciò comporta l'instaurarsi di una distribuzione del tempo di contatto entro il reattore (*RTD, Residence Time Distribution*) a causa della quale alcuni filetti di fluido permarranno entro il sistema per più tempo rispetto

alla condizione ideale, mentre altri usciranno prima dal letto catalitico per effetto di by-pass. La curva RTD, o curva di distribuzione del tempo di contatto, si può ottenere sperimentalmente introducendo nel reattore un tracciante con un segnale di concentrazione a gradino. Quanto più il sistema si discosta dall'idealità tanto più in uscita dal reattore si otterrà un segnale a sigmoide.

La regola pratica che si deve osservare per limitare i fenomeni di by-pass suggerisce un limite inferiore (eq. 4.3) al rapporto tra diametro interno del reattore (D_{IN}) e diametro delle particelle catalitiche (D_p).

$$\frac{D_{IN}}{D_p} > 10 \quad (4.3)$$

Se le particelle di catalizzatore sono troppo grandi rispetto al diametro interno del reattore le disuniformità del grado di vuoto del letto catalitico incrementano favorendo i fenomeni di by-pass in corrispondenza della parete dove il fluido incontra un cammino preferenziale a bassa perdita di carico. Ne risulta un profilo di velocità lineare che non è piatto sulla sezione del reattore, ma che presenta dei massimi in prossimità della parete.

Il reattore al letto fisso di laboratorio oggetto della modellazione è strumentato con una termocoppia installata lungo l'asse dello stesso reattore. La presenza della stessa può indurre ulteriori disturbi fluidodinamici accentuando l'effetto di by-pass. E' stata considerata questa problematica modificando la regola precedentemente scritta come segue (eq.4.4):

$$\frac{D_{IN}}{2 \cdot D_p} > 10 \quad (4.4)$$

La relazione ottenuta è più restrittiva della precedente in quanto al diametro interno è stato sostituito il raggio interno del reattore. In ogni caso, osservando i dati riportati in Tabella 4.2, avendo il reattore un diametro interno di 11 mm e le particelle catalitiche un diametro massimo di 0.106 mm, l'equazione (eq.4.4) risulta soddisfatta.

I fenomeni di distribuzione del tempo di residenza fino a qui discussi, tengono conto di deviazioni dal comportamento fluidodinamico ideale a livello macroscopico. Dal punto di vista della scala molecolare le deviazioni dal comportamento "plug-flow" sono dovute alla nascita di fenomeni diffusivi assiali (back-mixing) che si originano spontaneamente quando la struttura geometrica del reattore e le condizioni di esercizio sono tali da favorire l'instaurarsi di gradienti assiali di materia e temperatura. La presenza di gradienti di materia lungo la direzione assiale del reattore è una proprietà intrinseca dei reattori tubolari. Tuttavia, è possibile lavorare in condizioni tali per cui i gradienti di materia influiscono poco.

La situazione critica da evitare è quella di avere un sistema di reazione che opera elevate conversioni su letti catalitici "corti". Infatti, è necessario mantenere un letto catalitico sufficientemente lungo per limitare i gradienti materiali e termici e lavorare con portate in alimentazione non troppo basse così da assicurare una velocità convettiva sufficientemente superiore rispetto ai moti diffusivi.

La diffusività assiale può essere stimata mediante correlazioni semi-empiriche che consentono la valutazione del numero adimensionale di Peclet, in ragione delle proprietà fisiche e fluidodinamiche del sistema. Una relazione che può essere impiegata per reattori catalitici a letto fisso è la seguente (eq.4.5):

$$\frac{1}{Pe_A} = \frac{0.5}{1 + \frac{3.8}{Re \cdot Sc}} + \frac{0.3}{Re \cdot Sc} \quad (4.5)$$

dove Re è il numero di Reynolds, Sc il numero di Schmidt e Pe_A è il numero di Peclét assiale.

Il numero di Peclét assiale, equazione (eq.4.6), definito in seguito, misura l'importanza relativa della velocità convettiva rispetto alla diffusività assiale ed è esprimibile come:

$$Pe_A = V \cdot \frac{D_p}{D_a} \quad (4.6)$$

Dove D_p [m] è il diametro della particella, D_a [m²/s] è la diffusività assiale e V [m/s] è la velocità fluidodinamica.

Affinché la diffusività assiale sia trascurabile rispetto al moto convettivo è necessario che il numero di Peclét sia superiore a due. Per soddisfare tale regola deve essere (eq.4.7):

$$\frac{H}{D_p} > 100 \quad (4.7)$$

con H altezza del letto catalitico, modulabile mediante diluizione con inerte, e D_p diametro delle particelle catalitiche.

Facendo riferimento ai dati riportati in Tabella 4.2, avendo il letto catalitico un'altezza pari a 12.5 mm ed essendo il diametro massimo delle particelle catalitiche pari a 0.106 mm, la relazione (eq.4.7) risulta soddisfatta.

Infine, è buona regola realizzare reattori di laboratorio isotermi e isobari in modo da semplificare la descrizione modellistica del sistema ed ottenere dei dati cinetici ragionevoli. La perdita di carico tra monte e valle del letto catalitico può essere evitata o limitata lavorando con basse portate e con particelle catalitiche di diametro non troppo piccolo. Nel presente lavoro di tesi le perdite di carico sono sempre state trascurabili per cui si può considerare il reattore isobaro.

Per realizzare un reattore isoterma è necessario smorzare il più possibile il profilo assiale di temperatura. Una possibilità è quella di diluire il catalizzatore con inerte in modo da limitare la densità del calore di reazione, distribuendola meglio lungo il reattore. In altre parole, come già osservato discutendo degli effetti di back-mixing, è necessario evitare conversioni elevate su letti catalitici corti. Tuttavia, nelle prove condotte si è scelto di esercire il reattore non diluendo il catalizzatore con un inerte questo per poter eventualmente caratterizzare i catalizzatori al termine del test, ma la lunghezza del letto è sempre stata superiore al valore critico riportato in Tabella 4.2.

I reattori tubolari "plug-flow" sono descrivibili con modelli a gradiente massimo, ovvero con modelli a trasporto monodirezionale rappresentativi di una configurazione fluidodinamica in cui si osserva una variazione dei parametri operativi unicamente lungo la direzione assiale del reattore. Dal punto di vista matematico tale situazione è descrivibile mediante equazioni differenziali ordinarie.

Il comportamento materiale del reattore di laboratorio FBR è stato descritto impiegando equazioni di bilancio per le specie chimiche di interesse nella reazione di metanazione.

Pertanto, le specie chimiche oggetto della scrittura dei bilanci materiali sono CO_2 , H_2 , H_2O e CH_4 , oltre che eventuali inerti (argon, impiegato come standard interno, ed azoto, impiegato come diluente).

