

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II



Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica
(XX Ciclo)

**PRODUZIONE DI IDROGENO A PARTIRE DA
METANO IN UN REATTORE AUTOTERMICO**

Relatore:

Prof. Gennaro Volpicelli

Candidata:

Ing. Lucia Salemme

Comitato scientifico

Prof. Silvestro Crescitelli

Ing. Marino Simeone

Indice

Introduzione	4
1.1 Generalità sul Vettore Idrogeno	4
1.2 Produzione e Usi	5
1.3 Stoccaggio e Trasporto	8
1.4 Processi di produzione di syngas	10
1.4.1 <i>Steam Reforming</i>	10
1.4.2 <i>Partial Oxidation</i>	16
1.4.3 <i>Parziale ossidazione catalitica</i>	19
1.4.4 <i>Autothermal Reforming</i>	24
1.5 Configurazioni reattoristiche alternative	30
1.5.1 <i>Reattori a membrana</i>	31
1.5.2 <i>Reattori catalitici a parete</i>	32
1.5.3 <i>Reattori con preriscaldamento integrato per la CPO</i>	35
1.5.4 <i>Reverse Flow Reactor</i>	35
1.6 Scopo del lavoro	42
Apparato Sperimentale	45
2.1 Sezione di alimentazione	47
2.2 Sezione reattoristica	49
2.2.1 <i>Modifiche apportate alla sezione reattoristica per la realizzazione dell'inversione del flusso dei reagenti</i>	51
2.3 Sezione di pretrattamento e smaltimento dei gas	54
2.4 Sezione di analisi	56

2.5	Materiali utilizzati	58
2.6	Programma di acquisizione dati	59
Prove preliminari		61
3.1	Messa in esercizio dell'unità di vaporizzazione dell'acqua	61
3.2	Messa in esercizio della torcia catalitica	64
3.2.1	Prove sperimentali	65
3.3	Prove preliminari	67
3.4	Prove di durata del catalizzatore	68
Modello Termodinamico		69
4.1	Validazione del modello termodinamico	70
Protocollo Sperimentale		72
5.1	Preparazione del reattore	72
5.2	Start up dell'impianto	73
5.3	Messa a punto della misura IR	74
Risultati Sperimentali in Regime Stazionario		78
6.1	Confronto tra due diverse metodiche di acquisizione della temperatura	79
6.2	Reforming autotermico del metano sul Nichel	81
6.2.1	Prove al variare della portata di alimentazione	81
6.2.2	Prove al variare della composizione di alimentazione	83
6.2.3	Confronto tra i risultati sperimentali e quelli termodinamici	94

6.2.4	<i>Effetto della temperatura del forno</i>	95
6.2.5	<i>Determinazione delle condizioni operative ottimali dell'ATR</i>	97
6.2.6	<i>Effetto della riduzione sul catalizzatore al Nichel</i>	100
6.3	Reforming autotermico del metano sul Rodio	104
6.3.1	<i>Prove al variare della portata di alimentazione</i>	104
6.3.2	<i>Prove al variare della composizione di alimentazione</i>	105
6.4	Confronto Nichel-Rodio	112
 Risultati Sperimentali in Regime Dinamico		116
7.1	Evoluzione temporale dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico	118
7.2	Prove al variare del periodo di inversione del flusso dei reagenti	123
7.3	Prove al variare della portata di alimentazione	127
7.4	Prove al variare della composizione di alimentazione	131
7.5	Prove al variare della lunghezza della zona inerte	134
7.6	Effetto dell'aggiunta dell'acqua	135
9.6.1	<i>Prove al variare del periodo di inversione dei reagenti</i>	135
9.6.2	<i>Prove al variare della portata complessiva di alimentazione</i>	139
9.6.3	<i>Prove al variare del rapporto H_2O/CH_4</i>	141
7.7	Confronto tra RFR e SS con preriscaldamento esterno	143
 Conclusioni		146
 Bibliografia		151
 Indice delle Figure		158
 Indice delle tabelle		164

Introduzione

1.1 Generalità sul Vettore Idrogeno

Negli ultimi anni l'idrogeno sta diventando una alternativa allettante per sostenere il consumo energetico con un ridotto impatto ambientale. Un sistema energetico basato sull'idrogeno è stimato come un'opzione praticabile e vantaggiosa per sviluppare servizi energetici di alta qualità in un'ampia gamma di applicazioni in maniera efficiente, pulita e sicura, incontrando risultati di sostenibilità. L'idrogeno costituisce, inoltre, un complemento ideale all'elettricità; entrambi sono vettori energetici di altissima qualità, non contengono carbonio e generano pochissime o nessuna emissione di inquinanti nel punto di utilizzo: l'elettricità, tuttavia, è in svantaggio per quel che concerne lo stoccaggio, là dove l'idrogeno è più soddisfacente.

L'idrogeno può essere utilizzato sia nei motori a combustione interna che nelle fuel cell, per la produzione di corrente continua generata dalla reazione elettrochimica tra un combustibile e un'ossidante.

L'idrogeno, tuttavia, non rappresenta una fonte primaria di energia, bensì un vettore energetico, che può essere accumulato, trasportato e utilizzato come un combustibile gassoso, ma deve comunque essere prodotto. La principale fonte di produzione di idrogeno è attualmente rappresentata dagli idrocarburi, sebbene sarebbe più auspicabile partire da fonti rinnovabili: in tal caso, i paesi in via di sviluppo risulterebbero avvantaggiati, vista la maggiore quantità di risorse, pur non disponendo delle infrastrutture necessarie. Viceversa, nei paesi industrializzati, dove è più massiccia la presenza di infrastrutture (si pensi alle reti del gas naturale), si opterà inizialmente per fonti non rinnovabili, con sistemi come lo Steam Reforming, Partial Oxidation ed Autothermal Reforming.

Uno degli ostacoli principali all'introduzione dell'idrogeno come vettore energetico è la mancanza di infrastrutture adeguate a distribuire l'idrogeno da grossi siti di produzione alle piccole utenze. Ciò rende la realizzazione di grossi impianti di produzione di

idrogeno un obiettivo di lungo termine, mentre una soluzione di breve e medio termine deve prevedere la realizzazione di piccole unità di produzione di idrogeno, installate nei pressi dell'utenza.

1.2 Produzione e Usi

Il principale utilizzo dell'idrogeno è rappresentato dai sistemi basati sulle fuel cell.

Tali sistemi, quando alimentati da idrogeno puro, presentano delle efficienze energetiche di gran lunga superiori rispetto a quelle ottenute nei comuni motori a combustione interna, con un impatto ambientale praticamente nullo.

In una cella a idrogeno/ossigeno con elettrolita acido, l'idrogeno molecolare gassoso viene alimentato all'anodo. Le molecole di idrogeno perdono gli elettroni e diventano ioni H^+ ; questi ultimi, passando attraverso lo strato elettrolita, si spostano al catodo dove si combinano con l'ossigeno e formano acqua; gli elettroni rilasciati, invece, fluiscono dall'anodo al catodo attraverso un cavo elettrico producendo lavoro [1]. La reazione complessiva può essere vista come una combustione a freddo tra idrogeno e ossigeno, poiché avviene a temperature decisamente inferiori di quelle di un tradizionale processo a fiamma aperta, escludendo, di fatto, la produzione di ossidi di azoto, contrariamente a qualsiasi processo a fiamma aperta. A seconda dell'elettrolita impiegato e della temperatura di funzionamento, si distinguono cinque tipi diversi di celle a combustibile:

- ✓ Polymer Electrolyte/ membrane (PEM)
- ✓ Alkaline fuel cell (AFC)
- ✓ Phosphoric acid fuel cell (PAFC)
- ✓ Molten carbonate fuel cell (MCFC)
- ✓ Solid oxide fuel cell (SOFC)

In tabella 1 riportiamo le caratteristiche principali di tali celle evidenziandone i relativi vantaggi e svantaggi, nonché i rispettivi campi di applicazione.

Le PEM alimentate ad idrogeno sembrano essere le più promettenti per la produzione decentralizzata di energia, per impieghi sia mobili che fissi, grazie alla loro elevata compattezza, basso peso, alta modularità, alta densità di potenza, buona efficienza e rapidità di risposta.

Fuel Cell	Elettrolita	T (°C)	Reazioni
PEM	Membrana polimerica	60-100	Anodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catodo: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Cell: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
AFC	Soluzione acquosa di KOH	90-100	Anodo: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ Catodo: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ Cell: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
PAFC	Acido fosforico concentrato	175-200	Anodo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ Catodo: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ Cell: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
MCFC	Soluzioni liquide di Litio, sodio e/o carbonato di potassio	600-1000	Anodo: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ Catodo: $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ Cell: $H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$
SOFC	Ossidi di Zirconio con piccole quantità di yttria	600-1000	Anodo: $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Catodo: $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ Cell: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$
Fuel Cell	Applicazioni	Vantaggi	Svantaggi
PEM	Trasporto Applicazioni stazionarie	Bassa Temperatura Veloci start-up	Necessità di catalizzatori di bassa T Alta sensibilità alle impurezze del fuel
AFC	Applicazioni militari Applicazioni aerospaziali	Reazioni più veloci senza l'uso di catalizzatori	Corrosione degli elettrodi con CO ₂
PAFC	Trasporto Applicazioni stazionarie	Efficienze > 85% H ₂ impuro come fuel	Catalizzatori al Pt Bassa potenza Grosse dimensioni
MCFC	Applicazioni stazionarie	Alta Temperatura *	Corrosione e degradazione Dei componenti della cella
SOFC	Applicazioni stazionarie	Alta Temperatura *	Corrosione e degradazione Dei componenti della cella
* Il vantaggio di avere alte temperature risiede nel fatto che si hanno alte efficienze, possibilità di lavorare con qualunque tipo di combustibile, flessibilità nella scelta di un catalizzatore meno costoso.			

Tabella 1: Confronto tra cinque tipi di fuel cell

L'idrogeno tuttavia non rappresenta una fonte primaria di energia, bensì un vettore, e come tale deve essere prodotto.

Attualmente, i principali processi di produzione di idrogeno utilizzati nell'ambito della tecnologia industriale sono basati sull'utilizzo di idrocarburi. Tali processi sono caratterizzati da un primo stadio di produzione di idrogeno e monossido di carbonio (syngas), da due stadi di CO shift, ove decorre la trasformazione del monossido di carbonio in idrogeno e da una sezione di CO clean up, necessaria quando il contenuto di CO nella corrente gassosa deve essere inferiore a 50ppm.

I principali processi di produzione di syngas utilizzati attualmente sono:

- Steam Reforming (SR)
- Parziale ossidazione catalitica (CPO)
- Autothermal Reforming (ATR)

Lo SR viene condotto alimentando metano e vapor d'acqua in un fascio tubiero immerso in una fornace ove sono disposti dei bruciatori che adducono calore sia per il decorso delle reazioni endotermiche che per garantire il raggiungimento delle alte temperature, necessarie per la massimizzazione della resa in gas di sintesi.

La PO viene condotta all'interno di reattori adiabatici, in assenza di catalizzatori, alimentando l'idrocarburo e ossigeno puro in opportuni rapporti e ad una opportuna temperatura di alimentazione.

L'ATR viene condotto in reattori adiabatici alimentando metano, vapor d'acqua ed aria in opportuni rapporti. Si distingue una prima zona, in cui decorrono le reazioni esotermiche di combustione in fase omogenea, e una seconda zona, ove decorrono i processi di reforming in presenza di catalizzatori.

Le caratteristiche principali di tali processi verranno descritti nel corso di questo capitolo.

La CO Shift viene realizzata in due stadi distinti con operazione di raffreddamento intermedia. In un primo stadio di alta temperatura (HTS), viene utilizzato un catalizzatore al Fe-Cr, non attivo al di sotto dei 350°C; in un secondo stadio di shift di bassa temperatura (LTS), viene, invece, utilizzato un catalizzatore a base di Cu-ZnO supportato su Al₂O₃, molto attivo già a temperature di 200°C. La necessità di condurre la WGC in due stadi adiabatici è dettata dal conflitto tra cinetiche catalitiche e termodinamica. Per abbassare la concentrazione di CO, la temperatura deve essere la

più bassa possibile. L'esotermicità della reazione può però comportare un aumento di temperatura fino a 100K. Di conseguenza, anche se la reazione è condotta ad una temperatura di ingresso di 200°C, dove il catalizzatore di LTS Cu-ZnO ha sufficiente attività, la temperatura può superare i 300°C, causando danni irreversibili al catalizzatore. D'altra parte, i catalizzatori di HTS FeCr non sono attivi sotto i 350°C, limitando le massime conversioni di CO ottenibili su tale catalizzatore. Perciò, nella pratica industriale la maggior parte della CO è convertita nel primo stadio di alta temperatura, dove la concentrazione di CO scende al 3-4%. Il gas esce dal reattore a 400-500°C e viene raffreddato e poi inviato allo stadio di bassa temperatura, a circa 200°C. L'esotermicità in tale stadio comporta un aumento di temperatura di circa 20-30K, compatibile con la stabilità termica dei materiali utilizzati, e consente di ottenere una concentrazione di CO in uscita di 0.2-0.5%.

Uno degli attuali processi di abbattimento della CO in uscita dal reattore di LTS è rappresentato dalla PROX, ove avviene l'ossidazione preferenziale della CO in presenza di un catalizzatore. In tali reattori, le reazioni che possono decorrere sono sia l'ossidazione della CO che quella dell'H₂; la scelta del giusto sistema catalitico, nonché la determinazione delle giuste condizioni operative, risultano essere fondamentali al fine di migliorare la selettività del processo.

1.3 Stoccaggio e Trasporto

Successivamente alla fase di produzione, per poter essere utilizzato agevolmente, l'idrogeno deve essere opportunamente trasportato o immagazzinato, in varie forme: solida, liquida o gassosa. Questa operazione risulta essere molto delicata e rappresenta, al momento attuale, uno dei problemi più importanti che devono essere risolti affinché la transizione ad una economia basata sull'idrogeno divenga possibile.

Attualmente, per l'immagazzinamento dell'idrogeno sono fondamentalmente disponibili 3 opzioni:

- ✓ Gas compresso, in bombole a pressione;
- ✓ Liquido, in serbatoi a bassa temperatura e bassa pressione.
- ✓ In soluzione solida con altri composti, generalmente sotto forma di idruri metallici semplici o compositi.

Il metodo più sfruttato per lo stoccaggio dell'idrogeno è l'uso di bombole ad alta pressione (200-350 bar). Le pesanti bombole industriali possono essere vantaggiosamente sostituite con quelle in alluminio a doppia parete. Sono allo studio bombole costruite in fibre sintetiche (fibre di carbonio), che permettono pressioni dell'idrogeno gassoso di circa 700 bar, ma che hanno un peso ancora troppo elevato per gli utilizzi nelle autovetture. Lo svantaggio è che l'idrogeno tende a formare idruri con i metalli costituenti la parete interna della bombola, indebolendone la struttura.

Per quanto riguarda l'immagazzinamento allo stato liquido, considerando che l'idrogeno in forma liquida è circa 850 volte più denso di quello in forma gassosa e che il contenitore non deve sopportare pressioni elevate, quindi può non essere molto massivo (l'isolamento termico, in generale, non comporta materiali di massa specifica elevata), si può raggiungere agevolmente un rapporto in peso che soddisfi i limiti imposti dal DOE (6.5%). Il sistema è adeguatamente isolato in contenitori a doppia parete con un'intercapedine a vuoto d'aria, in quanto la sua liquefazione avviene a -253°C; la scarsa reattività chimica dell'idrogeno a bassa temperatura elimina, inoltre, il problema dell'infragilimento dei metalli. La tecnologia è stata ampiamente sviluppata con le imprese spaziali (NASA, ESA) e l'idrogeno, in fase liquida, viene considerato molto interessante per il trasporto su lunghe distanze e per il suo impiego come combustibile per aerei e razzi.

Bisogna, ovviamente, tener conto dei costi che comporta la liquefazione dell'idrogeno (spesa energetica pari al 30-40% del contenuto energetico intrinseco del liquido), nonché i non pochi problemi relativi all'isolamento termico ed alla sicurezza.

Un metodo ulteriore per il trasporto dell'idrogeno si basa sulla proprietà di questo elemento di formare idruri; la reazione spesso avviene spontaneamente già a temperatura ambiente e procede in un senso o nell'altro a seconda della pressione dell'idrogeno gassoso. I vantaggi dall'uso degli idruri consistono nella sicurezza e nella densità estremamente elevata che essi permettono di raggiungere; lo svantaggio è rappresentato dall'alta temperatura (150-300°C) di estrazione dell'idrogeno dagli idruri metallici, nonché dai costi.