Le equazioni di bilancio (eq.4.8-4.12), che costituiscono il modello del reattore sono riportate di seguito:

$$\frac{dF_{CO_2}}{dW_{cat}} = -r_{CO_2} \quad (4.8)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dW_{cat}} = -4 \cdot r_{CO_2} \quad (4.9)$$

$$\frac{dF_{CH_4}}{dW_{cat}} = r_{CO_2} \quad (4.10)$$

$$\frac{dF_{inerte}}{dW_{cat}} = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dW_{cat}} = 2 \cdot r_{CO_2} \quad (4.12)$$

Dove:

- F_i = portata molare della specie i-esima [mol/s]
- W_{cat} = carico di catalizzatore presente nel reattore [g]
- r_{CO_2} = velocità di formazione del metano [mol/s/g_{cat}]

Le condizioni iniziali, fornite in corrispondenza della sezione di ingresso del letto catalitico ($z = 0$) sono note e sono definite in base alla prova sperimentale che si vuole condurre. Queste sono riportate di seguito (eq 4.13-4.17):

$$F_{CO_2}^0 = (1 - y_{inerte}^0 - y_{H_2O}^0) \cdot \frac{F_{tot}}{1 + \frac{H_2}{CO_2} \Big|_{IN}} \quad (4.13)$$

$$F_{H_2}^0 = F_{CO_2}^0 \cdot \frac{H_2}{CO_2} \Big|_{IN} \tag{4.14}$$

$$F_{CH_4}^0 = 0 \tag{4.15}$$

$$F_{H_2O}^0 = y_{H_2O}^0 \cdot F_{tot} \tag{4.16}$$

$$F_{inerte}^0 = y_{inerte}^0 \cdot F_{tot} \tag{4.17}$$

4.4 Verifica assenza limitazioni diffusive esterne

Al fine di verificare l'assenza di limitazioni diffusive tra la fase gassosa e la superficie catalitica, si sono effettuate due prove sperimentali: nella prima prova, catalogata come *Prova 1* abbiamo caricato 0.375 g di catalizzatore diluito con inerte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in rapporto volumetrico 1:1, mentre nella seconda (*Prova 2*) abbiamo caricato una quantità doppia di catalizzatore (0.75 g), sempre diluito in rapporto volumetrico 1:1 con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tenendo costanti i valori di velocità spaziale ma variando il peso di catalizzatore inserito, si lavora in diverse condizioni fluidodinamiche in base alla velocità del gas. Il regime chimico in cui il catalizzatore deve lavorare non deve essere influenzato dalla fluidodinamica. Conducendo le due prove con peso di catalizzatore diverso, e quindi in condizioni fluidodinamiche diverse, bisogna verificare che risultino uguali le conversioni ricavate con le stesse velocità spaziali.

A tale fine sono stati calcolati i valori di conversione della CO_2 a diversi tempi di contatto, modificando le velocità spaziali. Le altre condizioni sono state tenute costanti: temperatura pari a 310°C , rapporto H_2/CO_2 pari a 4 e frazione molare di inerti in alimentazione pari a 0.1 [mol/mol]. Si riportano i risultati in Figura 4.1.

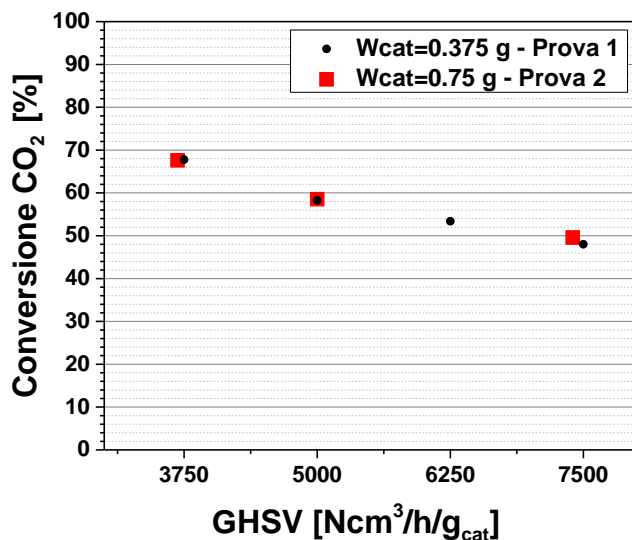


Figura 4.1 Conversione di CO_2 nelle Prove 1 e 2 al variare della GHSV e del peso di catalizzatore

Come si può osservare chiaramente in figura, gli andamenti della conversione di CO₂ per le due prove, con diverse quantità di catalizzatore caricato nel reattore, sono identici e sovrapposti per il range di velocità spaziali investigato. Questo mostra come il valore di conversione non sia influenzato dal regime fluidodinamico che si instaura nel reattore.

È stato applicato anche un criterio empirico per determinare il regime in cui lavora il catalizzatore [6]. In particolare, secondo i criteri di *Mears*, un catalizzatore lavora in regime chimico se rispetta la seguente legge (4.18):

$$\frac{r^{eff} \rho_{cat} d_{cat}}{h_m c_{CO_2}} < 0.3 \quad (4.18)$$

Dove:

- r^{eff} è la velocità di reazione effettiva,
- ρ_{cat} è la densità del catalizzatore,
- d_{cat} è il diametro delle particelle del catalizzatore,
- c_{CO_2} è la concentrazione di CO₂ in ingresso,
- h_m è il coefficiente di scambio di massa,

I valori delle diverse grandezze dell'espressione (4.18) sono stati calcolati nella condizione più restrittiva, cioè all'ingresso del reattore. La velocità di reazione effettiva è stata inserita pari alla formazione integrale di metano misurata. Il coefficiente di scambio di massa h_m è stato stimato dalla correlazione del numero di Sherwood per reattori a letto impaccato (4.19).

$$Sh = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3} \quad (4.19)$$

Dove Re è il numero di Reynolds e Sc è il numero di Schmidt. Il numero di Sherwood è risultato pari a 2.04. Il coefficiente di diffusione è stato stimato come coefficiente di diffusione della CO₂ nella miscela di alimentazione. Le proprietà fluidodinamiche della miscela in alimentazione sono state calcolate tramite il software Aspen HYSYS®. Il criterio è stato ampiamente verificato.

4.5 Regressione dei dati sperimentali

Come anticipato, l'ottenimento dei parametri adattivi per l'espressione cinetica avviene mediante regressione non lineare dei dati sperimentali attraverso i modelli cinetici illustrati in Tabella 4.1.

La cinetica di reazione, qualunque essa sia, viene incorporata nel modello del reattore tubolare "plug-flow" ed il tutto implementato in un programma di calcolo in linguaggio Fortran®, associato ad una routine di regressione non lineare multi risposta (BURNEL) sviluppata dal Prof. Buzzi-Ferraris [7].

L'integrazione del sistema di equazioni differenziali con condizioni iniziali avviene grazie alla routine di letteratura SDRIV [8], la quale sfrutta metodi multi valore, con passo ed ordine di integrazione variabile, in

modo da assicurare una precisione prefissata. La routine di regressione sfrutta algoritmi robusti ed efficienti per realizzare regressioni non lineari multi risposta e la relativa analisi statistica, assicurando un'elevata precisione e un ridotto tempo di calcolo.

Il programma di calcolo richiede all'utente un file di input contenente i dati sperimentali di conversione della CO₂ (variabile dipendente) con le corrispondenti condizioni operative (variabili indipendenti). Le variabili indipendenti di input sono: la temperatura, la pressione, il rapporto H₂/CO₂ in alimentazione, la GHSV e la percentuale di inerte (Ar+N₂) e la percentuale di acqua in alimentazione. Inoltre, tra i dati di input l'utente dovrà fornire un valore di primo tentativo per i parametri, la varianza dei dati sperimentali (calcolata come media delle varianze dei dati sperimentali di conversione di CO₂ per tutte le diverse condizioni operative fissate) ed il numero massimo di passi di integrazione. A partire dai parametri cinetici di primo tentativo forniti dall'utente, la routine SDRIV integra il sistema di equazioni di bilancio fornendo la previsione della conversione del reagente in corrispondenza della sezione di uscita del reattore. Nel caso venga fornita un'unica varianza per tutto il data set, i nuovi parametri cinetici adattivi vengono stimati dalla routine minimizzando la seguente funzione obiettivo (eq.4.20):

$$F = \frac{\sum_{i=1}^k (y_{sp,i} - y_{calc,i})^2}{s^2} \quad (4.20)$$

Dove k è il numero di prove sperimentali impiegate per la regressione, s^2 è la varianza della variabile dipendente, $y_{sp,i}$ sono le variabili sperimentali fornite ($\chi_{CO_2,sp}$) ed infine $y_{calc,i}$ sono le variabili calcolate ($\chi_{CO_2,calc}$).

La funzione F rappresenta il rapporto tra la sommatoria dei quadrati degli scarti tra dati sperimentali e calcolati dal modello e la varianza delle prove.

La varianza delle prove, relazione (eq.4.21), può essere valutata come segue:

$$s^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (\chi_{CO_2,ij}^{sp} - \overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}})^2}{p_i - 1} \quad (4.21)$$

Dove p_i il numero delle repliche della condizione sperimentale i -esima, $\chi_{CO_2,ij}^{sp}$ è la conversione di CO₂ relativa alla prova j -esima nella condizione i -esima, $\overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}}$ è la conversione di CO₂ media delle prove p_i replicate nelle stesse condizioni ed n è il numero delle condizioni investigate.

Un'altra possibilità è quella di esprimere la varianza come media pesata sul numero delle prove di cui si compone il set di dati (eq.4.22):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n p_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^{p_i} (\chi_{CO_2,ij}^{sp} - \overline{\chi_{CO_2,i}^{sp}})^2}{p_i - 1}}{k} \quad (4.22)$$

dove k è il numero totale delle prove sperimentali effettuate. La varianza così valutata è fornita come dato di input al codice di regressione.

Il set di dati sperimentali impiegati nella regressione non lineare per la stima dei parametri deve soddisfare i seguenti criteri:

- T.o.S. superiori alle 40 ore per escludere il transitorio;
- Mantenimento di ogni condizione sperimentale per almeno un paio d'ore in modo da verificarne la stazionarietà;
- Errore del bilancio atomico al carbonio minore del $\pm 5\%$.

La Tabella 4.3 riporta il set di dati sperimentali, nelle unità di misura richieste dal codice Fortran®, impiegati per la modellazione cinetica.

Tabella 4.3. Dati di input per la regressione

	# prova	P [atm]	T [°C]	H ₂ /CO ₂ [mol/mol]	GHSV [Ncm ³ /h/g _{cat}]	P _{inerte} [atm]	P _{inerte} [atm]	Conversione CO ₂ [%]
GHSV	1	1	310	4	3750	0.1	0	67.76
	2	1	310	4	3750	0.1	0	67.7
	3	1	310	4	3750	0.1	0	67.53
	4	1	310	4	5000	0.1	0	58.51
	5	1	310	4	5000	0.1	0	58.17
	6	1	310	4	5000	0.1	0	58.22
	7	1	310	4	5000	0.1	0	58.12
	8	1	310	4	5000	0.1	0	58.24
	9	1	310	4	6250	0.1	0	53.35
	10	1	310	4	6250	0.1	0	53.32
	11	1	310	4	6250	0.1	0	53.3
	12	1	310	4	6250	0.1	0	53.57
	13	1	310	4	6250	0.1	0	53.57
	14	1	310	4	7500	0.1	0	48.01
	15	1	310	4	7500	0.1	0	47.96
	16	1	310	4	7500	0.1	0	48.01
	17	1	310	4	7500	0.1	0	48.18
	18	1	310	4	8750	0.1	0	44.5
	19	1	310	4	8750	0.1	0	44.5
	20	1	310	4	8750	0.1	0	44.52
	21	1	310	4	8750	0.1	0	44.64
	22	1	310	4	8750	0.1	0	44.68
	23	1	310	4	10000	0.1	0	40.89
	24	1	310	4	10000	0.1	0	41.09
	25	1	310	4	10000	0.1	0	41.28
	26	1	310	4	10000	0.1	0	41.35
	27	1	310	4	10000	0.1	0	41.16
	28	1	310	4	10000	0.1	0	41.39
TEMPERATURA	29	1	250	4	5000	0.1	0	13.84
	30	1	250	4	5000	0.1	0	13.84
	31	1	250	4	5000	0.1	0	13.79
	32	1	250	4	5000	0.1	0	14.14
	33	1	250	4	5000	0.1	0	13.96
	34	1	270	4	5000	0.1	0	25.69
	35	1	270	4	5000	0.1	0	25.69
	36	1	270	4	5000	0.1	0	25.59
	37	1	290	4	5000	0.1	0	41.52
	38	1	290	4	5000	0.1	0	41.4
	39	1	290	4	5000	0.1	0	41.46
	40	1	290	4	5000	0.1	0	41.42
	41	1	310	4	5000	0.1	0	58.17
	42	1	310	4	5000	0.1	0	58.22
	43	1	310	4	5000	0.1	0	58.12
	44	1	310	4	5000	0.1	0	58.24
	45	1	330	4	5000	0.1	0	74.32