Un altro possibile approccio per lo stoccaggio di idrogeno è suggerito da uno studio recente su materiali i cui elementi strutturali hanno dimensioni nell'ordine della nanoscala. Questi materiali, definiti "nanostrutturati", hanno un'elevata superficie

specifica (m^2/g), che può essere ottenuta creando piccole particelle o cluster con un elevato rapporto superficie – volume . Un forte interesse verso questi materiali è iniziato negli anni '90, con la scoperta di nuove tecniche per produrre differenti tipi di materiali con nanostrutture al carbonio. Queste, infatti, sottoforma di nanofibre o nanotubi, sono in grado di trattenere ragionevoli quantità di idrogeno. I problemi da risolvere in questo settore sono principalmente legati all'elevato costo delle strutture in carbonio, alla preparazione di materiali omogenei e all'abilità di queste strutture di immagazzinare e recuperare l'idrogeno. Per un suo utilizzo come vettore energetico, l'idrogeno deve, inoltre, essere agevolmente trasportabile in condizioni di sicurezza, minimizzando le perdite. Un possibile sistema di trasporto è rappresentato dagli idrogenodotti, equivalenti ai gasdotti del metano, con miglioramento tecnologico dei materiali impiegati.

1.4 Processi di produzione di syngas

Le diverse difficoltà associate allo stoccaggio e al trasporto dell'idrogeno hanno fatto sì che una soluzione di medio e breve termine per l'utilizzo di tale vettore sia lo sviluppo di unità di produzione di idrogeno decentralizzate. Lo sviluppo di tali unità prevede, dunque, l'ottimizzazione degli attuali processi di produzione di idrogeno, sia in termini di dimensioni e peso che in termini di efficienza energetica.

L'ottimizzazione dello stadio di formazione di syngas a partire da metano risulta essere fondamentale per la realizzazione di un'unità compatta di produzione di idrogeno.

Esistono fondamentalmente tre processi per la produzione di syngas a partire da metano: Steam Reforming; Partial Oxidation e Autothermal Reforming. Qui di seguito sono riportate le principali caratteristiche di tali processi, nonché le principali limitazioni che inibiscono la riproducibilità di tali processi nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata.

1.4.1 Steam Reforming

Lo steam reforming rappresenta il principale processo di formazione di syngas a partire da metano [1-7]. Il processo prevede la formazione di idrogeno a partire da vapore e metano, secondo le reazioni di seguito riportate:



Il processo complessivamente è endotermico e avviene con un aumento del numero di moli; lo studio della termodinamica mostra, quindi, che la produzione di idrogeno è favorita alle alte temperature (T), basse pressioni (P), alti rapporti di steam/metano (S/C). La necessità di addurre calore al reattore ad alte temperature, al fine di compensare l'endotermicità del processo, impone l'utilizzo di reattori scambiatori; il metano e il vapore vengono alimentati al fascio tubiero immerso in una camera ove sono presenti dei bruciatori posizionati in equicorrente rispetto alla corrente alimentata. Proprio per come sono realizzati i reattori, il processo di Steam Reforming non può essere condotto a temperature superiori agli 800°C.

Per favorire la reazione 1 rispetto alla 3, si utilizza un catalizzatore al nichel; al fine di evitare il problema della sinterizzazione del metallo, favorito dalle alte temperature, che porta alla disattivazione del catalizzatore, il nichel viene distribuito su un opportuno supporto.

Gli alti costi legati alla gestione della reazione endotermica di steam reforming, gli ampi tempi di residenza richiesti per giungere alle conversioni desiderate vicine a quelle di equilibrio e la presenza di apparecchiature di desolforizzazione della corrente gassosa e di recupero energetico impediscono l'utilizzo di tale processo per la produzione di idrogeno decentralizzata.

Lo steam reforming, tuttavia, consente di ottenere rese più alte in gas di sintesi rispetto agli altri processi, essendo l'adduzione di calore effettuata dall'esterno del reattore.

Termodinamica del processo

La termodinamica dello steam reforming è stata studiata da diversi ricercatori al fine di identificare il valore dei parametri che massimizzino la resa in idrogeno del metano [8-15]. Lo studio viene eseguito a valle della determinazione delle specie presenti all'equilibrio e della scelta del set di reazioni fondamentali, linearmente indipendenti, che sia in grado di identificare l'intero processo .

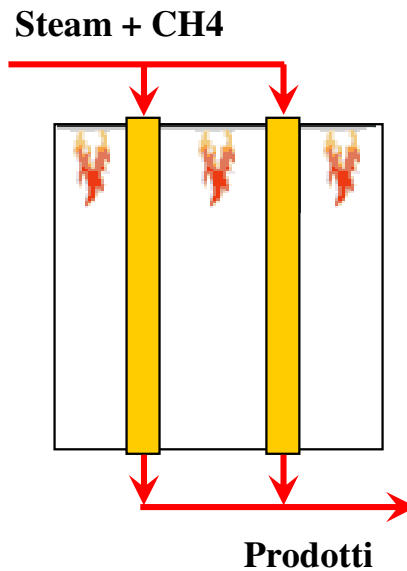


Figura 1: Reattore di Steam Reforming

Y.S. Seo et al. in una pubblicazione del 2002 [9] tramite Aspen Plus conduce uno studio sull'effetto della temperatura del reformer e del rapporto steam/metano sulle performance del processo, determinandone i valori che ottimizzano la resa in idrogeno di fuel, minimizzando la quantità di CO prodotta.. Le reazioni di Reforming si suppongono essere all'equilibrio all'uscita del reattore. Tra i prodotti, CH₄, CO, H₂, C, H₂O, CO₂, non sono stati considerati le specie radicaliche, in quanto gli autori di tale articolo ritengono che il loro contenuto sia trascurabile. La figura 2 mostra l'influenza della temperatura sulle frazioni molari dei diversi prodotti, indicando anche quale sia la zona in cui vi è formazione di nerofumo. Considerando che la massima temperatura raggiungibile in tali processi è di 800°C, compatibilmente con la stabilità termica dei catalizzatori, la massima conversione ottenibile è di 0.99.

In figura 3 sono mostrate le moli di H₂, CO e C in funzione del rapporto Steam/C (S/C). Si vede che, aumentando tale rapporto, diminuisce il nerofumo, fino a scomparire del tutto quando tale rapporto raggiunge il valore di 1.4; si vede come l'aumento di S/C faccia aumentare il flusso di H₂ e diminuire quello di CO. L'aumento di S/C è comunque costoso. Per ottenere una x di 0.99 a 800°C e senza formazione di C è necessario avere un S/C di 1.9. Si noti che nello steam reforming la temperatura di

preriscaldamento non ha alcun effetto; questo perché ciò che conta è la temperatura nel reattore, la quale può essere variata dallo scambio di calore esterno.

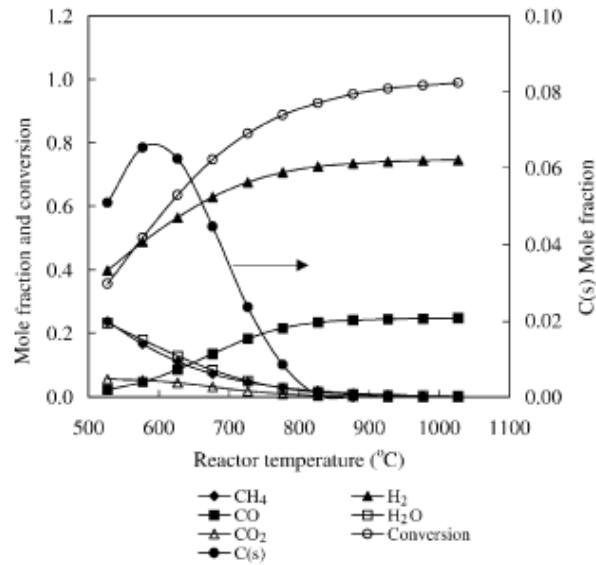


Figura 2: Effetto della T sulla composizione dei prodotti e conversione all'equilibrio in un processo di SR. P = 1 bar; S/C = 1

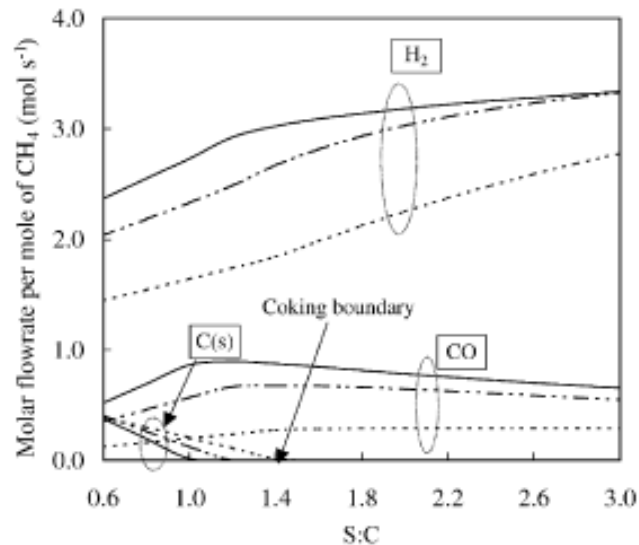


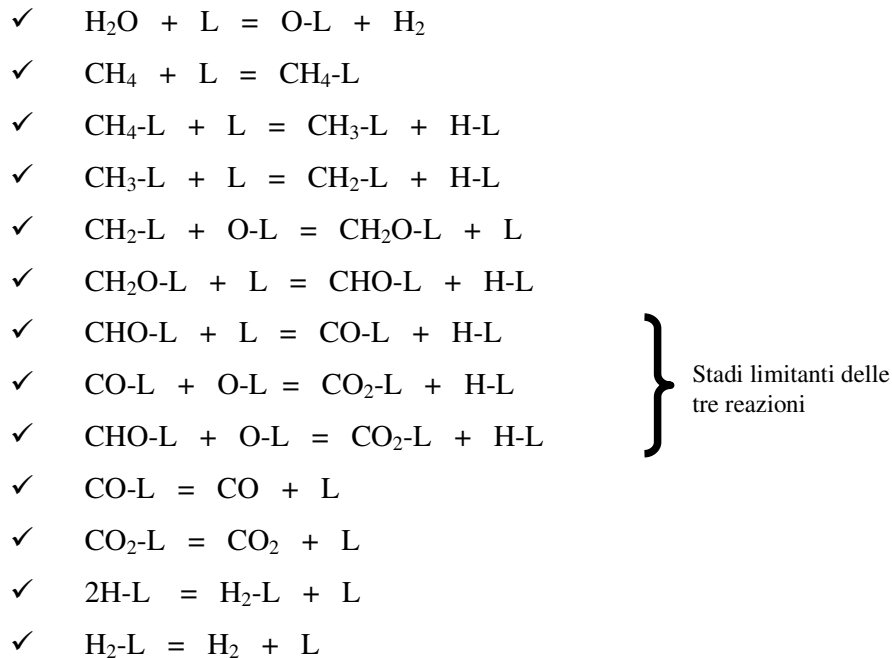
Figura 3: Effetto del rapporto S/C sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di SR. P = 1 bar; (---) 600°C (- · - · -) 700°C (—) 800°C

Cinetica del processo

Diversi studi sono stati condotti sulla cinetica dello steam reforming [16-22].

Il meccanismo cinetico dello steam reforming che è stato utilizzato nei lavori di diversi ricercatori è quello proposto da Xu e Froment nel 1989 [18]. Essi effettuarono uno studio delle cinetiche intrinseche dello steam reforming su catalizzatori al Ni/MgAl₂O₃, in un range di temperature (773-848K) e pressioni (3-15 bar) relativamente basso, trascurando le limitazioni diffusionali derivanti dall'utilizzo dei pellet catalitici. Tra le possibili reazioni che possono avvenire nello steam reforming (tabella 2), in seguito a considerazioni di tipo termodinamico, solo le prime tre furono considerate nello studio del modello cinetico

Lo schema cinetico da loro proposto è qui di seguito riportato



L'acqua viene adsorbita e dissociata sul nichel producendo ossigeno adsorbito e idrogeno gassoso. Il metano adsorbito sulla superficie del catalizzatore può reagire con l'ossigeno adsorbito o dissociarsi, dando luogo a specie radicaliche, quali CH₃-L, CH₂-L, CH-L, C-L. L'ossigeno adsorbito reagisce con tali radicali formando CH₂O, CHO-L, CO-L, CO₂-L. I prodotti H₂, CO e CO₂, una volta formati, vengono desorbiti in fase gas.

I	Reazione	K _{pi}
1	CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂	1.198*10 ¹⁷ exp(-26830/T)
2	CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂	1.767*10 ⁻² exp(4400/T)
3	CH ₄ + 2H ₂ O = CO ₂ + 4H ₂	2.117*10 ¹⁵ exp(-22430/T)
4	CH ₄ + CO ₂ = 2CO + 2H ₂	6.780*10 ¹⁸ exp(-31230/T)
5	CH ₄ + 3CO ₂ = 4CO + 2 H ₂ O	2.170*10 ²² exp(-40030/T)
6	CH ₄ = C + 2H ₂	4.161*10 ⁷ exp(-10614/T)
7	2CO = C + CO ₂	5.744*10 ⁻¹² exp(20634/T)
8	CO + H ₂ = C + H ₂ O	3.173*10 ⁻¹⁰ exp(16318/T)
9	CO ₂ + 2H ₂ = C + 2H ₂ O	1.753*10 ⁻⁸ exp(12002/T)
10	CH ₄ + 2CO = 3C + 2H ₂ O	4.190*10 ⁻¹² exp(22022/T)
11	CH ₄ + CO ₂ = 2C + 2H ₂ O	0.730exp(1388T)

Tabella 2: Reazioni e costanti di equilibrio nello Steam Reforming

Gli step determinanti di tale meccanismo di reazione sono quelli che riguardano la formazione della CO e CO₂. Tale meccanismo di reazione porta alla determinazione delle seguenti espressioni cinetiche:

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{e,1^2}} \right) \times \frac{1}{Q_r}$$

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{e,2^3}} \right) \times \frac{1}{Q_r}$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{e,3^4}} \right) \times \frac{1}{Q_r}$$

$$Q_r = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Una volta introdotte tali espressioni cinetiche nelle equazioni differenziali che modellavano il reattore come un plug flow e confrontati i valori ottenuti dal modello con i risultati sperimentali, si pervenne alla determinazione di tutti i parametri cinetici.

Reazione	K_{oj} (kmol/kg cat h)	E_j (kJ/kmol)
1	4.225×10^{15}	240100
2	1.955×10^6	67130
3	1.020×10^{15}	243900

Specie	K_{oi} (/bar)	H_i (kJ/kmol)
CH ₄	6.65×10^{-4}	-38280
CO	8.23×10^{-5}	-70650
H ₂	6.12×10^{-9}	-82900
H ₂ O	1.77×10^5	88680

Tabella 3: Parametri cinetici

Xu e Froment effettuarono uno studio sulla cinetica dello steam reforming anche nel caso in cui la diffusione nel letto catalitico non poteva più essere considerata trascurabile (pellet di grosse dimensioni). Essi determinarono dei fattori di efficienza η , tramite i quali era possibile correggere le cinetiche intrinseche nel caso in cui le limitazioni diffusionali non potevano essere considerate trascurabili.