	46	1	330	4	5000	0.1	0	74.39
	47	1	330	4	5000	0.1	0	74.43
	48	1	350	4	5000	0.1	0	82.45
	49	1	350	4	5000	0.1	0	82.41
	50	1	350	4	5000	0.1	0	82.5
	51	1	350	4	5000	0.1	0	82.43
	52	1	350	4	5000	0.1	0	82.5
	53	1	350	4	5000	0.1	0	82.57
	54	1	370	4	5000	0.1	0	86.76
	55	1	370	4	5000	0.1	0	86.73
	56	1	370	4	5000	0.1	0	86.8
	57	1	370	4	5000	0.1	0	86.87
	58	1	370	4	5000	0.1	0	86.92
	59	1	370	4	5000	0.1	0	86.83
	60	1	390	4	5000	0.1	0	86.41
	61	1	390	4	5000	0.1	0	86.44
	62	1	390	4	5000	0.1	0	86.42
	63	1	390	4	5000	0.1	0	86.47
	64	1	390	4	5000	0.1	0	86.48
	65	1	390	4	5000	0.1	0	86.45
66	1	410	4	5000	0.1	0	84.33	
67	1	410	4	5000	0.1	0	84.35	
68	1	410	4	5000	0.1	0	84.25	
69	1	410	4	5000	0.1	0	84.34	
P _{H2} COSTANTE=0.46 atm	70	1	310	1.032	5000	0.1	0	18.2
	71	1	310	1.032	5000	0.1	0	18.12
	72	1	310	1.032	5000	0.1	0	18.14
	73	1	310	1.032	5000	0.1	0	18.03
	74	1	310	2	5000	0.3145	0	34.21
	75	1	310	2	5000	0.3145	0	34.22
	76	1	310	2	5000	0.3145	0	34.1
	77	1	310	2	5000	0.3145	0	34.25
	78	1	310	3	5000	0.3906	0	49.56
	79	1	310	3	5000	0.3906	0	49.66
	80	1	310	3	5000	0.3906	0	49.66
	81	1	310	3	5000	0.3906	0	49.6
	82	1	310	4	5000	0.4287	0	63.69
	83	1	310	4	5000	0.4287	0	63.76
	84	1	310	5	5000	0.4516	0	76.3
	85	1	310	5	5000	0.4516	0	76.37
	86	1	310	5	5000	0.4516	0	76.43
	87	1	310	5	5000	0.4516	0	76.26
P _{CO2} COSTANTE=0.15 atm	88	1	310	2	5000	0.5431	0	34.95
	89	1	310	2	5000	0.5431	0	34.99
	90	1	310	2	5000	0.5431	0	35.05
	91	1	310	2	5000	0.5431	0	35.04
	92	1	310	4	5000	0.2385	0	61.35
	93	1	310	4	5000	0.2385	0	61.34
	94	1	310	4	5000	0.2385	0	61.44
	95	1	310	5	5000	0.0862	0	71.51
	96	1	310	5	5000	0.0862	0	71.59
	97	1	310	5	5000	0.0862	0	71.52
	98	1	310	5	5000	0.0862	0	71.57
INERTI	99	1	310	4	5000	0.1	0	60.08
	100	1	310	4	5000	0.1	0	60.23
	101	1	310	4	5000	0.1	0	60.31
	102	1	310	4	5000	0.1	0	60.18
	103	1	310	4	5000	0.2	0	61.47
	104	1	310	4	5000	0.2	0	61.62
	105	1	310	4	5000	0.2	0	61.69

	106	1	310	4	5000	0.2	0	61.47
	107	1	310	4	5000	0.3	0	62.96
	108	1	310	4	5000	0.3	0	62.89
	109	1	310	4	5000	0.3	0	63.18
	110	1	310	4	5000	0.3	0	63.17
	111	1	310	4	5000	0.4	0	65.29
	112	1	310	4	5000	0.4	0	65.2
	113	1	310	4	5000	0.4	0	65.19
	114	1	310	4	5000	0.4	0	65.18
P _{H2O}	115	1	310	4	5000	0.3	0	60.32
	116	1	310	4	5000	0.3	0	60.45
	117	1	310	4	5000	0.3	0	60.41
	118	1	310	4	5000	0.3	0	60.26
	119	1	310	4	5000	0.272	0.028	59.71
	120	1	310	4	5000	0.272	0.028	59.77
	121	1	310	4	5000	0.272	0.028	59.68
	122	1	310	4	5000	0.272	0.028	59.72
	123	1	310	4	5000	0.244	0.056	58.73
	124	1	310	4	5000	0.244	0.056	58.86
	125	1	310	4	5000	0.244	0.056	58.38
	126	1	310	4	5000	0.244	0.056	58.56
	127	1	310	4	5000	0.216	0.084	57.34
	128	1	310	4	5000	0.216	0.084	57.35
	129	1	310	4	5000	0.216	0.084	57.37
130	1	310	4	5000	0.216	0.084	57.66	
STD	131	1	310	4	5000	0.1	0	59.35
	132	1	310	4	5000	0.1	0	59.34
	133	1	310	4	5000	0.1	0	59.34
	134	1	310	4	5000	0.1	0	59.36
	135	1	310	4	5000	0.1	0	59.44
	136	1	310	4	5000	0.1	0	59.6
	137	1	310	4	5000	0.1	0	59.76
	138	1	310	4	5000	0.1	0	59.66
	139	1	310	4	5000	0.1	0	59.7
	140	1	310	4	5000	0.1	0	59.69
	141	1	310	4	5000	0.1	0	59.77
	142	1	310	4	5000	0.1	0	59.86
	143	1	310	4	5000	0.1	0	60.04
	144	1	310	4	5000	0.1	0	59.98
	145	1	310	4	5000	0.1	0	59.96
	146	1	310	4	5000	0.1	0	60.35
	147	1	310	4	5000	0.1	0	60.22
	148	1	310	4	5000	0.1	0	60.22
	149	1	310	4	5000	0.1	0	60.1
	150	1	310	4	5000	0.1	0	60.15
	151	1	310	4	5000	0.1	0	60.08
	152	1	310	4	5000	0.1	0	60.23
	153	1	310	4	5000	0.1	0	60.31
	154	1	310	4	5000	0.1	0	60.18

La varianza dei dati di conversione di CO₂, altro parametro da fornire come input al programma Fortran®, è pari a 2.1448 E-5.

4.6 Studio cinetico

4.6.1 PL-1

Dalla regressione dei dati sperimentali raccolti al variare delle singole prove si riportano di seguito i risultati numerici ottenuti dei parametri per il modello cinetico.

Tabella.4.4. Risultati ottenuti dalla regressione del set di dati sperimentali utilizzando equazione PL-1

E_{att} [kJ/mol]	n	k [mol/(s*g _{cat} *atm ⁵ⁿ)]
67.82	0.149	17.9

I risultati ottenuti presentano un indice di correlazione pari 0.993 ed un errore percentuale medio pari al 3.58% tra il valore di conversione di CO₂ sperimentale ed il valore di conversione previsto dal modello con i parametri adattivi riassunti nella Tabella. 4.4. Si osserva che l'energia di attivazione è in linea con il valore proposto da Lunde et al. [7] (70.671 kJ/mol), mentre l'ordine di reazione è leggermente inferiore.

Il controllo delle prestazioni del modello viene effettuato mediante un parity-plot, dove i dati di conversione della CO₂ calcolata dal modello sono diagrammati in funzione della conversione della CO₂ osservata sperimentalmente (Figura 4.2). Si sono ritenute ragionevoli le previsioni che rientrano all'interno di una banda di variazione pari al ±10% rispetto alla bisettrice, come si può osservare dalla Figura 4.2 si osserva che le previsioni sono soddisfacenti.

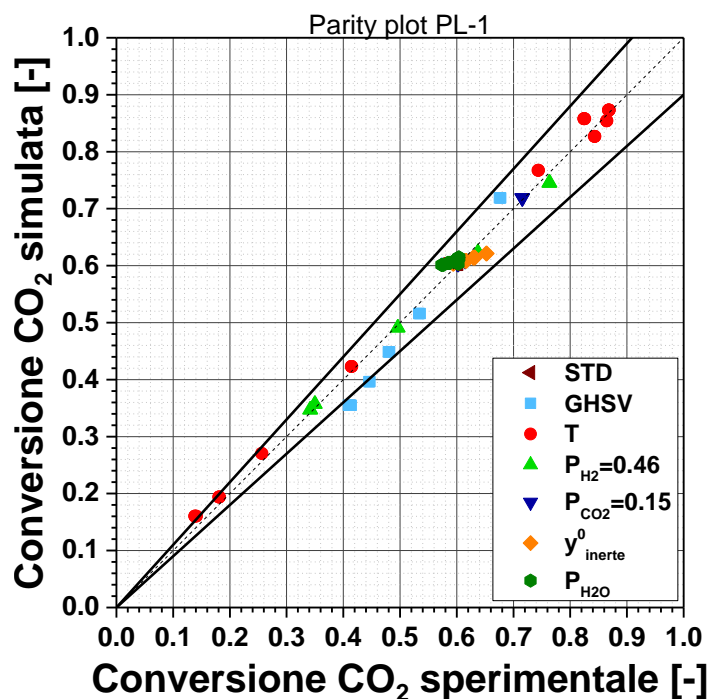


Figura 4.2. Parity-plot per il modello PL-1

La bontà del modello analizzato in termini di parity-plot, viene ora verificata simulando gli effetti delle variabili operative cioè temperatura, velocità spaziale, il rapporto H_2/CO_2 , diluizione e pressione parziale di acqua in alimentazione. I valori ottenuti dalla simulazione sono confrontati con i dati sperimentali in Figura 4.3.

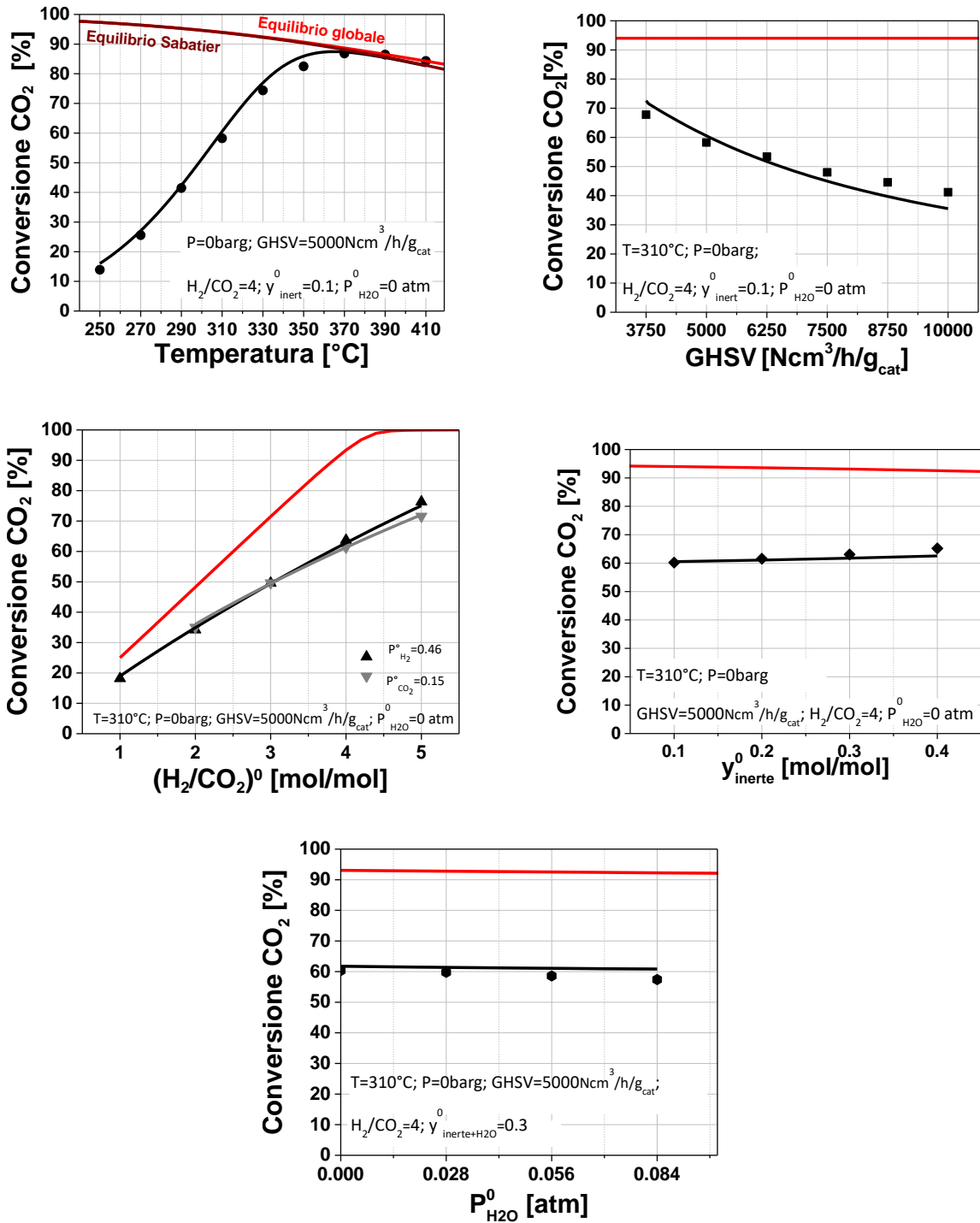


Figura 4.3. Simulazione della conversione di CO_2 al variare delle variabili operative

Dal punto di vista qualitativo, il modello propone un buona simulazione dell'effetto della temperatura in accordo con i dati sperimentali. Si nota come inizialmente, all'aumentare della temperatura la conversione di CO₂ aumenti con pendenza quasi lineare, questo perché il sistema si trova in condizioni cinetiche. Successivamente, in corrispondenza di un ulteriore aumento della temperatura (T>350°C), il modello rispetta il vincolo termodinamico per la reazione di Sabatier.