$\eta_1 = 0.07$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
$\eta_2 = 0.70$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
$\eta_3 = 0.06$	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

Tabella 4: Fattori di efficienza

1.4.2 Partial Oxidation

Nello steam reforming, la necessità di dover addurre calore dall'esterno ne impedisce la riproducibilità negli impianti di produzione di idrogeno decentralizzati. Per ovviare tale problema, si potrebbe cercare di addurre il calore per il decorso delle reazioni

endotermiche all'interno del reattore stesso, tramite lo sviluppo di reazioni esotermiche. Ciò, in realtà, è proprio quello che avviene nella partial oxidation: Attualmente, tale processo viene condotto in assenza di catalizzatore alimentando metano e ossigeno in quantità opportune all'interno di un reattore costruito in maniera tale da poter operare in condizioni adiabatiche. Nella prima parte del reattore decorrono i processi ossidativi che generano calore e vapore per il successivo decorso delle reazioni di reforming, che saranno condotte nella seconda parte del reattore fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

Il parametro fondamentale nella partial oxidation è il rapporto O_2/CH_4 ; in presenza di metano e ossigeno i processi reattivi che potrebbero decorrere sono:

- $CH_4 + 0.5O_2 = CO + 2H_2$
- $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2H_2O$

Un valore del rapporto O_2/CH_4 prossimo a 0.5, se da un lato favorisce la formazione dei prodotti ottenuti dalla parziale ossidazione rispetto alla combustione totale, dall'altro impedisce il raggiungimento di alte temperature in maniera autotermica; ciò fa sì che il metano non reagito con l'ossigeno, anziché reagire con il vapore d'acqua secondo le reazioni di reforming generando idrogeno e monossido di carbonio, tende in parte a pirolizzare, dando luogo alla formazione di nerofumo e in parte resta inconvertito; ciò comporta un valore basso della resa in gas di sintesi. Per far sì che il sistema raggiunga in maniera autotermica le alte temperature richieste per la massimizzazione della resa in gas di sintesi, sarà, dunque, necessario operare a O_2/CH_4 più alti di 0.5, in modo tale da far avvenire anche la reazione di combustione totale, la quale genererà una diminuzione di selettività, ma consentirà di raggiungere le alte temperature in maniera autotermica. Nella Partial Oxidation, quindi, si risolve il problema della endotermicità del processo; tuttavia, tale processo viene impiegato solo per idrocarburi pesanti, in quanto i costi legati ad un impianto di separazione dell'aria, la deposizione del coke e il difficile controllo di una reazione che può diventare instabile, dando luogo alla formazione di anidride carbonica e acqua, ed il conseguente sviluppo di ingenti quantità di calore, la rendono conveniente solo qualora lo steam reforming non sia praticabile

Termodinamica del processo

Nella pubblicazione di Y.S. Seo et al. del 2002 [9], furono condotti studi relativi anche alla termodinamica della partial oxidation. Il rapporto tra l'ossigeno e il metano fu fatto variare tra 0.0 a 1.2 (l'*air ratio* in questo articolo è stato definito come la metà del rapporto tra l'ossigeno e il metano).

La Figura 4 mostra le composizioni dei diversi prodotti all'equilibrio in funzione dell'*air ratio*, ad una temperatura di preriscaldamento di 200°C ed una P di 1atm.

Si vede che, per rapporti ossigeno/metano superiori a 0.6 (*air ratio* superiori a 0.3), non si ha più formazione di nerofumo; tuttavia, si nota anche una riduzione sia dell'H₂ che del CO, con una più marcata riduzione dell'idrogeno

In figura 5 è riportato l'andamento monotono crescente del grado di conversione del metano, x, e della temperatura del reattore con l'*air ratio*; la resa dell'idrogeno, invece, compatibilmente con l'andamento della conversione del metano e della selettività a syngas, presenta un massimo per valori dell'*air ratio* prossimi a 0.3.

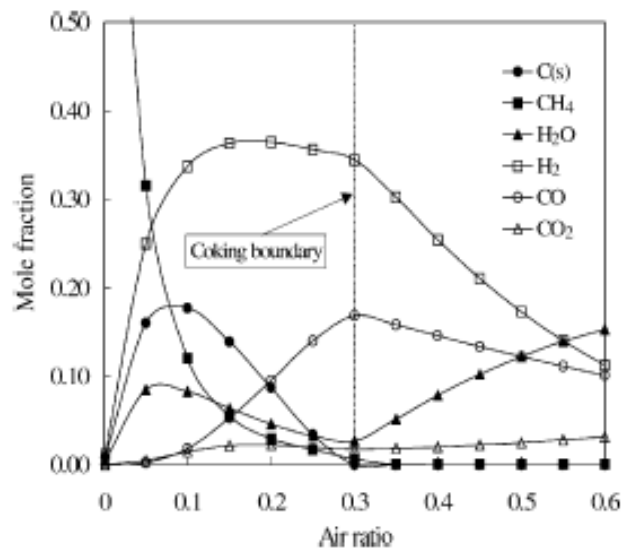


Figura 4: Effetto del rapporto aria/metano sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di PO. Temperatura di preriscaldamento dei reagenti: 200°C; P = 1 bar

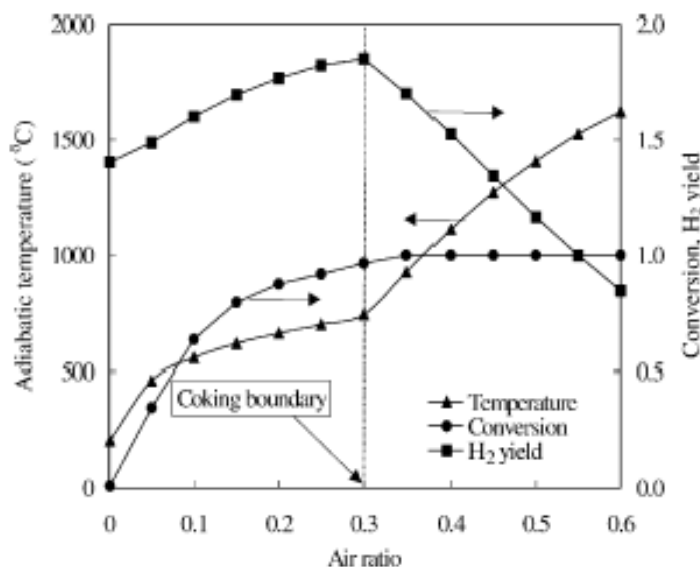


Figura 5: Temperatura adiabatica, conversione del metano e resa in idrogeno nella PO in funzione del rapporto aria/metano. Temperatura di preriscaldamento dei reagenti: 200°C; P = 1 bar

1.4.3 Parziale ossidazione catalitica

Negli ultimi decenni molti ricercatori hanno rivolto la loro attenzione alla parziale ossidazione catalitica [24-38]. Essa permette, infatti, di lavorare a temperature più basse della parziale ossidazione termica (consentendo l'uso di aria invece dell'ossigeno), e con reattori di dimensioni ridotte, grazie ai notevoli incrementi della velocità di reazione. Numerosi studi sono stati condotti sul meccanismo di reazione di tale processo [39-52]. I meccanismi della partial oxidation che sono stati suggeriti sono fondamentalmente i seguenti: meccanismo indiretto proposto da Prette [39] e meccanismo diretto proposto da Schmidt [40].

Prette et al., nel 1945, condussero uno studio sulla parziale ossidazione del metano su catalizzatori il cui principio attivo era il nichel. Essi effettuarono una campagna di prove sperimentali atte a determinare la composizione dei prodotti in uscita dal reattore e il profilo di temperatura all'interno del letto catalitico; i risultati furono poi confrontati con i valori all'equilibrio ottenuti supponendo che la sola reazione che avveniva all'interno del reattore fosse quella di parziale ossidazione. Essi osservarono una mancata sovrapposibilità tra le composizioni dei prodotti ottenute sperimentalmente e i corrispondenti valori all'equilibrio; essi mostrarono, inoltre, che, non appena la corrente

gassosa veniva immessa all'interno del reattore, si assisteva ad un brusco innalzamento della temperatura, non compatibile con l'esotermicità della reazione di parziale ossidazione, seguito da una diminuzione della temperatura prima repentina, e poi più graduale, provocata dall'intervento di reazioni endotermiche all'interno del sistema. Tali risultati sono coerenti con un meccanismo di tipo indiretto, che vede come prodotti primari la CO₂ e l'H₂O, ottenuti attraverso la combustione totale di una parte del metano con l'ossigeno presente all'interno dell'alimentazione, e come prodotti secondari la CO e l'H₂, ottenuti dalle reazioni di reforming del metano non convertito con la CO₂ e l'H₂O precedentemente prodotte.

Schmidt et al., nel 1993, studiarono la diretta ossidazione del metano a CO e H₂ ad alte temperature su monoliti di allumina ricoperti da platino e rodio, confrontando i risultati sperimentali con quelli ottenuti da un modello costituito da 19 step elementari riportati in tabella 5 .

Adsorbimento/ Desorbimento	Reazioni sul Catalizzatore
$m/2 \text{ H}_{2g} = m\text{H}$	$\text{H} + \text{O} = \text{OH}$
$n/2 \text{ O}_{2g} = n\text{O}$	$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_g = \text{H}_2\text{O}$	$2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
$\text{CO}_g = \text{CO}$	$\text{C} + \text{O} = \text{CO}$
$\text{CO}_2g = \text{CO} + \text{O}$	
$\text{CH}_{4g} \rightarrow \text{C} + 4\text{H}$	

Tabella 5: Step elementari nella diretta ossidazione del Metano a syngas

Essi propongono la diretta parziale ossidazione del metano a CO e H₂ attraverso la pirolisi del metano a carbonio e idrogeno, e successiva ossidazione del carbonio a CO. L'ipotesi di adsorbimento irreversibile del metano sulla superficie del catalizzatore non esclude la dissociazione sequenziale dell'idrogeno, ma elimina la possibilità che possa decorrere la seguente reazione: $\text{CH}_x + \text{O} \rightarrow \text{CH}_{x-1} + \text{OH}$, con successiva formazione di acqua attraverso la reazione $\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$; ciò viene confermato dalle alte selettività a

gas di sintesi che si ottengono su questi catalizzatori. In figura 6 si riportano i diagrammi delle energia potenziale relative ai diversi step che concorrono durante la parziale ossidazione sia sul rodio che sul platino, ottenuti confrontando i risultati sperimentali con il modello. La più alta energia di attivazione richiesta per la formazione dell'OH sul rodio giustifica le più alte rese a gas di sintesi ottenute rispetto al platino; questo perchè il desorbimento dell'idrogeno sul rodio risulta essere più veloce rispetto alla formazione dell'acqua.

Si notino anche i diversi valori dell'energia di attivazione relativa all'adsorbimento irreversibile del metano.

Molti ricercatori ritengono che il meccanismo di reazione dipenda dal particolare tipo di catalizzatore utilizzato; in particolare, sia dal tipo di metallo che dal tipo di supporto, oltre che, naturalmente, dalle condizioni operative utilizzate.

Weng et al, nel 2004 [50], condussero uno studio del meccanismo di reazione della partial oxidation del metano su due catalizzatori aventi stesso supporto, ma due principi attivi diversi: Rh/SiO₂ e Ru/SiO₂. Essi mostrarono che su Ru/SiO₂ la partial oxidation avveniva secondo il meccanismo proposto da Prette, mentre sul Rh/SiO₂ secondo il meccanismo proposto da Schmidt. Gli autori di tale articolo giustificano i risultati ottenuti sulla base della differente forza del legame M – O. Il forte legame Ru – O inibisce la riduzione del metallo durante il processo di partial oxidation, favorendo, quindi, la formazione dei prodotti di combustione totale. Il legame Rh – O, invece, risulta essere molto più debole, facilitando la riduzione del Rh e promuovendo, quindi, la dissociazione del metano e la successiva produzione dei prodotti di ossidazione parziale. Gli autori di tale articolo conducono uno studio del meccanismo di reazione della partial oxidation anche su due catalizzatori caratterizzati da due supporti diversi, ma aventi lo stesso principio attivo: Rh/SiO₂ e Rh/Al₂O₃.

Essi mostrarono che la PO su Rh/Al₂O₃ avveniva attraverso un meccanismo indiretto, mentre su Rh/SiO₂ attraverso un meccanismo diretto, motivando ciò in base alla diversa interazione esistente tra principio attivo e supporto; una forte interazione, infatti, inibisce la riduzione del metallo, favorendo la formazione dei prodotti di ossidazione totale.

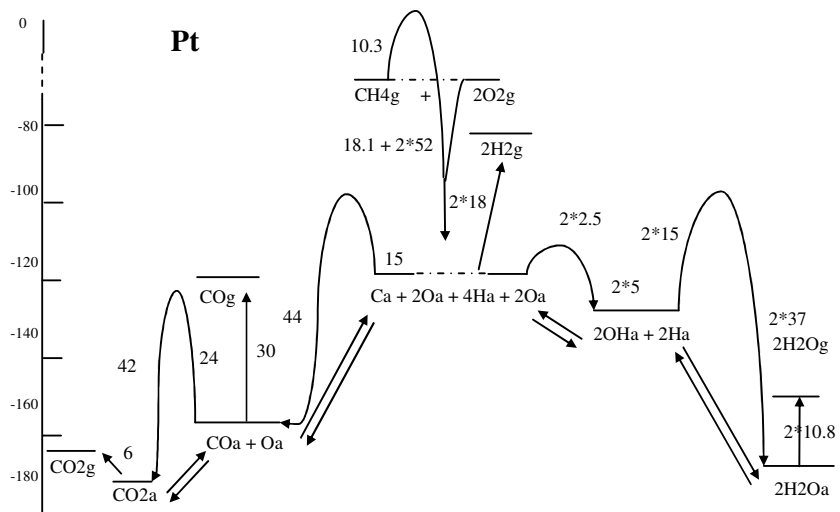
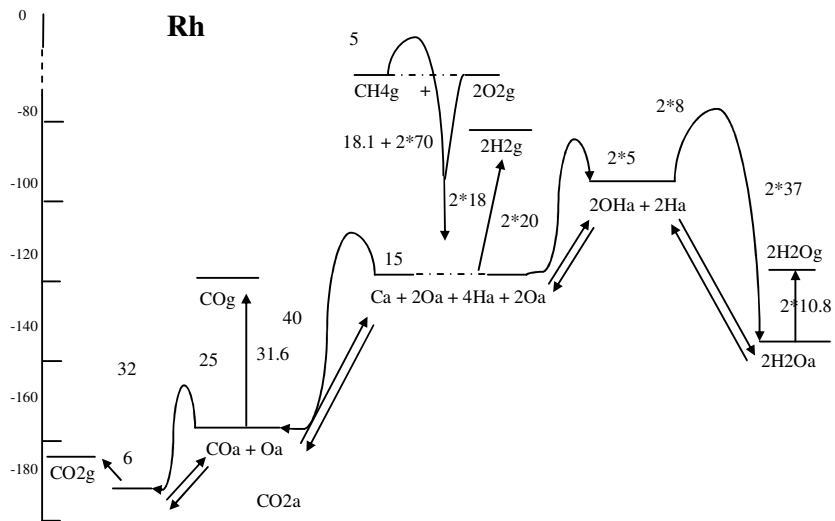


Figura 6: Diagramma dell'energia potenziale sul platino e sul rodio

Veser et al. [51], invece, sostengono che il meccanismo secondo cui avviene la partial oxidation è sempre diretto, indipendentemente dal tipo di catalizzatore utilizzato. Essi ritengono che il motivo per cui all'inizio si hanno grosse quantità di CO₂ e di H₂O non sia dovuto al meccanismo indiretto, ma ai diversi valori dei coefficienti di adsorbimento dell'ossigeno e del metano. Siccome il coefficiente di adsorbimento dell'ossigeno è più grande di quello del metano, all'inizio la superficie catalitica si troverà ad essere ricoperta preferenzialmente da ossigeno, promuovendo così la reazione di combustione totale. Durante questa fase, più ossigeno è consumato rispetto al metano; ciò comporta una diminuzione del rapporto CH₄/O₂ in fase gas. Quando la pressione parziale dell'O₂ è diminuita talmente da compensare i differenti valori dei coefficienti di adsorbimento, sulla superficie catalitica si creeranno condizioni di combustione ricca di fuel, favorendo di fatto i prodotti di ossidazione parziale.

Ulteriori studi sulla catalytic partial oxidation furono condotti da De Groote e Froment [37] su catalizzatori al Ni. Essi sostenevano il meccanismo indiretto della partial oxidation su tali catalizzatori, per cui combinarono, nel loro modello, le cinetiche della ossidazione totale del metano, tratte da Trimm, con quelle di steam reforming, tratte da Froment. Per tener conto del carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di combustione, lo stato di riduzione del catalizzatore fu considerato all'interno del modello cinetico moltiplicando le velocità dello steam reforming e della WGS per un fattore di riduzione dipendente dal grado di conversione dell'ossigeno. Il carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di combustione totale provoca la presenza di un picco nel profilo di temperatura, il quale provoca la disattivazione termica del catalizzatore; tale picco risulta essere tanto più accentuato all'interno del letto catalitico, quanto più bassa è la sovrapposizione tra la zona ossidativa e quella di reforming.

I diversi studi fino ad ora condotti sul meccanismo cinetico della parziale ossidazione hanno fino ad ora mostrato che il meccanismo diretto della parziale ossidazione può decorrere solo su certi tipi di catalizzatori, per bassi tempi di contatto, e solo se le temperature di preriscaldamento dei reagenti sono sufficientemente elevate. In generale, dunque, la parziale ossidazione decorre attraverso un meccanismo di tipo indiretto e la maggiore o minore separazione tra la zona di combustione e la zona di reforming dipende dal tipo di catalizzatore utilizzato. Ciò si traduce nella formazione di picchi di

temperatura all'interno del letto catalitico, che inibiscono lo sviluppo della parziale ossidazione catalitica, ottenuta a partire da metano e ossigeno, nell'ambito della tecnologia industriale [37-38].

L'utilizzo dell'aria come comburente per le reazioni di ossidazione nella CPO modifica la fattibilità di tale processo, rendendo possibile la realizzazione dello stesso nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata [37]. Uno studio per la fattibilità di tale processo, sulla base della valutazione della stabilità termica del sistema catalitico attraverso la misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, in condizioni operative prossime a quelle utilizzate nei reattori di produzione di idrogeno decentralizzata, è stato condotto da Basile et al. nel 2001 [38]. La misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, condotta mediante l'utilizzo della termocamera IR, ha rilevato la presenza di hot spots all'interno del letto catalitico, che costituiscono il risultato del carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di ossidazione totale.

1.4.4 Autothermal Reforming

La possibile realizzazione di impianti di idrogeno decentralizzati e la maggiore efficienza dell'internal heating hanno indotto allo sviluppo dell'Autothermal Reforming (ATR) [56-69]. Esso rappresenta un vantaggioso processo, dato dalla combinazione dello Steam Reforming catalitico e della Partial Oxidation: l'alimentazione è, infatti, costituita da H_2O , O_2 e CH_4 , in rapporti tali da far sì che il processo si autosostenga termicamente e non si abbia formazione di nerofumo.

In questo processo, l'energia richiesta dalle reazioni di reforming viene fornita dalle reazioni di ossidazione del metano.

Diversi autori hanno mostrato che l'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione comporta sia un aumento della resa in idrogeno [8-14; 68-69] che un abbassamento delle temperature del letto catalitico [70-71]. Ciò si traduce, a parità di moli di idrogeno da produrre, in una maggiore compattezza del reattore e in una minore disattivazione termica del catalizzatore rispetto al processo di parziale ossidazione. Per questi motivi, l'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione rende il processo possibile nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata.

Termodinamica del processo

Nella pubblicazione di Seo et al. [9], furono condotti studi relativi anche alla termodinamica dell'autothermal reforming.

Nella figura 7 viene mostrata la dipendenza del grado di conversione del metano, x , e della temperatura, T , con l'air ratio e con il rapporto S/C.

La x aumenta molto con l'air ratio, fino ad arrivare ad 1 quando il rapporto arriva a 0.3; anche la T aumenta con il rapporto dell'aria, anche dopo 0.3, in quanto, anche se la conversione del metano è arrivata ad 1, possono ancora ossidarsi l'idrogeno e il CO. All'aumentare di S/C, la x e la T diminuiscono. Se aumenta S/C, infatti, lo steam reforming avviene in misura maggiore provocando un consumo di calore più elevato; ciò provoca la diminuzione della T e, quindi, anche di x .

In figura 7 si mostra la formazione di C in funzione di S/C e del rapporto dell'aria. All'aumentare di S/C diminuisce la zona di formazione del nero fumo.

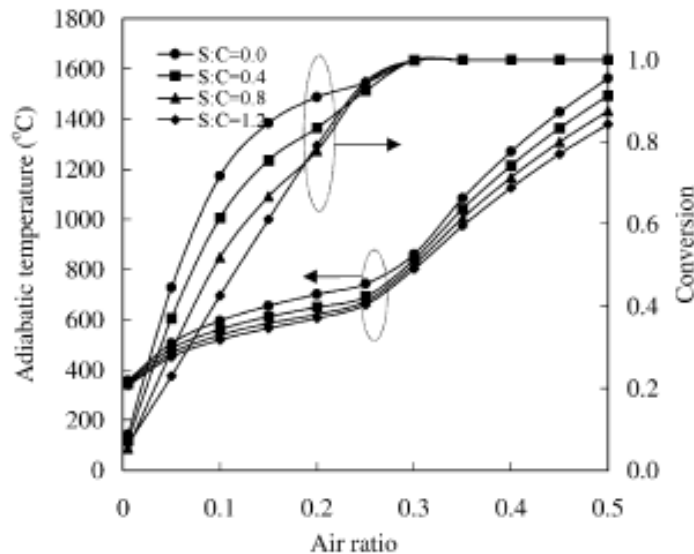


Figura 7: Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla T adiabatica e sulla conversione del metano nell'AR. T di preriscaldamento: 400°C ; $P = 1$ bar

Dalla figura 8 si vede come il flusso dell'idrogeno e della CO aumentano all'aumentare di S/C; il loro andamento con il rapporto dell'aria, invece, è non monotono, con un massimo intorno a 0.25.

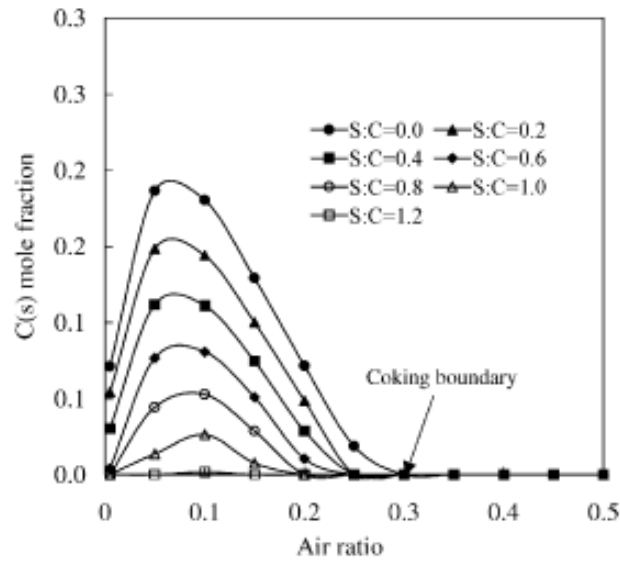


Figura 8: Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla formazione di C nell'AR. T di preriscaldamento: 400°C; P = 1 bar

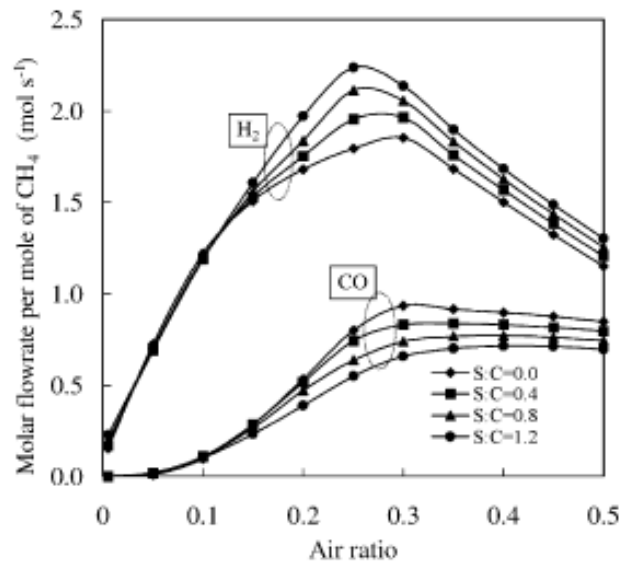


Figura 9: Effetto del rapporto aria/metano steam/metano sulla frazione molare dell'H₂ e del CO nell'ATR. T di preriscaldamento: 400°C; P = 1 bar.

Cinetica del processo

Nell'autothermal reforming è possibile sia condurre le reazioni di ossidazione in assenza di catalizzatore, sfruttando il calore e lo steam prodotti per il decorso delle reazioni di reforming su un catalizzatore, che avviare le reazioni di ossidazione su un catalizzatore che può o non coincidere con quello usato per il reforming.

Diverse sono le reazioni che possono avvenire in un reattore quando poniamo a contatto metano, ossigeno e acqua in presenza di un catalizzatore. Nonostante la complessità del sistema, pochi studi sono stati condotti sulla cinetica dell'autothermal reforming [72-74] e in ognuno di questi si suppone sempre che il meccanismo secondo cui avviene l'autothermal reforming sia di tipo indiretto, con le reazioni di reforming consecutive alle reazioni di ossidazione totale.

De Grotte e Froment, in un lavoro teorico del 1996, mostrano come l'aggiunta dell'acqua alla miscela di metano e ossigeno comporta un anticipo delle reazioni di reforming, favorendo la sovrapposizione tra la zona esotermica, dove avvengono le reazioni di ossidazione, e quella endotermica, dove avvengono le reazioni di reforming. Ciò si traduce in un abbassamento del picco di temperatura all'interno del letto catalitico e in una minore disattivazione termica del catalizzatore. L'entità di tale sovrapposizione dipende, tuttavia, dal tipo di catalizzatore utilizzato.

Uno studio della sovrapposizione tra la zona esotermica di ossidazione totale e quella endotermica di reforming può essere condotto attraverso la determinazione dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico.

Diversi studi sono stati condotti per valutare i profili di temperatura ottenuti durante il processo dell'ATR all'interno del letto catalitico [75-77]. In particolare, Li et al. nel 2004 [75], ha condotto uno studio sui catalizzatori al rodio (Rh), platino (Pt) e palladio (Pd), utilizzando un reattore in quarzo posizionato all'interno di un forno alla temperatura di 800°C. I risultati sperimentali mostrano che Rh presenta un picco di temperatura nella zona di ossidazione più basso rispetto a Pt e a Pd. Tali risultati sono in accordo con la diversa attività che tali catalizzatori presentano verso le reazioni di reforming e verso le reazioni di combustione. In particolare, gli autori di tale articolo mostrano che:

- ✓ Pd \approx Pt > Rh Combustion activity
- ✓ Rh > Pt > Pd Reforming activity

L'alta attività di reforming e la bassa attività di combustione di un catalizzatore si traduce in una maggiore sovrapposizione tra la zona esotermica e la zona endotermica e ciò comporta un gradiente di temperatura all'interno del letto catalitico più piccolo e, dunque, una minore disattivazione termica del catalizzatore.

Il catalizzatore al rodio, dunque, risulta essere il catalizzatore più indicato per il reforming autotermico del metano. Tuttavia, l'alto costo del rodio e la sua scarsa disponibilità limitano il suo utilizzo nell'ambito della produzione decentralizzata di idrogeno.

Un sistema catalitico che, invece, presenta una grossa versatilità sia in termini economici che di risorse è quello il cui principio attivo è rappresentato fondamentalmente dal nichel.

Tale catalizzatore, tuttavia, presenta una scarsa sovrapposizione tra la zona di ossidazione e quella di reforming, a causa della stratificazione che si determina sul Ni durante il processo di parziale ossidazione [76-78]. Come mostrato da Dissanayake et al, 1991 [79], infatti, il catalizzatore al nichel presenta tre zone differenti durante il processo di parziale ossidazione (figura 10):

- ✓ la prima è costituita da NiAl_2O_4 , che presenta scarsa attività per la combustione totale e attività nulla per il reforming (colore bianco)
- ✓ la seconda costituita da $\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$, che presenta una elevata attività per la combustione portando al totale consumo dell' O_2 (colore verde)
- ✓ la terza costituita da Ni metallico, che catalizza la reazione di reforming portando alla formazione di CO e H_2 .

L'esistenza e il peso di ciascuno strato dipende dal livello termico presente all'interno del letto catalitico e dall'eventuale processo di preriduzione cui può essere sottoposto il Ni.

La presenza di tale stratificazione sul catalizzatore al nichel impedisce il decorso delle reazioni di reforming in presenza di ossigeno, limitando l'atteso anticipo delle reazioni di reforming con l'aggiunta dell'acqua. Diversi studi sono stati condotti sulla valutazione dell'effetto dell'aggiunta di metalli nobili sul catalizzatore al nichel sulle prestazioni del reforming autotermico [80-81] e sulla sovrapposizione della zona esotermica di ossidazione e quella endotermica di reforming [76].

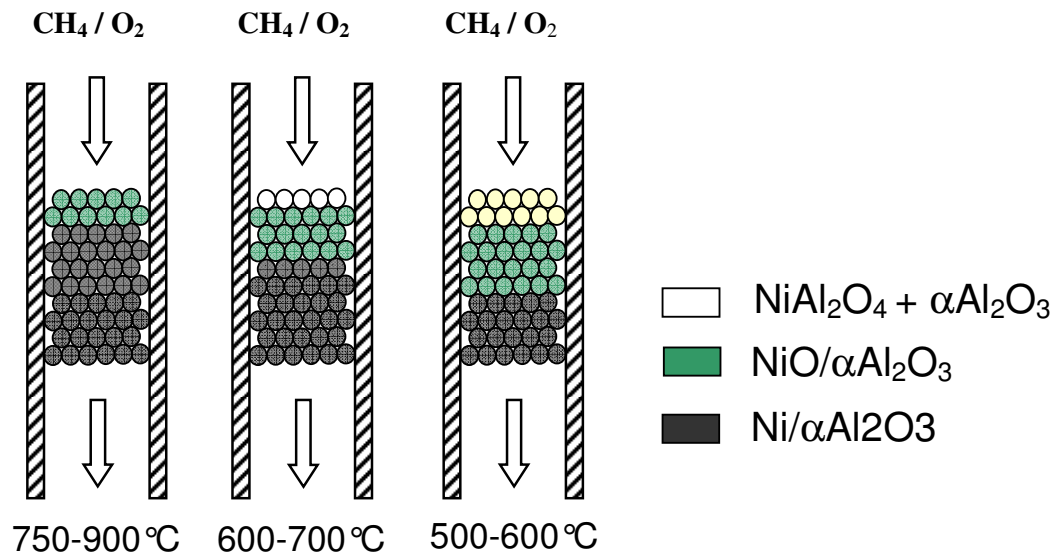


Figura 10: Rappresentazione schematica del catalizzatore al Ni/Al₂O₃ durante reazione di ossidazione di metano a differenti temperature.

Dias e Assaf nel 2003 studiarono la variazione dell'attività di un catalizzatore al nichel a seguito dell'aggiunta di piccole quantità di platino e palladio nell'autothermal reforming del metano. Essi mostrarono come l'aggiunta di piccole quantità di metallo nobile al catalizzatore al nichel si traducono in grossi incrementi nelle prestazioni del reforming autotermico. Tale effetto fu, poi, motivato nel lavoro condotto da Dias et al nel 2005, dove fu mostrato che la presenza di piccole quantità di platino sui catalizzatori al nichel comportava una notevole diminuzione della temperatura di riduzione del nichel (da 600°C si passava a 450°C). Ciò era dovuto al fatto che il platino incomincia a ridursi, attraverso il metano, a temperature più basse del nichel; una volta ridotti, tali metalli promuovono la reazione di cracking del metano, dando luogo alla formazione di idrogeno, il quale, a sua volta, promuove la riduzione del nichel a temperature più basse. Li et al., 2007, mostrarono, invece, come l'aggiunta di piccole quantità di metalli nobili sui catalizzatori al nichel si traduceva in una minore consecutività delle reazioni di ossidazione del metano rispetto a quelle di reforming, comportando così la formazione di picchi di temperatura compatibili con la disattivazione termica del catalizzatore.

Uno studio della sovrapposizione tra la zona esotermica di ossidazione totale e quella endotermica di reforming, condotto attraverso la misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico mediante la termocamera IR in condizioni

operative prossime a quelle utilizzate nei reattori di produzione di idrogeno decentralizzata, non è stato, tuttavia, condotto per il processo di reforming autotermico del metano.

Tale studio risulta essere fondamentale ai fini della valutazione della stabilità termica dei catalizzatori utilizzati.

1.5 Configurazioni reattoristiche alternative

La necessità di produrre idrogeno in impianti decentralizzati ha spinto diversi ricercatori a rivolgere la loro attenzione verso configurazioni reattoristiche alternative per lo steam reforming e la parziale ossidazione catalitica, atte a minimizzare le dimensioni dell'impianto e a massimizzare l'efficienza termica del processo. Tali reattori consentono di integrare operazioni di scambio termico e/o di separazione della corrente di idrogeno dai prodotti gassosi all'interno dello stesso reattore di produzione di syngas. Qui di seguito riportiamo lo stato dell'arte relativo ai reattori non convenzionali, sottolineandone i vantaggi rispetto alle classiche configurazioni reattoristiche e le diverse problematiche che ne hanno inibito il loro sviluppo.