Per quanto riguarda la simulazione dell'effetto della velocità spaziale, si nota come il modello non fitti perfettamente i dati, anche se tutti i punti ad eccezione del punto a spaziale maggiore, si trovano all'interno della forbice del 10% di errore, come visibile dal parity-plot. Il modello è comunque in accordo con i dati sperimentali, prevedendo una diminuzione della conversione di CO₂ all'aumentare della GHSV. In queste condizioni, aumenta di fatto il tempo di residenza della miscela dei gas reagenti all'interno del letto catalitico, favorendo quindi la conversione. Si nota inoltre come il modello sovrastimi la conversione nelle condizioni di bassa GHSV. Questo scostamento potrebbe essere imputato al fatto che ad alte conversioni potrebbero essere coinvolti fenomeni di inibizione dei prodotti di cui il modello PL-1 non tiene conto.

Anche nel caso della variazione del rapporto H₂/CO₂, si osserva che il modello descrive correttamente l'incremento della conversione all'aumentare del rapporto H₂/CO₂ in alimentazione, così come nel caso della diluizione dell'alimentazione con gas inerte, anche se questo effetto, come visto in precedenza, non è marcato.

Per quanto riguarda l'effetto dell'acqua, il modello proposto non tiene conto di un possibile effetto inibente. Visto che l'effetto non è particolarmente marcato nel range di pressioni di acqua analizzato, il modello non si discosta molto dai dati sperimentali. Il calo di conversione visto dalla simulazione con il modello PL-1 all'aumentare della pressione di acqua è dovuto alla diminuzione del gas inerte alimentato al reattore, in modo tale di lavorare a spaziale costante.

4.6.2 PL-2

Dalla regressione dei dati sperimentali raccolti al variare delle singole prove si riportano di seguito i risultati numerici ottenuti dei parametri per il modello PL-2.

Tabella.4.5. Risultati ottenuti dalla regressione del set di dati sperimentali utilizzando equazione PL-2

$E_{att} [kJ/mol]$	n	$k [mol/(s * g_{cat} * atm^{5n})]$	$\alpha [1/atm]$
84.77	0.179	970.3	3.61

I risultati ottenuti presentano un indice di correlazione pari 0.998 ed un errore percentuale medio pari al 1.86% tra il valore di conversione di CO₂ sperimentale ed il valore di conversione previsto dal modello con i parametri adattivi riassunti nella Tabella. 4.5. Per il modello PL-2 l'energia di attivazione calcolata è leggermente superiore rispetto a quella calcolata con il modello PL-1, così come anche l'ordine di reazione.

La Figura 4.4 riporta il parity-plot per il modello PL-2. Si notano come tutti i dati si trovano in prossimità della bisettrice, indice di un miglior fitting quindi una minore differenza tra i valori di conversione di CO₂ simulati e sperimentalmente calcolati.

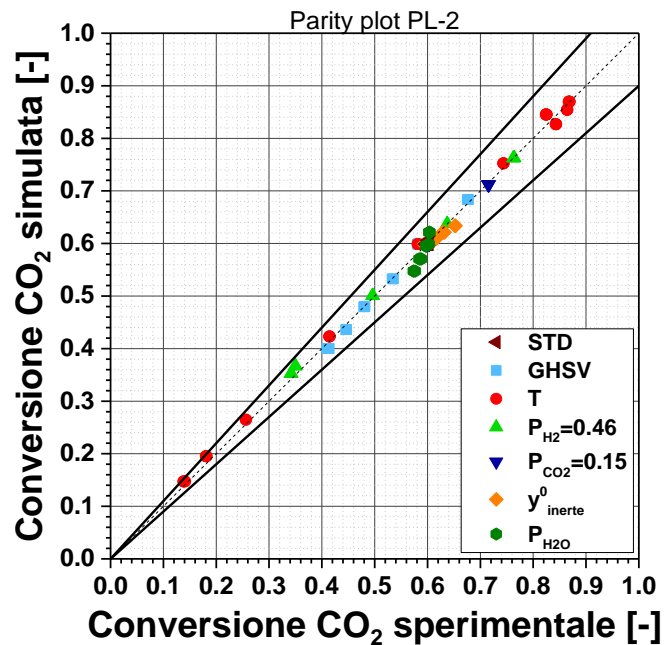


Figura 4.4. Parity-plot per il modello PL-2

Dalla Figura 4.4 si nota come inserire un termine di inibizione dovuta all'acqua consente al modello PL-2 di prevedere meglio i dati sperimentali rispetto al modello PL-1, come mostra anche la Figura 4.5 che riporta le simulazioni degli effetti delle variabili operative ispezionate in questo studio.

L'effetto della velocità spaziale e della pressione parziale di acqua in alimentazione erano quelli previsti peggio dalla PL-1. Tramite il termine di inibizione a causa dell'acqua, il modello PL-2 risulta essere molto più performante.