In particolare si illustreranno:

- *Reattori a membrana*
- *Reattori catalitici a parete*
- *Reattori con preriscaldamento integrato per la CPO*

La prima è una tipologia di reattore non convenzionale pensata sostanzialmente per l'integrazione del reattore di produzione di reforming con l'operazione di separazione H_2 per la produzione di una corrente pura di quest'ultimo e, quindi, utilizzabile all'interno di celle a combustibile di tipo polimerico; le altre due tipologie di reattori non convenzionali sono invece pensate per l'integrazione di calore all'interno della stessa unità reattoristica. L'attenzione di questo lavoro è stata incentrata su quest'ultima caratteristica, con particolare riferimento ad i reattori con inversione della direzione del flusso dei reagenti.

1.5.1 Reattori a membrana

Negli ultimi anni diversi autori hanno rivolto la loro attenzione all'utilizzo di un reattore a membrana per la produzione di idrogeno da alimentare alle fuel cell [82-88]. La membrana di palladio consente, infatti, di separare l'idrogeno prodotto con una purezza del 100%, consentendo la gestione della produzione di idrogeno a partire da metano a temperature inferiori agli 800°C utilizzati negli attuali impianti di steam reforming. Come è noto dalla termodinamica, infatti, l'allontanamento di un prodotto provoca un aumento del grado di conversione della reazione a parità di temperatura. Di conseguenza, l'allontanamento di un prodotto consente di gestire il processo a una temperatura inferiore a parità di grado di conversione. Ciò consente non solo di realizzare lo SR a temperature più basse, ma anche di evitare i successivi trattamenti della corrente, che generalmente vengono effettuati per eliminare la CO.

Il principio di funzionamento di un reattore a membrana è illustrato in figura 11.

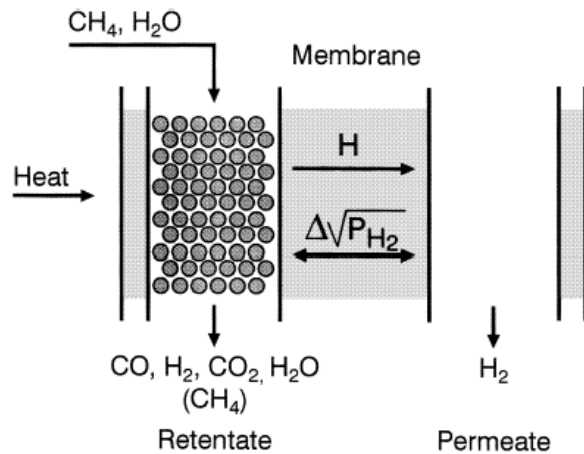


Figura 11: Reattore a Membrana

Il flusso di idrogeno che permea attraverso la membrana di palladio è dato da:

$$F = \frac{DA}{l} \left(\sqrt{P_{\text{H}_2} r} - \sqrt{P_{\text{H}_2} p} \right)$$

Tale flusso è stato calcolato considerando come stadio limitante la diffusione dell'idrogeno all'interno del metallo.

Tale flusso è, tuttavia, molto basso confrontato alla velocità di produzione dell'idrogeno e, quindi, alcuni ricercatori stanno cercando di migliorare tale flusso, sia tramite la realizzazione di membrane ultrasottili che cercando di incrementare la forza spingente.

L'aumento della forza spingente può essere effettuato in diversi modi; per esempio, si può cercare di realizzare il vuoto nel lato permeato, oppure, si può inviare nel lato permeato una corrente gassosa che abbassi la pressione parziale dell'idrogeno.

Yu-Ming Lin et al., nel 2003 [85], hanno condotto uno studio sulla dipendenza della conversione del metano in un reattore a membrana con il rapporto metano alimentato su massa di catalizzatore (WHSV) e metano alimentato su superficie della membrana (L/S). Essi osservarono che, quando WHSV è alto, non si risente dell'effetto di L/S, in quanto un aumento della superficie di palladio non comporta alcun miglioramento della conversione, essendo poco l'idrogeno prodotto. Per valori di WHSV inferiori a 3, un'ulteriore diminuzione di tale rapporto non comporta un aumento della conversione; essa dipende, invece, fortemente da quanto idrogeno si riesce a separare attraverso la membrana e, quindi, dal rapporto L/S.

Lo sviluppo di tali reattori, tuttavia, è attualmente inibito da una serie di problematiche di non facile risoluzione, quali, innanzitutto, il proibitivo costo delle membrane al palladio, la scarsa consistenza meccanica delle stesse, i bassi flussi realizzabili, nonché l'incremento della formazione di nerofumo, dovuto essenzialmente all'allontanamento dell'idrogeno dal sito di reazione, che favorisce la reazione di cracking del metano; tra l'altro, in questa tipologia di reattori, il coke non solo disattiva il catalizzatore, ma comporta anche la formazione di filamenti carboniosi sulla membrana di palladio, con conseguente diminuzione del suo potere filtrante ed incremento delle perdite di carico [88].

1.5.2 Reattori catalitici a parete

Come descritto in precedenza, il principale svantaggio dello steam reforming è la necessità di dover addurre calore per il decorso delle reazioni endotermiche, ad alte temperature; ciò è necessario per la massimizzazione della resa a syngas. Attualmente, l'adduzione del calore viene effettuata mediante l'utilizzo di bruciatori, operanti a

temperature superiori ai 1500°C. Tale tipo di configurazione presenta, tuttavia, alte resistenze al trasferimento di calore, comportando, di fatto, alte temperature di fiamma, con possibile formazione di ossidi di azoto, e tempi di residenza della corrente gassosa di diversi secondi. Tramite tale tipo di configurazione, inoltre, solo il 50% del calore prodotto dai bruciatori viene fornito al reformer, mentre la restante parte viene generalmente utilizzata in altre parti dell'impianto. La necessità di costruire impianti di produzione di idrogeno decentralizzati ha spinto diversi ricercatori a studiare configurazioni reattoristiche alternative sia per minimizzare le resistenze al trasferimento di calore che per aumentare l'efficienza termica del processo.

Una alternativa è rappresentata dai reattori a piatti paralleli con pareti catalitiche caratterizzati da una parete sottile, ricoperta da catalizzatore su entrambi i lati, che separa la zona in cui decorrono le reazioni esotermiche da quella endotermica [89-92]. I reattori a pareti catalitiche consentono, dunque, di ottenere alte velocità di trasferimento di calore, il che si traduce in tempi di residenza della corrente gassosa più bassi, grazie all'eliminazione delle resistenze al trasferimento di calore. Un ulteriore vantaggio di tali reattori è rappresentato dalle più basse temperature raggiunte nella zona dove decorre la combustione catalitica rispetto alle temperature di fiamma che si raggiungevano nel caso dei bruciatori, eliminando, di fatto, il problema della formazione degli ossidi di azoto.

Venkatarama et al., nel 2004, [89] costruirono diverse configurazioni di reattori catalitici a parete; la combustione del metano veniva catalizzata dal platino, mentre le reazioni di steam reforming dal rodio; i catalizzatori erano posizionati sui lati opposti di una parete sottile.

La figura 12a descrive il sistema a un passaggio e tre canali, due esotermici ed uno endotermico; la figura 12b rappresenta un sistema a cinque canali, suggerendo che il sistema proposto in figura 12a può essere scalato mediante l'aggiunta di ulteriori canali; mediante tale tipo di configurazione furono ottenute conversioni del metano e selettività a CO superiori al 90%, con un rapporto H₂/CO prossimo a 3. La configurazione a doppio passaggio e tre canali, proposta in figura 12c, è caratterizzata da uno scambio di calore tra i prodotti caldi e i reagenti freddi; ciò garantisce sia un aumento della temperatura nella prima parte del reattore, rispetto alla configurazione 12a e 12b, che una diminuzione della temperatura nella parte finale del reattore, favorendo di fatto sia

le reazioni endotermiche di steam reforming che quelle esotermiche di water gas shift. Tale tipo di configurazione comporta un incremento del rapporto H_2/CO (14/1) e un abbassamento della selettività a CO (27%). Il sistema proposto in figura 12d differisce da quello precedente per l'estensione del canale endotermico; ciò comporta un incremento della zona ove decorre la reazione di water gas shift, come si può osservare dall'ulteriore diminuzione della selettività a CO (9%) e dall'aumento del rapporto H_2/CO (42/1).

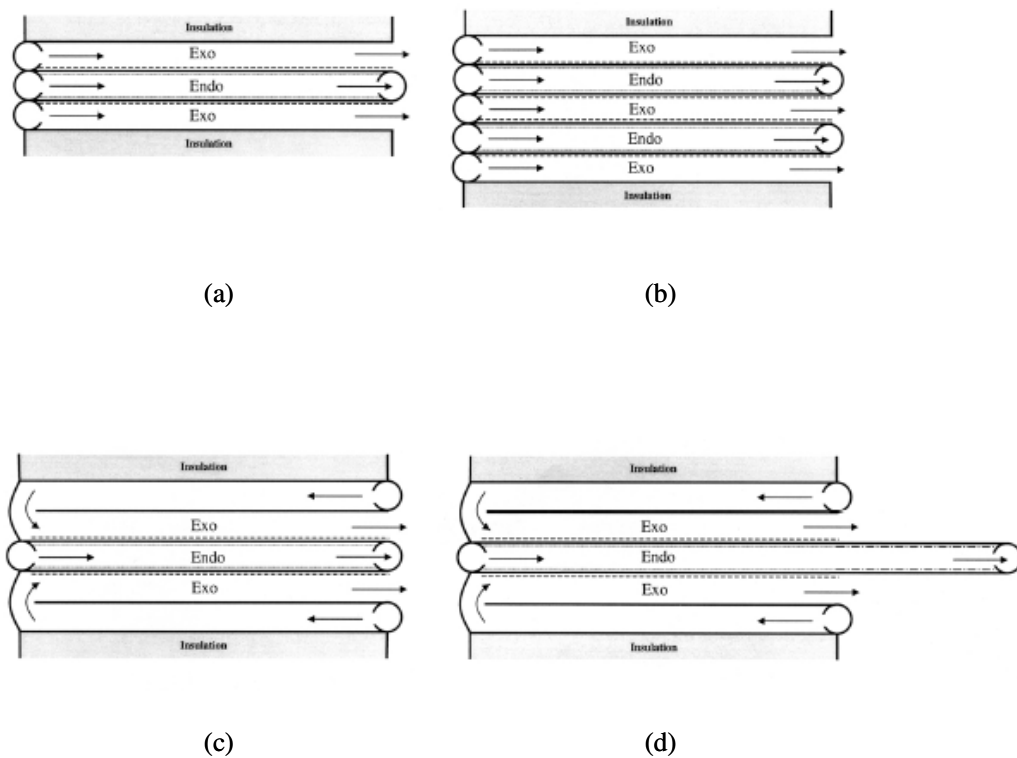


Figura 12: Sistemi a : (a) un passaggio e 3 canali; (b) un passaggio e 5 canali; (c) 2 passaggi e 3 canali; (d) configurazione estesa del sistema a 2 passaggi e 3 canali

In tali sistemi, tuttavia, la mancanza di una completa sovrapposizione tra zona esotermica e zona endotermica potrebbe comportare un innalzamento della temperatura, non compatibile con la stabilità dei materiali utilizzati; per questi motivi, Eigenberger et al., nel 2002 [93], hanno proposto una modifica alla configurazione reattoristica prima presentata, caratterizzata da una alimentazione del combustibile distribuita lungo l'asse

del reattore nel canale esotermico. Ciò comporta un aumento significativo della sovrapposizione tra la zona esotermica e quella endotermica, migliorando, di fatto, la stabilità dell'intero processo.

1.5.3 Reattori con preriscaldamento integrato per la CPO

Nella partial oxidation abbiamo visto che la gestione del processo risulta essere autotermica e ciò si traduce inesorabilmente in un abbassamento della selettività a syngas.

In realtà, però, i reattori di parziale ossidazione richiedono una alimentazione che sia preriscaldata ad una temperatura prossima a quella di attivazione del catalizzatore per evitare lo spegnimento del processo.

L'operazione di preriscaldamento dei reagenti richiede l'utilizzo di uno scambiatore di calore esterno, ove è possibile realizzare uno scambio di calore tra i prodotti gassosi caldi e la corrente di reagenti fredda; tale soluzione, tuttavia, non giova certo alle problematiche di compattezza, oltre poi all'oggettiva difficoltà di ottenere un'elevata efficienza energetica dovendo gestire, in dimensioni contenute, una corrente gassosa ad alta temperatura.

L'incremento della temperatura di preriscaldamento dei reagenti comporta, inoltre, un aumento della selettività a syngas e del grado di conversione del metano a parità di rapporto ossigeno/metano, come mostrato in figura 13 [51].

Quando le temperature di preriscaldamento dei reagenti sono basse, infatti, le uniche reazioni che possono decorrere sul catalizzatore sono le reazioni di combustione totale, le quali incrementeranno la temperatura del sistema, rendendo possibile il decorso delle reazioni di ossidazione parziale. L'incremento della temperatura di preriscaldamento rende, invece, possibile l'immediato decorso delle reazioni di ossidazione parziale. Recentemente, diversi lavori sono stati condotti per l'implementazione dell'operazione di preriscaldamento dei reagenti all'interno della stessa unità di produzione di syngas [51; 94-97]. In questi reattori multifunzionali, la reazione catalitica è accoppiata ad uno scambio di calore tra i prodotti caldi e i reagenti freddi, incrementando così l'efficienza di utilizzo del calore prodotto dalle reazioni di ossidazione parziale.

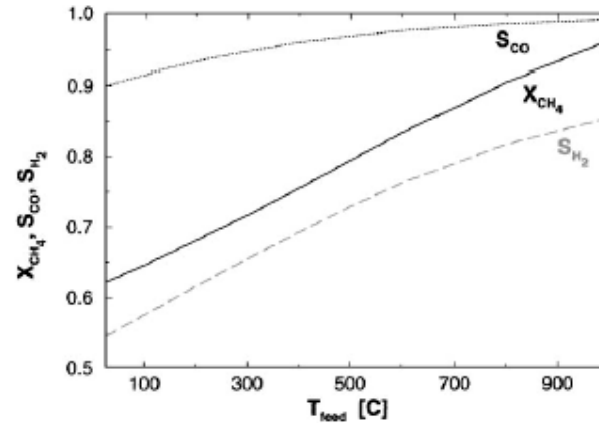


Figura 13: Effetto della Temperatura di preriscaldamento dei reagenti sulla conversione del metano e selettività a syngas nella PO su un catalizzatore al platino. $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.6$ e $\text{N}_2/\text{O}_2 = 4$

Nel seguito mostreremo due possibili tipologie di “*heat integration reactor*”:

- Reattore – Scambiatore
- Reattore con inversione della direzione del flusso dei reagenti (“*reverse flow reactor*” RFR).

Reattori Scambiatori

Veser et al., nel 2000, [51;94] hanno studiato le prestazioni della CPO in un “*heat integration reactor*” del tipo reattore scambiatore in controcorrente.

La figura 14 mostra il disegno di questo reattore scambiatore di calore: il metano e l’ossigeno vengono alimentati separatamente, per poi essere miscelati subito prima dell’ingresso del catalizzatore, tramite l’utilizzo di mixer statici; all’uscita del letto catalitico, i gas caldi cedono calore alle due correnti F_1 ed F_2 , in maniera tale da incrementare la temperatura di ingresso dell’alimentazione al letto catalitico; ciò, di fatto, inibisce il decorso delle reazioni di ossidazione totale.

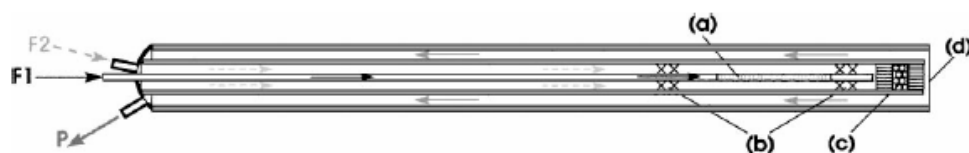


Figura 14: Schema del Reattore – Scambiatore con alimentazione separata F_1 e F_2 : (a) zona di premiscelazione; (b) mixer statici; (c) zona catalitica; (d) disco di rottura

Come si può osservare dalla figura 15, tramite questo reattore multifunzionale, le temperature dei reagenti all'ingresso del letto catalitico vengono incrementate notevolmente (circa 800°C); la temperatura in uscita dei gas dal reattore, invece, risulta essere pari a circa 100°C; ciò mostra il grande recupero di calore che è stato effettuato mediante questa tipologia di reattore. Un'analisi delle temperature di uscita dei gas dal letto catalitico mostra come l'incremento della temperatura di preriscaldamento dei gas non si traduce in un aumento della temperatura finale della corrente, essendo il contenuto entalpico della miscela reagente trasformato in maniera efficiente in energia chimica.

L'incremento delle temperature in ingresso al letto catalitico comporta un aumento della selettività a syngas (figura 16). Benché questa tipologia di reattori abbia comportato grossi incrementi nella selettività a syngas, essa mal si presta alle temperature ottenute nei processi di partial oxidation; gli autori di tale articolo, infatti, trovarono depositi di ferro sulla superficie catalitica.

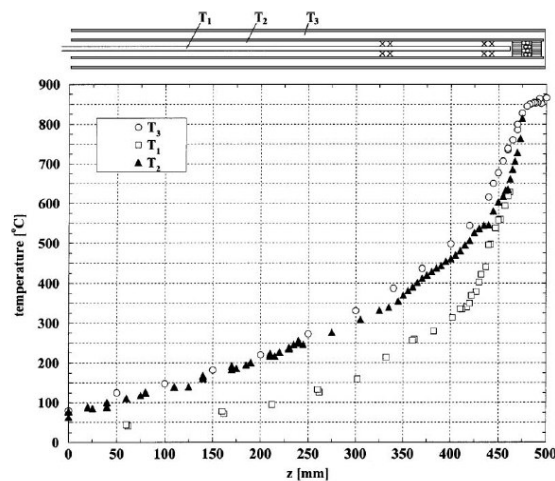


Figura 15: Profili di Temperatura lungo l'asse del reattore

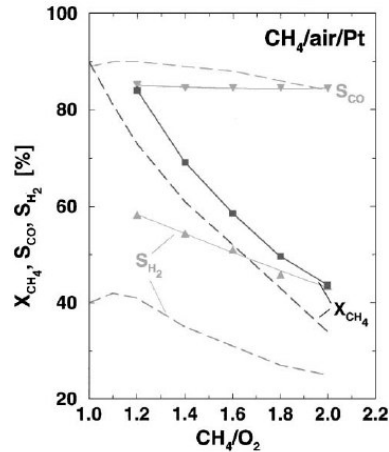


Figura 16: Confronto tra selettività a gas di sintesi e conversione del metano ottenute in un reattore a letto fisso (linee tratteggiate) e in un reattore scambiatore (simboli e linee piene)

1.5.4 Reverse Flow Reactor

Matros et al., in uno studio condotto nel 1983 [99], mostrarono che una *heat integration* migliore poteva essere ottenuta nei reverse flow reactor (RFR). In tali reattori, i cui principi fondamentali sono stati elegantemente spiegati da Eigenberger [100-102], l'inversione periodica della direzione del flusso dei reagenti consente di intrappolare il calore sviluppato dalla reazione all'interno del reattore stesso, evitando così l'utilizzo di unità aggiuntive esterne, necessarie per la conduzione autotermico del processo.

Un tipico reattore con inversione del flusso dei reagenti è schematizzato nella figura di seguito riportata.

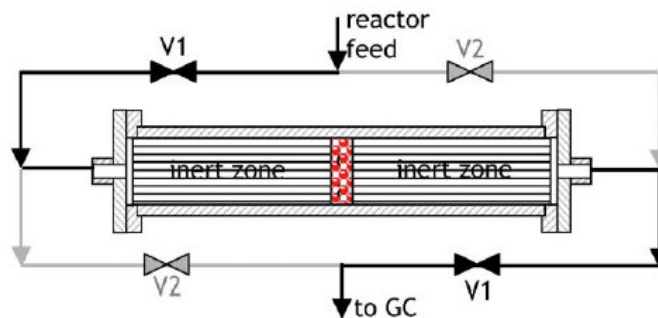


Figura 17: Reverse Flow Reactor

Il catalizzatore è posizionato tra due zone riempite da materiale inerte, le quali agiscono come *heat reservoirs*. L'inversione del flusso viene realizzata attraverso l'utilizzato di quattro valvole, sincronizzate in pari. Inizialmente solo le valvole V1 restano aperte; i reagenti freddi arrivano al catalizzatore ove decorreranno le reazioni esotermiche; il calore generato da queste reazioni innalzerà la temperatura del catalizzatore e dei prodotti, i quali cederanno il loro contenuto entalpico alla zona inerte posizionata a valle della zona catalitica. Nell'istante di tempo in cui avviene l'inversione della direzione del flusso dei reagenti, avviene la chiusura delle valvole V1 e l'apertura delle valvole V2; i reagenti freddi questa volta incontreranno prima la zona inerte calda, scambieranno calore con tale zona, e arriveranno al catalizzatore ad una temperatura già elevata. I prodotti di reazione, poi, incontreranno l'altro monolite inerte, con il quale scambieranno calore. Se l'inversione del flusso viene effettuata in maniera opportuna, può essere raggiunto un regime periodico dove i profili di temperatura e di concentrazione dei gas si ripetono periodicamente ogni volta che trascorre un periodo di tempo pari a τ , essendo τ il periodo di inversione del flusso dei reagenti.

I primi studi relativi all'RFR hanno riguardato processi catalitici che coinvolgono reazioni debolmente esotermiche [103-108]. In tali processi, a seguito di uno start up iniziale in cui il reattore viene preriscaldato fino ad una temperatura pari a quella di ignizione della reazione esotermica considerata, è possibile abbassare la temperatura dell'alimentazione fino a quella ambiente; ciò comporta un raffreddamento dei primi strati del catalizzatore e uno spostamento del fronte di reazione verso l'interno del letto catalitico; se l'inversione del flusso viene realizzata prima che l'onda termica abbandoni il reattore, un regime di tipo periodico può essere raggiunto all'interno del reattore.

Un parametro operativo fondamentale nei reattori con inversione del flusso dei reagenti è il periodo di inversione ($\tau/2$). Tale parametro, infatti, stabilisce la quantità di calore che viene accumulata e rimossa nelle zone inerti posizionate prima e dopo il letto catalitico e risulta, dunque, essere strettamente correlato alle capacità termiche dei materiali utilizzati..

Il tempo di inversione ottimale deve essere compreso tra due valori limite:

- $\tau/2 = \infty$: tale situazione corrisponde al funzionamento del reattore in regime stazionario

- $\tau/2 = 0$: tale situazione corrisponde al caso in cui la corrente gassosa risulta essere stagnante all'interno del reattore e la reazione si estingue

La prima applicazione dell'RFR alla parziale ossidazione catalitica è stata condotta da Blank et al. nel 1990 [109], in un reattore su scala pilota, utilizzando come catalizzatore nichel su allumina.

Diversi lavori teorici sono stati successivamente condotti [110-112] per la valutazione della fattibilità della CPO in reattori con inversione del flusso dei reagenti.

I risultati ottenuti mostrano che i vantaggi derivanti dall'operazione condotta in regime dinamico non sono ovvi quando le alimentazioni sono costituite da metano e ossigeno. Tali risultati, ottenuti sia su un catalizzatore in forma di pellet che su un catalizzatore monolitico, sono legati alla formazione di una "heat wave", che comporta la presenza di picchi di temperatura all'interno del letto catalitico, le cui entità risultano essere incompatibili con la stabilità dei materiali utilizzati. L'utilizzo dell'aria come comburente nei processi di ossidazione parziale, invece, consente di limitare l'entità di tali picchi, rendendo possibile l'operazione di CPO nei reattori operanti con inversione del flusso di reagenti.

Uno studio dettagliato di tale processo è stato condotto da Vesper et al. [95-97], utilizzando come comburente per la CPO l'aria e come catalizzatori il rodio e il platino, nella forma di monoliti. Diversi parametri operativi furono studiati per confrontare le prestazioni ottenute da un reattore operante in regime stazionario e da uno in regime dinamico. In particolare, la figura 18 mostra l'andamento della selettività a idrogeno al variare del rapporto CH_4/O_2 , ottenute utilizzando il catalizzatore al platino, sia in regime stazionario che dinamico. Oltre all'incremento della selettività ottenuto nei reattori con inversione del flusso dei reagenti, è possibile osservare come il massimo valore della selettività viene ottenuto nell'RFR in corrispondenza di un valore del rapporto CH_4/O_2 (1,7) più vicino a quello predetto dalla termodinamica (2).

In figura 19 si riporta l'effetto dell'integrazione del calore sul profilo di temperatura lungo tutto l'asse del reattore, ricavato da Vesper, nel 2004, ad un fissato istante di tempo e per diversi valori delle portate dei reagenti.

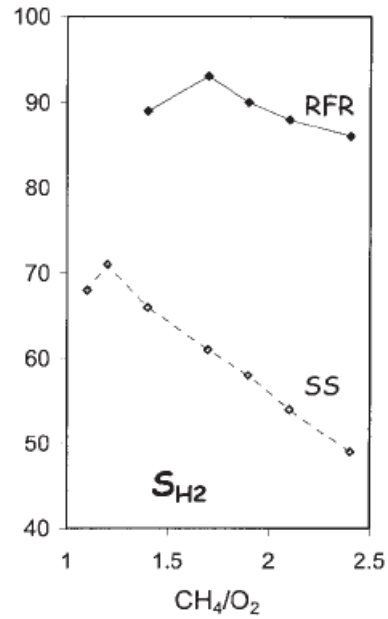


Figura 18: Andamento della selettività a idrogeno in funzione del rapporto CH_4/O_2 in condizioni stazionarie (SS) e dinamiche (RFR)

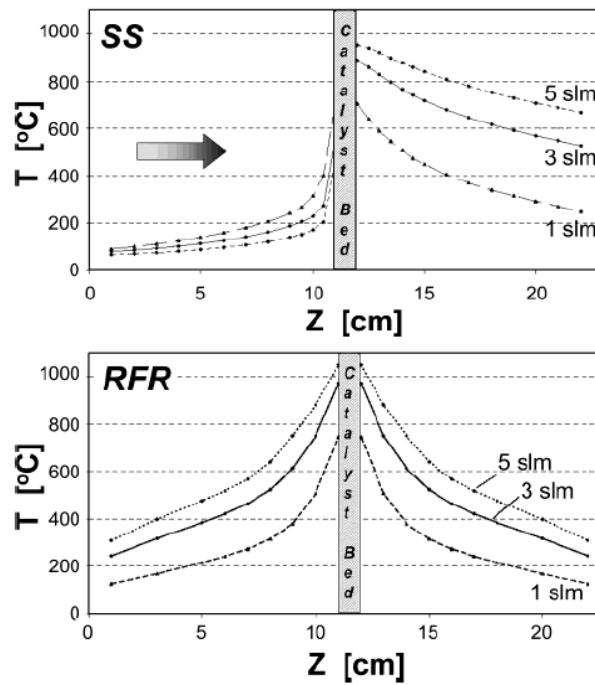


Figura 19: Profili di temperatura misurati nei reattori a letto fisso e nei reattori con inversione del flusso dei reagenti ($\tau=30s$; $CH_4/O_2 = 2$)

Si nota come l'unico effetto dell'integrazione del calore è di incrementare la temperatura di ingresso al letto catalitico rispetto al caso stazionario (SS); la temperatura in uscita dal catalizzatore, infatti, risulta essere poco dipendente dal preriscaldamento integrato che si realizza nel reattore operante in regime dinamico; questo dimostra che il calore sensibile dei reagenti viene trasformato in maniera efficiente in energia chimica.

Le più alte temperature di ingresso al letto catalitico della corrente gassosa raggiunte nei reattori operanti con inversione del flusso dei reagenti consentono di favorire le reazioni di parziale ossidazione rispetto a quelle di combustione totale, migliorando così la selettività a syngas ottenuta.

Per stabilire, tuttavia, la fattibilità del processo di CPO in reattori con inversione della direzione del flusso dei reagenti, è importante conoscere non solo i guadagni che tale tipologia di reattore presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie, ma anche gli stress termici sul letto catalitico che il preriscaldamento integrato comporta.

1.6 Scopo del lavoro

L'attività di ricerca di questo dottorato mira a realizzare una unità di produzione di syngas a partire da metano per la produzione di idrogeno decentralizzata.

Le diverse problematiche connesse alla distribuzione di idrogeno su larga scala da grossi siti di produzione alle piccole utenze hanno, infatti, incrementato l'interesse verso la realizzazione di piccole unità di produzione, installate nei pressi dell'utenza.

Le caratteristiche di compattezza e la facilità di gestione richieste da tali unità hanno fatto sì che l'attenzione fosse rivolta verso i processi catalitici di natura autotermica, in cui l'adduzione di calore per il raggiungimento delle elevate temperature necessarie per la massimizzazione della resa a syngas avviene grazie alla coalimentazione di metano e ossigeno.

Le principali criticità di tale processo sono rappresentate da: i) necessità di effettuare un preriscaldamento della corrente di alimentazione al fine di incrementare la resa a syngas; ii) formazione di hot spots all'interno del letto catalitico come conseguenza del carattere consecutivo delle reazioni di reforming rispetto a quelle di combustione totale.

Il preriscaldamento della corrente in ingresso al reattore, condotto attraverso l'utilizzo di scambiatori di calore esterni, non è conveniente per le piccole scale, in quanto si perderebbe la compattezza dell'impianto di produzione di idrogeno, che rappresenta uno dei requisiti fondamentali per il suo sviluppo. Configurazioni reattoristiche con preriscaldamento integrato risultano essere, invece, molto promettenti per la produzione di idrogeno decentralizzata. A tal proposito, i reattori con inversione del flusso dei reagenti sono stati proposti come possibile configurazione reattoristica con "*internal heat recovery*".

Lo scopo del lavoro sarà, dunque, quello di progettare e realizzare un'unità di produzione di idrogeno a partire da metano con preriscaldamento integrato e studiarne la fattibilità in termini di valutazione degli stress termici che il preriscaldamento integrato comporta.

Lo studio sarà condotto inizialmente sui processi di ossidazione parziale catalitica del metano con una unità di preriscaldamento esterno. La valutazione della fattibilità di tale processo, compatibilmente con la stabilità dei materiali utilizzati, sarà effettuata attraverso la misura dei picchi di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, ottenuti attraverso l'analisi dei profili di temperatura misurati mediante la termocamera IR.

Sarà, inoltre, condotto uno studio sull'effetto dell'aggiunta di acqua alla miscela di parziale ossidazione. L'obiettivo, in questo caso, è quello di investigare l'entità della sovrapposizione della zona esotermica di ossidazione e quella endotermica di reforming, quando l'acqua è presente nella miscela reagente. Lo studio sarà condotto attraverso una attenta misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico mediante termocamera IR.

L'entità di tale sovrapposizione, dipendente dal tipo di catalizzatore utilizzato, sarà studiata su due sistemi catalitici differenti:

- i) Un catalizzatore al nichel, dove l'entità di tale sovrapposizione dovrebbe essere limitata dalla formazione di ossidi sulla superficie del catalizzatore, che si traducono in un ritardo nella formazione del nichel ridotto attivo verso le reazioni di reforming.
- ii) Un catalizzatore al rodio dove l'entità della sovrapposizione tra la zona esotermica e quella endotermica dovrebbe essere favorita dalla presenza dello stato ridotto del catalizzatore quando l'ossigeno è ancora presente nella miscela reagente.

Tale studio risulta essere fondamentale ai fini della determinazione delle condizioni operative ottimali del reforming autotermico compatibili con la stabilità termica dei materiali utilizzati.

L'effetto dell'aggiunta dell'acqua sulle performance del processo sarà, inoltre investigato, attraverso la misura delle concentrazioni dei prodotti, mediante un analizzatore in continuo.

Terminata la fase di studio sui reattori operanti in regime stazionario con preriscaldatore esterno, seguirà uno studio sul processo di parziale ossidazione catalitica del metano condotta in un reattore con inversione del flusso dei reagenti.

Una campagna di prove sperimentali sarà condotta su tale reattore, al fine di valutare la fattibilità della parziale ossidazione catalitica a partire da metano e aria nei reattori con preriscaldamento integrato. La fattibilità della CPO nei reattori con inversione del flusso dei reagenti sarà determinata non solo attraverso la valutazione dei guadagni che tale tipologia di reattore presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie, ma anche mediante l'individuazione degli stress termici sul letto catalitico che il preriscaldamento integrato comporta. Tale tipo di analisi verrà effettuata mediante una attenta misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico.