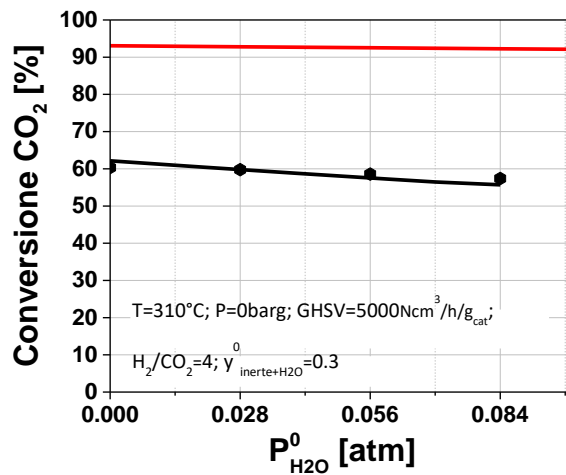
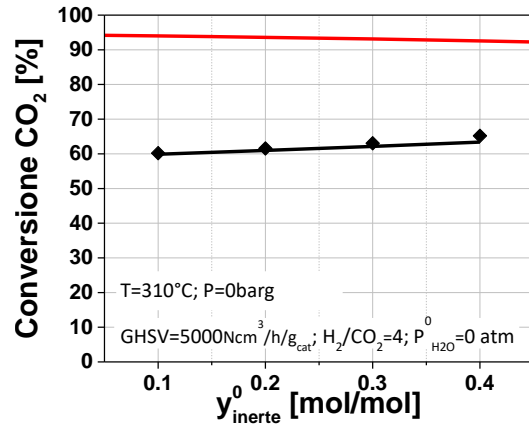
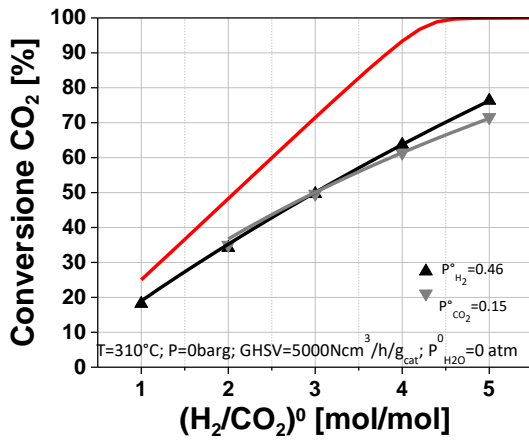
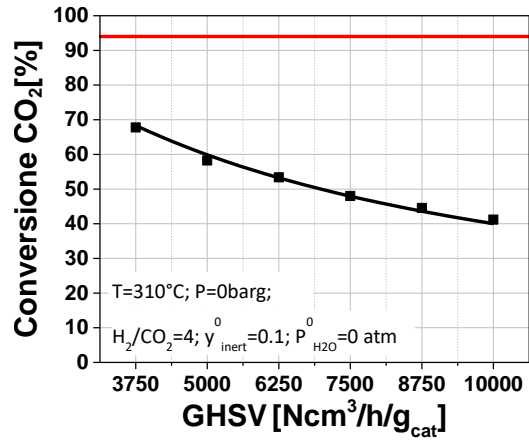
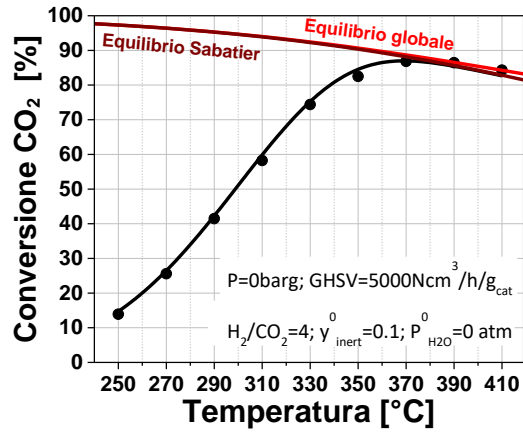


Figura 4.5. Simulazione della conversione di CO₂ al variare delle variabili operative

Conclusioni

I test di attività per la reazione di Sabatier condotti su un catalizzatore commerciale hanno evidenziato come tale sistema sia attivo nel range di temperature compreso tra i 250°C e i 410°C con conversioni di CO₂ comprese fra 18-87% e selettività a metano prossime al 99%. Temperature superiori ai 350°C non sono consigliabili perché il sistema approssima all'equilibrio termodinamico, condizione in cui all'incrementare della temperatura la conversione decresce, essendo la reazione di Sabatier fortemente esotermica. Si è inoltre osservato che il sistema commerciale è caratterizzato da un transitorio iniziale di circa 40 ore durante il quale la conversione di CO₂ progressivamente incrementa fino al raggiungimento delle condizioni stazionarie. Così come la conversione, anche la selettività a metano durante il transitorio evolve anche se l'incremento è molto più modesto.

Lo studio delle condizioni operative ha permesso di definire un range ottimale di GHSV che è compreso tra 3750 e 6250 Ncm³/h/g_{cat}, valori più elevati determinano minori tempi di residenza con conseguente riduzione della conversione. È inoltre preferibile lavorare impiegando un rapporto dei reagenti in alimentazione pari a quello stechiometrico. Infatti, essendo la reazione di idrogenazione, è chiaro che un aumento della frazione dell'agente idrogenante spinge la conversione in maniera proporzionale all'incremento della suddetta frazione, ma una scelta di ottimo economica porta a preferire il rapporto stechiometrico a rapporti più elevati. La presenza di gas inerte in alimentazione non ha un effetto marcato in termini di conversione di CO₂.

Il catalizzatore modello ha mostrato come la presenza di CO nella carica di alimentazione comporti una disattivazione nel tempo, osservabile con una diminuzione delle performance catalitiche, anche se nelle prime ore in cui si alimenta CO/CO₂/H₂ in rapporto H/C=costante, la presenza di CO comporta un leggero aumento della conversione totale del carbonio, quindi una maggior produzione di metano. Dallo studio si evince come la disattivazione sia correlata alla quantità di CO alimentato, maggiore quantità comportano maggiori disattivazione, e alla temperatura, minori temperature comportano maggiori disattivazioni. Il fenomeno di disattivazione risulta comunque essere reversibile, in quanto eliminando il CO dalla carica in alimentazione, l'attività del catalizzatore risale nel tempo, anche se molto più lentamente rispetto alla velocità di disattivazione. Una rigenerazione del catalizzatore è possibile tramite un trattamento di idrogenazione simile allo stadio di attivazione. Questo condizionamento riporta l'attività del catalizzatore a livelli uguali al caso pre-disattivazione.

Lo studio dell'effetto dell'acqua sulle performance catalitiche ha mostrato come questo sia di tipo cinetico e non disattivante. Infatti testando diverse concentrazioni di acqua in alimentazione, l'attività ha mostrato un calo a gradino nel caso di presenza di acqua, ritornando allo stesso valore in condizioni secche. Questo effetto può essere spiegato con un'inibizione cinetica dovuta alla maggior presenza di acqua nell'ambiente di reazione.

I dati sperimentali raccolti durante lo studio degli effetti delle condizioni operative sulle prestazioni del catalizzatore (temperatura, velocità spaziale, concentrazioni in alimentazione) sono stati utilizzati per lo sviluppo di due modelli cinetici empirici. Entrambi prevedono in maniera efficiente i comportamenti catalitici, essendo in grado di simulare i dati con errore medio inferiore al 4%. L'aggiunta di un termine dovuto all'inibizione dell'acqua ha mostrato un aumento di precisione del modello (errore percentuale

medio inferiore al 2%), riuscendo a descrivere in maniera ottimale l'effetto della presenza di acqua nella carica di alimentazione, così come anche l'effetto della velocità spaziale del gas alimentato.