Saranno, inoltre, investigati diversi parametri operativi e costruttivi, al fine di individuare le migliori prestazioni del processo.

L'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla parziale ossidazione realizzata nei reattori con inversione del flusso dei reagenti sarà, inoltre, investigato, sia sui profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico che sulle prestazioni del processo.

Apparato Sperimentale

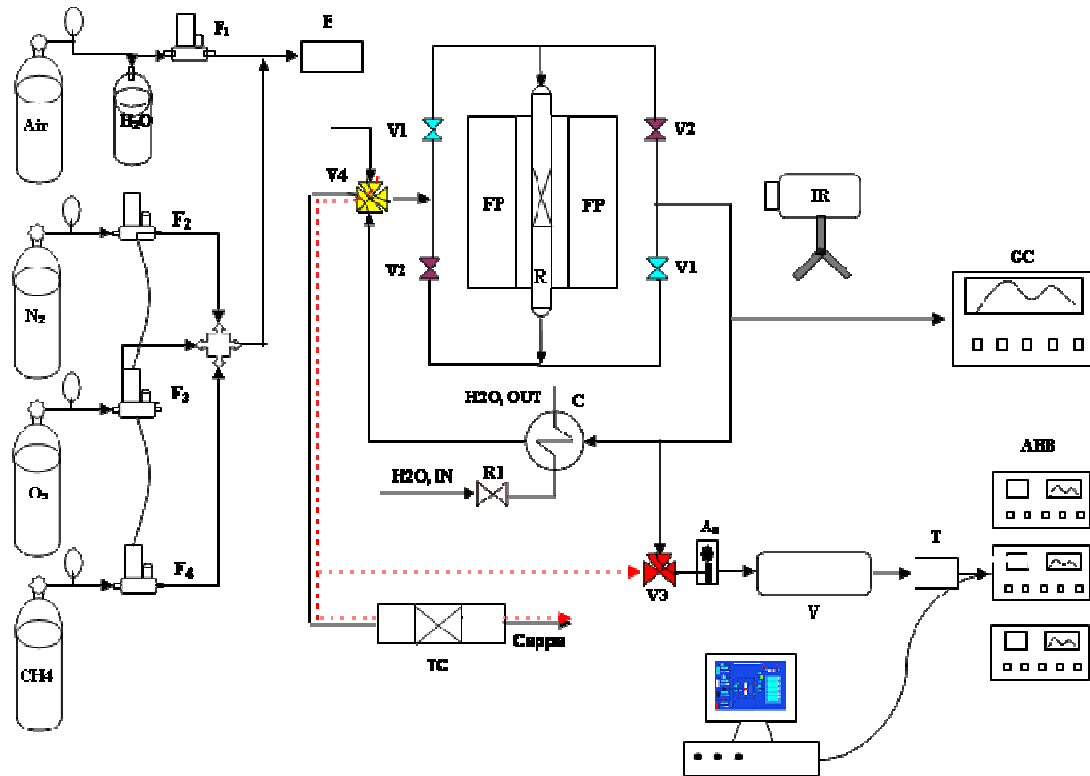
L'impianto progettato per l'attività sperimentale è stato concepito secondo criteri di flessibilità, in modo da garantire la possibilità di muovere l'indagine tra gas diversi, in condizioni variabili e con configurazioni reattoristiche diverse.

L'apparato sperimentale è costituito da una sezione di alimentazione dei reagenti, una sezione reattoristica, ove decorrono i processi reattivi per la produzione di idrogeno, una sezione di pretrattamento e smaltimento della corrente gassosa e una sezione di analisi. Le portate di metano, ossigeno e azoto sono prelevate da bombole ad elevata purezza mediante controllori di flusso di massa, specifici per i tre gas. I reagenti, prima di essere inviati al reattore, sono miscelati con il vapor d'acqua. La presenza della valvola a quattro vie e di quella a tre vie consente di bypassare il flusso dei reagenti al reattore ed inviarli direttamente al sistema di analisi e alla torcia catalitica (linee tratteggiate).

La generazione del vapor d'acqua viene effettuata mediante l'utilizzo di un evaporatore in cui si alimenta acqua liquida proveniente da un recipiente in pressione, mediante un controllore di portata per liquidi. La miscela dei reagenti viene inviata in un reattore tubolare, realizzato in quarzo, posizionato all'interno di un forno programmabile. La corrente in uscita dal reattore è divisa in due: una parte viene inviata prima ad un condensatore per l'eliminazione dell'acqua e poi ad una torcia catalitica per lo smaltimento dei gas incombusti; la restante parte, invece, viene trattata mediante una trappola selettiva per l'eliminazione dell'acqua ed inviata a un analizzatore per il monitoraggio in continuo della composizione dei prodotti. Tutti i collegamenti sono realizzati tramite tubi in acciaio inossidabile, mantenuti a temperatura superiore ai 100°C mediante l'utilizzo di fascette riscaldanti, per evitare che l'acqua possa condensare nei tubi, intasandoli.

Nei paragrafi seguenti saranno descritte nel dettaglio la progettazione delle diverse sezioni di cui si compone l'impianto e le specifiche dei componenti utilizzati. Verrà, inoltre, presentata la messa a punto dei prototipi realizzati in laboratorio; sarà, infine,

presentata la procedura sperimentale utilizzata durante la campagna sperimentale, nonché i risultati ottenuti sia in condizioni stazionarie che dinamiche.



Legenda

F₁: MFC per H₂O
 F₂: MFC per N₂
 F₃: MFC per O₂
 F₄: MFC per CH₄
 E: Evaporatore
 A₁,A₂: Esometro
 V: Vessel
 IR: Termocamera
 FP: Forno programmabile

R: Reattore
 V₁, V₂: Elettrovalvole
 V₃: Valvola a 3 vie
 V₄: Valvola a 4 vie
 C: Condensatore
 T: Trappola
 TC: Torcia catalitica
 GC: Gas Cromatografo
 ABB: Analizzatore in continuo

Figura 20: Apparato Sperimentale

2.1 Sezione di alimentazione

I reagenti gassosi, metano, ossigeno e azoto, sono prelevati da bombole ad elevata purezza, opportunamente accessoriate con riduttori di pressione per gas puri con fondo scala 6 bar. La regolazione della portata viene effettuata mediante l'utilizzo di Mass Flow Controller (MFC) approvvigionati dalla Brooks, le cui proprietà vengono di seguito riportate:



Mass flow controller 5850

Gas: Metano; azoto; ossigeno

Portata: 0-5l/min

Temperatura massima: 65°C

Pressione massima: 100bar

Comunicazione :RS232

Alimentazione: 24V DC

Precisione: 0.7% vl; 0.2%fs

Figura 21: Mass Flow Controller

L'acqua, invece, prima di essere alimentata al reattore, viene prelevata da un vessel ad un unico ingresso, pressurizzato mediante azoto.

Tuttavia, il vessel dovrà prevedere sia un ingresso per l'azoto, mediante il quale sarà posto in pressione, che una uscita per l'acqua. Per realizzare ciò, sfruttando l'unico ingresso qui presente, ci siamo serviti di un raccordo a T della Swagelok (SS-12MO-3) del diametro interno di 12mm, attraversato da un lato dall'azoto prelevato dalla bombola e dall'altro da un tubo da 6mm passante all'interno del vessel.

Tale tubo, funzionando da pescante, consente l'uscita dell'acqua. L'acqua all'uscita dal vessel viene inviata ad un Mass Flow Controller per liquidi approvvigionato dalla Bronchorst.

Le principali caratteristiche di tale MFC sono di seguito riportate:

- ✓ Mass flow controller: Bronchorst L23V02
- ✓ Temperatura massima: 65°C
- ✓ Pressione massima: 35 bar
- ✓ Portata: 1-300g/h
- ✓ Precisione: 0.5%vl
- ✓ Alimentazione 24 VDC

La vaporizzazione dell'acqua e il preriscaldamento dei gas vengono realizzati all'interno di un evaporatore posizionato a valle del MFC. Tale evaporatore (figura 22) è costituito da due piastre in acciaio inox 316: in una avviene il preriscaldamento dei gas CH₄, O₂, N₂ e nell'altra avviene l'effettiva evaporazione dell'acqua. Nelle piastre sono stati praticati due fori passanti, i per consentire il flusso dell'alimentazione, e sei fori ciechi, per l'alloggiamento di sei resistenze a cartuccia (100W, 220V), mediante le quali è possibile realizzare il surriscaldamento della piastra fino ad una temperatura di 100°C; per limitare le perdite di calore verso l'esterno, l'evaporatore viene coibentato mediante lana di roccia caratterizzata da un opportuno spessore.

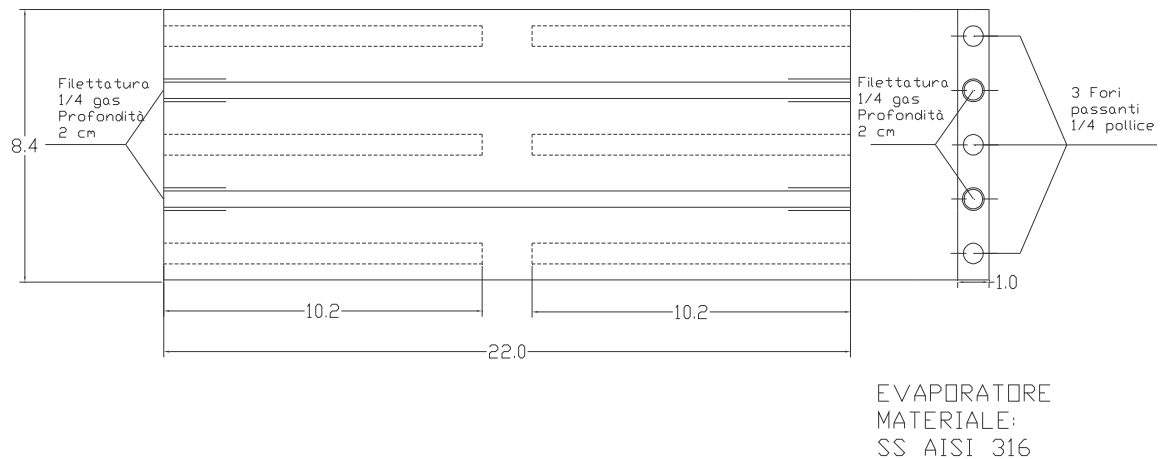


Figura 22: Disegno tecnico dell'Evaporatore

La corrente gassosa costituita da CH₄, O₂ e N₂ passa attraverso la prima piastra, che funge da preriscaldatore, ed in seguito si unisce all'acqua passando nella seconda piastra, che funge da vero e proprio evaporatore. L'alimentazione dell'acqua all'interno dell'evaporatore è prevista mediante un pescante (lunghezza 6cm, diametro interno 1mm), il quale rappresenta il tubo interno di uno scambiatore a tubi concentrici; l'anulus di questo scambiatore viene, invece, attraversato dalla corrente gassosa precedentemente preriscaldata, fungendo così da carrier gas per il vapor d'acqua prodotto nei canali dell'evaporatore. Il mescolamento della corrente gassosa con il vapor d'acqua prodotto consente, inoltre, di limitare le fluttuazioni di pressione derivanti da variazioni locali della temperatura. Subito dopo il pescante, all'interno dell'evaporatore sono state introdotte delle sfere di pirex, in modo da facilitare la miscelazione tra il vapor d'acqua prodotto e il carrier gas.

La temperatura delle piastre e, quindi, dei gas in uscita viene controllata mediante un PID dotato di un ingresso per termocoppie di tipo K, utilizzato per la lettura della temperatura delle piastre, e di una uscita relè collegata all'alimentazione delle resistenze a cartuccia. Per evitare la condensazione dell'acqua nei tubi che vanno dall'evaporatore al reattore, sono state utilizzate fascette di alta temperatura che consentono l'ingresso della corrente di alimentazione al reattore ad una temperatura maggiore di 100°C. La potenza erogata dalle fascette e la temperatura dei tubi sui quali le fascette sono avvolte sono regolate da un PID.

2.2 Sezione reattoristica

Il reattore utilizzato per studiare il processo di autothermal reforming sia in condizioni dinamiche che stazionarie è di tipo tubolare, dotato di un ingresso e di un uscita per i gas. La scelta del materiale da utilizzare per la costruzione del reattore è stata effettuata tenendo conto sia delle alte temperature necessarie per il raggiungimento della resa in gas di sintesi che delle specie presenti all'interno della corrente gassosa. La necessità di operare a temperature superiori agli 800°C ha ridotto lo spettro delle nostre scelte al solo quarzo, incoloy e acciaio; quest'ultimo viene scartato a causa della formazione di idruri dovuta alla presenza contemporanea all'interno del reattore di idrogeno e di alte

temperature. L'Incoloy, che rappresenta una lega costituita da nichel e cromo assai utilizzata nelle operazioni governate dalla presenza contemporanea di alte temperatura e idrogeno nella corrente gassosa, potrebbe, invece, essere utilizzata nella costruzione del nostro reattore; tuttavia, la presenza del nichel in tale lega potrebbe inficiare le misure catalitiche condotte in tale reattore catalizzando le reazioni di reforming del metano. Per questi motivi, la nostra attenzione è stata rivolta verso il quarzo, il quale risulta essere sia resistente a temperature superiori ai 1000°C che inerte nei confronti dei diversi componenti della corrente gassosa. L'unica difficoltà nell'utilizzo del quarzo è dovuta alla sua bassa resistenza a forti sbalzi termici; ciò rende necessario lo sviluppo di una precisa procedura sia per l'accensione che per lo spegnimento del reattore, evitando di sottoporre il reattore a forti stress termici che potrebbero tradursi inevitabilmente nella rottura dello stesso.

Il reattore tubolare è caratterizzato da un diametro esterno di 25mm e da una lunghezza complessiva di 60cm; l'ingresso e l'uscita dei gas sono caratterizzati da diametri esterni di 6mm.

Il reattore è costituito da una zona catalitica centrale e da due zone inerti simmetriche rispetto al centro del reattore. Tale materiale inerte viene utilizzato sia per il preriscaldamento dei reagenti all'ingresso del catalizzatore e sia per limitare le problematiche relative alla possibile propagazione di fiamme sviluppate a partire da miscele di metano e ossigeno, le cui concentrazioni rientrano nei limiti di infiammabilità.

I materiali utilizzati per la costruzione del reattore e per la realizzazione delle zone catalitiche e di quelle inerti, nonché le lunghezze delle zone catalitiche e di quelle inerti, sono descritti nella sezione dedicata ai materiali utilizzati..

La coibentazione del reattore viene realizzata mediante un blocco di materiale ceramico cilindrico, caratterizzato da una lunghezza di 15cm, diametro interno 2.5cm e uno spessore di 2cm (figura 23)

Il reattore è stato inserito all'interno di un forno verticale apribile, caratterizzato da una lunghezza della zona riscaldata pari a 40cm e da una temperatura massima raggiungibile di 1200°C.



Figura 23: Blocco ceramico

Tale forno è dotato di un regolatore PID della temperatura, collegato al PC tramite RS232, il quale consente il raggiungimento della temperatura finale in modo programmato, mediante l'utilizzo di un programma realizzato in Labview, evitando di sottoporre così il quarzo a forti stress termici. La figura 24 riporta un'immagine del forno approvvigionato dalla Carbolite.

2.2.1 Modifiche apportate alla sezione reattoristica per la realizzazione dell'inversione del flusso dei reagenti

La realizzazione del sistema per l'inversione del flusso della corrente di alimentazione è stata effettuata mediante l'introduzione di quattro elettrovalvole, sincronizzate in pari .

La direzione del flusso all'interno del reattore dipende dalla coppia di elettrovalvole che si decide di aprire, per esempio il flusso attraverserà il reattore dal basso verso l'alto se le valvole V1 sono aperte e le V2 sono chiuse. L'inversione del flusso verrà realizzata chiudendo le valvole V1 ed aprendo le valvole V2.