Riferimenti bibliografici

1. C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco e V. Specchia, "CO-selective methanation over Ru- γ -Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEM FC applications", *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010), pp. 590-596.
2. G. A. Mills e F. W. Steffgen, "Catalytic Methanation", *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 8 (1974), pp. 159-210.
3. D. Wagman, J. Kilpatrick, W. Taylor, K. Pitzer e F. Rossini, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1945.
4. K. S. B. Pitzer, *Thermodynamics*, Lewis and Randal, New York: McGraw-Hill, 1961.
5. P. J. Lunde e F. L. Kester, "Carbon Dioxide Methanation on a Ruthenium Catalyst", *Ind. Chem. Process. Dev.* 13 (1974), pp.27-33.
6. F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen «On the kinetics of methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x» *App. Catal. B: Environmental*, vol. 181, pp. 504-516, 2016.
7. G. Donati et al., «Powerful Method for Hougen-Watson Model Parameter Estimation with Integral Conversion Data» *Chemical Engineering Science*, 1974.
8. D. Kahaner et al., *Numerical Methods and Software*, Prentice Hall, 1988.

Presentation of Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes (LCCP)

The Laboratory of Catalysis and Catalytic Processes (LCCP) is a research group at Department of Energy of Politecnico di Milano that has pioneered multidisciplinary research in the science and engineering of heterogeneous catalysis. According to the LCCP vision, the investigation of catalytic phenomena at the nano-, micro- and macro-scale by an integrated approach, combining experiments and modelling, provides unparalleled potential for process development and intensification in many crucial industrial sectors.

In the last decades the research activity of the group has gradually expanded from applications in industrial chemical processes to novel fields associated with energy conversion, environmental protection and sustainable production of chemicals. The mission of LCCP is to develop new fundamental understanding of key catalytic chemistry in the field of catalysis science, spanning from fundamental research to industrial applications, with a strong connection with the industrial world, world-leading universities and research centers.

The LCCP was established in the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering in early '70, under the guide of professor Pio Forzatti. More than 40 people work currently at LCCP, comprising 5 full professors, 3 associate professors, 3 assistant professors, 3 post-doc researchers, 10 PhD students, 20 students involved in master or bachelor thesis activities, 3 dedicated technical and administrative personnel and 1 temporary laboratory assistant.

Since 2003, after a severe selection, LCCP is member of NEMAS (NanoEngineered MAterials and Surfaces center) a network of labs at Politecnico di Milano which has been funded by the Italian Government as a centre of excellence devoted to the design, production, study and application of micro and nanostructured materials and surfaces. In 2003 **LCCP** joined EUROKIN, a consortium of industrial and academic members founded in 1998, whose aim is the implementation of best practice in the area of chemical reaction kinetics, particularly in the industrial environment.

Since 2005 **LCCP** is a member of IDECAT (Integrated DEsign of CATalytic Nanomaterials for Sustainable Production) a network of excellence of 37 laboratories from 17 Institutions in Europe, which is funded by EU with the target to create a coherent framework of research, know-how and training between the various catalysis communities (heterogeneous, homogeneous, bio-catalysis) with the objective of achieving a lasting integration between the main European Institutions in the area. In 2007 an international peer review process of the research groups of Politecnico di Milano has evaluated **LCCP** as follows: "Grade 4/4. This is widely recognised as an outstanding research group".

Since 2008 the **LCCP** is part of the Department of Energy of Politecnico di Milano.

The **LCCP** developed a comprehensive multidisciplinary multiscale approach for the study of catalytic reactions. This approach starts from the control of the catalyst properties at the nanoscale level (active sites and porosity) achieved by adequate preparation and characterization techniques (morphological, structural, bulk and surface physico-chemical characterization) and combines such control with surface reactivity/mechanism/kinetics studies performed under steady state and transient conditions. To obtain a more comprehensive and complementary picture such investigations are coupled with surface characterization by ex-situ and in-situ techniques at a molecular level performed through collaboration with other research groups with specific expertise.

At the microscale level **LCCP** has developed a deep knowledge in the techniques for the preparation of both powdered and structured catalysts. **LCCP** has a strong expertise in conventional preparation methods such as impregnation (dry and wet) and coprecipitation; **LCCP** also developed techniques both for the production of bulk structured catalysts and for the deposition of active catalyst layers with controlled porosity and good adhesion properties onto structured supports of different geometries (honeycomb, foams, clothes, slabs) and materials (ceramic and metallic).

From a theoretical point of view **LCCP** has devoted considerable efforts to the assessment of heat, mass and momentum transfer properties of the structured catalysts which are governed by the peculiar geometrical and hydrodynamics features at the millimeter and sub-millimeter scale. In order to cope with the applied focus of its research activity, the background acquired on the characteristic phenomena at the nano- and the macro-scale is finalized to experimental and modeling studies at the reactor scale. **LCCP** has a wide capability of testing catalytic reactors ranging from small laboratory to pilot scale covering operating conditions up to 1000°C and 100bar, including structured catalytic reactors for kinetic measurement in short contact time reactions able to cope with the extremely fast and very exothermic reactions characteristics of such processes. **LCCP** has also a wide experience in the development and use of steady state and transient mathematical models, implementing advanced numerical methods, complex kinetics and detailed description of transport phenomena at the different levels of scale.

Catalytic processes for energy and transport applications have been of growing importance in recent years in view of the reduction of the environmental impact and of the diversification of energy sources. Since more than two decades the Laboratory of Catalysis and Catalytic processes of Dipartimento di Energia has been involved in several research topics within these areas including: novel energy conversion systems with minimal environmental impact; production of clean liquid fuels from natural gas; clean up processes of exhaust combustion gases. The investigated processes at LCCP are reported below.

Energy conversion:

- Catalytic Combustion of methane
- Hydrogen Production for Fuel Cells Applications by Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons
- Fischer-Tropsch synthesis
- CO₂ activation

Environmental protection:

- NH₃-Selective Catalytic Reduction of NO_x for mobile applications
- NO_x abatement in exhaust gases from vehicles
- Combined Soot Combustion and NO_x Removal

Sustainable production of chemicals and materials:

- Process Intensification and Sustainability
- First-principles guided chemical reaction engineering

Electrocatalysis

- Hydrogen Production via Water Splitting
- Hydrogen Utilization in Solid Oxide Fuel Cells.