Le elettrovalvole da utilizzare per la realizzazione dell'inversione del flusso sono tutte caratterizzate da:

- resistenza alle alte temperature
- resistenza alla corrosione
- tempi di apertura e chiusura sufficientemente bassi

- diametro dell'orifizio inferiore al diametro di quenching della miscela metano-ossigeno



Figura 24: Forno programmabile apribile

Per quanto riguarda l'ultima caratteristica sopra elencata, essendo il diametro di quenching funzione della temperatura, un confronto tra il diametro di quenching, calcolato considerando una miscela di metano e ossigeno a temperatura ambiente, e le dimensioni dell'orifizio potrebbe non essere sufficiente per evitare l'ignizione della miscela; le elettrovalvole devono, dunque, essere tali da far sì che i tempi di permanenza della corrente gassosa risultino inferiori al tempo di ritardo all'ignizione, valutato alla temperatura di uscita della corrente dal reattore.

Negli studi condotti in modalità stazionaria, le valvole V2 sono state tenute sempre chiuse.

Le elettrovalvole selezionate per la realizzazione del seguente progetto di ricerca sono state approvvigionate dall'SRA. In figura 25 sono riportate le principali specifiche di tale apparecchiatura.

La temporizzazione dell'apertura e della chiusura delle elettrovalvole è stata effettuata controllando lo stato del relè mediante un programma realizzato in labview, descritto nel paragrafo successivo. La sincronizzazione delle elettrovalvole è assicurata

dall'utilizzo di un unico relè posizionato sulla linea di alimentazione delle elettrovalvole a 24 Volt. Tale relè è dotato di due input e due output. I due input sono collegati rispettivamente all'alimentatore a 24V e ad un canale della scheda di acquisizione, dal quale fuoriesce una tensione a gradino.



Temperatura massima: 180°C

Pressione massima: 20 bar

Tensione di alimentazione.: 24 VDC

Tempi di risposta: 10ms

Figura 25: Elettrovalvola

I due output sono, invece, collegati rispettivamente alle linee dell'alimentazione a 24V delle coppie di elettrovalvole V_1 e V_2 . A seconda del valore di tensione ricevuto in input dalla scheda di acquisizione, il relè trasferirà i 24V dell'alimentazione ad una coppia di elettrovalvole piuttosto che all'altra.

Fissando la frequenza con cui il relè riceve la tensione dalla scheda di acquisizione, è possibile stabilire il tempo di inversione del flusso dei reagenti

La pressione a monte e a valle del reattore viene misurata mediante trasduttori di pressione con fondo scala di 6 bar e uscita analogica. Una valvola di sovrappressione è stata posizionata a monte del reattore di quarzo per scongiurare la rottura in caso di anomali innalzamenti di pressione. La misura delle temperature dei gas nei diversi punti del reattore viene effettuata mediante l'utilizzo di una termocoppia di tipo K, realizzata in incoloy. La mobilità della termocoppia all'interno del reattore è stata realizzata mediante l'utilizzo di una guaina in quarzo progettata in modo tale da poter ritenere trascurabili gli eventuali disturbi fluidodinamici apportati dall'introduzione di un ostacolo al flusso dei reagenti. La misura della temperatura del letto catalitico, invece, è stata realizzata mediante l'utilizzo di una termocamera IR, le cui specifiche sono riportate nel paragrafo dedicato alla sezione di analisi.

2.3 Sezione di pretrattamento e smaltimento dei gas

La corrente gassosa in uscita dal reattore viene inviata nella sezione di pretrattamento dei gas, dove avviene la riduzione della concentrazione dell'acqua e la rimozione del particolato solido fino ad un valore compatibile con le specifiche del sistema di analisi. Il tipo di pretrattamento effettuato sulla corrente gassosa risulta essere differente per la parte di gas che va direttamente al sistema di smaltimento dei gas e per quella che, invece, va prima nella sezione di analisi e poi in quella di smaltimento dei gas.

L'eliminazione dell'acqua per la portata che deve essere inviata al sistema di analisi viene condotta all'interno di una trappola chimica, CaCl_2 , la quale risulta essere altamente selettiva verso la molecola di acqua; tale risultato non poteva essere ottenuto mediante l'utilizzo di una trappola fisica, in quanto l'eliminazione dell'acqua di fatto avrebbe comportato anche l'eliminazione dell'anidride carbonica disciolta e ciò avrebbe portato ad una errata valutazione della composizione della corrente gassosa. L'eliminazione del particolato solido dalla corrente gassosa viene effettuato mediante un filtro da 45 micron posizionato a valle della trappola chimica.

La parte di gas che, invece, va direttamente alla sezione di smaltimento dei gas viene fatta passare all'interno di un condensatore per la riduzione della concentrazione dell'acqua fino ad un valore corrispondente alla tensione di vapore alla temperatura del fluido refrigerante; la necessità di un condensatore deriva dal fatto che i gas in uscita dal reattore potrebbero contenere quantità di acqua che condenserebbero nell'attraversamento dei tubi freddi, intasandoli; i tratti di tubo che collegano il reattore al condensatore, infatti, vengono mantenuti a temperature superiori ai 100°C con fascette riscaldanti.

In figura 26 riportiamo il disegno tecnico del condensatore; è possibile osservare che la condensazione dell'acqua contenuta nei prodotti all'uscita del reattore avviene a causa del raffreddamento indotto dalla corrente di acqua liquida che attraversa la serpentina; la corrente gassosa attraversa il condensatore lato "shell" mentre il condensato viene raccolto nella parte bassa del condensatore; all'uscita del condensatore, la maggior parte dell'acqua contenuta nei gas verrà rimossa, lasciando nella corrente gassosa una frazione di vapore d'acqua di pressione parziale corrispondente alla tensione di vapore alla temperatura dell'acqua di raffreddamento. Per evitare che parte dell'anidride

carbonica prodotta venga assorbita nel condensato, inficiando così le misure sperimentali che coinvolgono la CO₂, la frazione di corrente gassosa che deve essere inviata all'analizzatore non attraverserà il condensatore, ma verrà inviata direttamente alla trappola chimica.

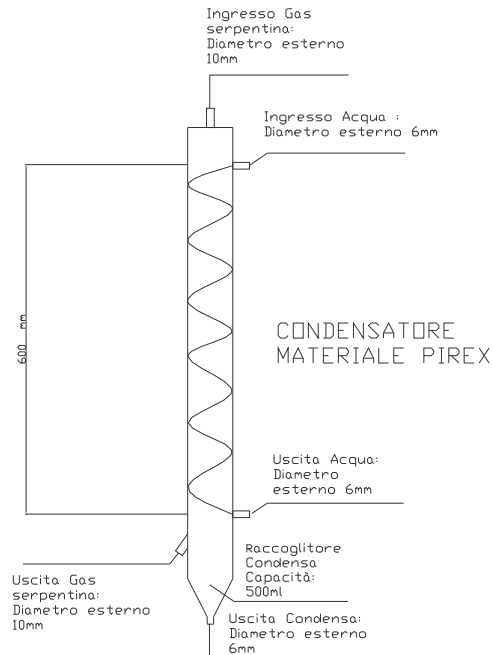


Figura 26: Disegno del Condensatore

All'uscita dal condensatore, la corrente verrà inviata in una torcia catalitica, ove decorreranno reazioni di ossidazione di tutti gli incombusti presenti nella corrente gassosa. Tale torcia è rappresentata da un vessel del diametro di 5cm e lunghezza 15cm, dotata di due ingressi, uno per l'aria e uno per la corrente proveniente dal reattore, e di una uscita. All'interno di tale torcia è stato introdotto un catalizzatore monolitico, acquistato dalla Infragas, il cui principio attivo è rappresentato dal platino (3%wt), mentre il supporto è caratterizzato da cordierite (200 celle per inch quadro). Il monolite deve essere introdotto in modo tale da non lasciare spazi vuoti per il passaggio del gas. La parte di vessel non occupata dal catalizzatore viene riempita con trucioli metallici, in grado di inibire le reazioni di combustione in fase omogenea favorendo la

ricombinazione delle specie radicaliche, e scaglie di quarzo in modo da ridurre ulteriormente il grado di vuoto del riempimento. Come verrà descritto nel paragrafo successivo, diverse prove sono state condotte per testare la funzionalità della torcia catalitica.

2.4 Sezione di analisi

L'ultima sezione di cui si compone il nostro impianto è la sezione di analisi.

La determinazione della composizione della corrente in uscita dal reattore, operante sia in condizioni stazionarie che dinamiche, è stata effettuata mediante l'utilizzo di un analizzatore in continuo. Tale analizzatore, approvvigionato dall'ABB, si compone di tre moduli: il primo, definito Caldos, è un analizzatore a termoconducibilità termica con quattro campi di misura utilizzato per la misura dell'idrogeno; il secondo, definito URAS, è un analizzatore a raggi infrarossi utilizzato per la misura di metano, anidride carbonica, monossido di carbonio, per ognuno dei quali ci sono tre campi di misura; il terzo, definito MAGNOS, dotato di quattro campi di misura, è utilizzato per la misura dell'ossigeno. Tali unità dispongono di un software per la correzione delle interferenze sulla misura della concentrazione di idrogeno derivanti dalla presenza delle altre sostanze. L'unità URAS dispone, inoltre, di cellette per la calibrazione dello strumento senza l'utilizzo di bombole.

Data la natura non stazionaria del reattore operante con inversione del flusso dei reagenti, un vessel di miscelazione della capacità di 5l, posizionato prima dell'analizzatore in continuo, è stato introdotto per garantire la parziale o totale miscelazione dei prodotti in uscita dal reattore. Data la limitata capacità del vessel utilizzato, tale soluzione assicura la completa miscelazione dei prodotti in uscita dal reattore e la completa eliminazione delle oscillazioni indotte dal funzionamento dinamico del reattore per valori del tempo di inversione del flusso dei reagenti inferiore a 350s. Per valori del tempo di inversione superiori a 350s, tale soluzione assicura la parziale miscelazione dei prodotti in uscita dal reattore e lo smorzamento delle oscillazioni indotte dal funzionamento dinamico; in questo caso i valori delle composizioni dei prodotti gassosi sono stati ricavati come valori medi, su diversi cicli, delle concentrazioni lette dall'analizzatore in continuo.

La verifica della misura della composizione della corrente in uscita dal reattore è stata effettuata, in maniera sporadica, anche attraverso l'utilizzo di un Gas Cromatografo.

Il Gas Cromatografo selezionato, approvvigionato dall'Agilent, è caratterizzato da:

- **sistema di iniezione split/splitless** automatico per la regolazione ed il controllo elettronico della pressione
- **rivelatore a termoconducibilità TCD** con controllo elettronico della pressione; velocità di acquisizione dati fino a 80 Hz
- **valvola di campionamento gas** termostata, comandata elettronicamente via software, per l'intrappolamento e l'analisi in sequenza delle frazioni raccolte, dotata di 16 loop di volume tale da assicurare una frequenza di campionamento di circa un secondo
- **due colonne capillari** capaci di separare gli analiti sopraindicati
- **interfaccia seriale RS-232**
- **software di controllo ed acquisizione dati**

Il profilo di temperatura del letto catalitico è misurato mediante termocamera IR (Phoenix, Flir System) capace di acquisire le radiazioni emesse in un range di lunghezza d'onda di 2-5 μ m, con una risoluzione di 320*256 pixels.

Per consentire la misura di temperature superiori a 800°C, la termocamera è stata equipaggiata con uno specifico filtro per alte temperature.

Tutti i segnali di tipo analogico, quali quelli provenienti dalle termocoppie, trasduttori di pressione etc, sono inviati a una scheda della National Instruments e digitalizzati (figura 27). Le principali caratteristiche della scheda di acquisizione utilizzata nell'ambito di questo lavoro sono di seguito riportate:

- ✓ Modello NI-PCI-6229
- ✓ 16 input analogici a 16 bit, 250 KS/s
- ✓ 4 output analogici a 16 bit, 833 KS/s
- ✓ 48 uscite TTL
- ✓ Scatola schermata, modello SHC68-68EPM, per l'eliminazione delle interferenze

Per l'eliminazione delle interferenze provenienti dalla rete elettrica o dall'ambiente circostante, tutti i collegamenti elettrici delle diverse apparecchiature sono stati effettuati con cavi schermati. Per isolare le diverse apparecchiature dalla rete elettrica, inoltre, è stato utilizzato un separatore di rete, caratterizzato da una potenza pari a 2 KVA.

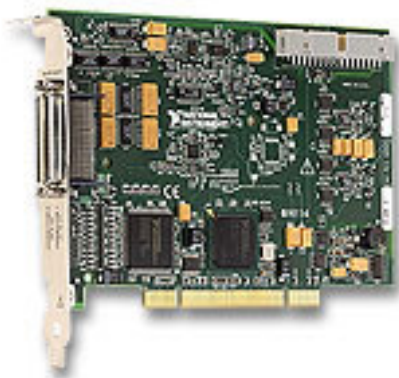


Figura 27:Scheda di acquisizione

2.5 Materiali utilizzati

I catalizzatori utilizzati negli esperimenti sono: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Le proprietà chimico-fisiche di tali catalizzatori, acquistati dalla Engelhard, sono riportate nella tabella 1. Il catalizzatore al Nichel si presenta nella forma di cilindri caratterizzati da un diametro di 16mm e da quattro fori assiali. Per minimizzare le deviazioni fluidodinamiche nel letto catalitico, i cilindri di catalizzatore vengono frammentati e le particelle con diametro compreso tra $1 \div 1.18\text{mm}$ vengono separate mediante setaccio ed utilizzate come catalizzatore. La quantità di catalizzatore utilizzato nella campagna sperimentale è stata di 5g, corrispondente a una lunghezza del letto catalitico di 14mm. Il materiale inerte utilizzato per il preriscaldamento e la miscelazione dei reagenti è l'allumina. Le proprietà di tale materiale sono riportate nella tabella 6. La quantità di allumina utilizzata è stata di 150g, corrispondente a una lunghezza complessiva di 120mm equamente suddivisa tra la parte superiore e la parte inferiore del letto

catalitico. Due setti di quarzo di diametro pari a quello interno del reattore separano la zona catalitica da quella inerte.

Il catalizzatore Rh/Al₂O₃ si presenta nella forma di pellet del diametro di 2mm, caratterizzato da un principio attivo, rodio, e da un supporto di allumina. Come il nichel, anche il rodio è stato sottoposto a frammentazione e setaccio, selezionando come particelle di catalizzatore solo quelle con diametro compreso tra 1÷1.18mm. Il reattore viene caricato in maniera analoga al nichel, con 5g di catalizzatore che corrispondono, in tal caso, ad una lunghezza del letto di 21mm; la restante parte di allumina viene caricata con allumina, analogamente al caso del Ni.

Composition (wt%)	
NiO	0.5
CaO	0
Si	1
Al ₂ O ₃	balance
Physical properties	
Bulk density (kg/liter)	0.95
Ash strength (N/cm)	10
Size of the spheres (mm)	1÷1.18

Composition (wt%)	
Rh	0.4
Al ₂ O ₃	balance
Physical properties	
Bulk density (g/cm ³)	0.8
Total Surface Area (m ² /g)	10
Size of the spheres (mm)	1÷1.18

Tabella 6: (a) Proprietà del catalizzatore al Ni; (b) Proprietà del catalizzatore al Rh

2.6 Programma di acquisizione dati

La figura 28 riporta l'interfaccia del programma realizzato in ambiente Labview per l'acquisizione e il controllo di tutti i segnali analogici e digitali provenienti dall'impianto. Tale programma, utilizzato sia per le prove in regime stazionario che per quelle in regime dinamico, consente di settare i valori delle portate dei reagenti, visualizzare tutti i segnali analogici corrispondenti alle temperature, pressioni e concentrazioni dei gas, acquisire su file tutti i valori delle grandezze di interesse. Per motivi di sicurezza è stato, inoltre, introdotto un sistema di allarme, che consente l'interruzione del flusso di ossigeno in caso di sovrappressione.

Un pulsante Start RFR consente di passare dalle prove a regime stazionario a quelle a regime dinamico, attraverso l'attivazione dell'inversione del flusso dei reagenti.

L'operazione in regime dinamico viene realizzata interponendo l'alimentazione delle elettrovalvole a un relè collegato a un output di tensione della scheda di acquisizione, caratterizzato da una funzione a gradino. Quando dalla scheda di acquisizione arriva una tensione uguale a zero, le valvole V1 vengono alimentate e, quindi, aperte, mentre quelle V2 restano chiuse; quando, invece, la tensione inviata dall'output della scheda di acquisizione è diversa da zero, il relè inverte i 24V sulla linea delle valvole V2, consentendo così la chiusura delle valvole V1 e l'apertura delle valvole V2. Il programma consente, inoltre, di fissare il periodo di inversione del flusso dei reagenti, fissando la frequenza della funzione a gradino.

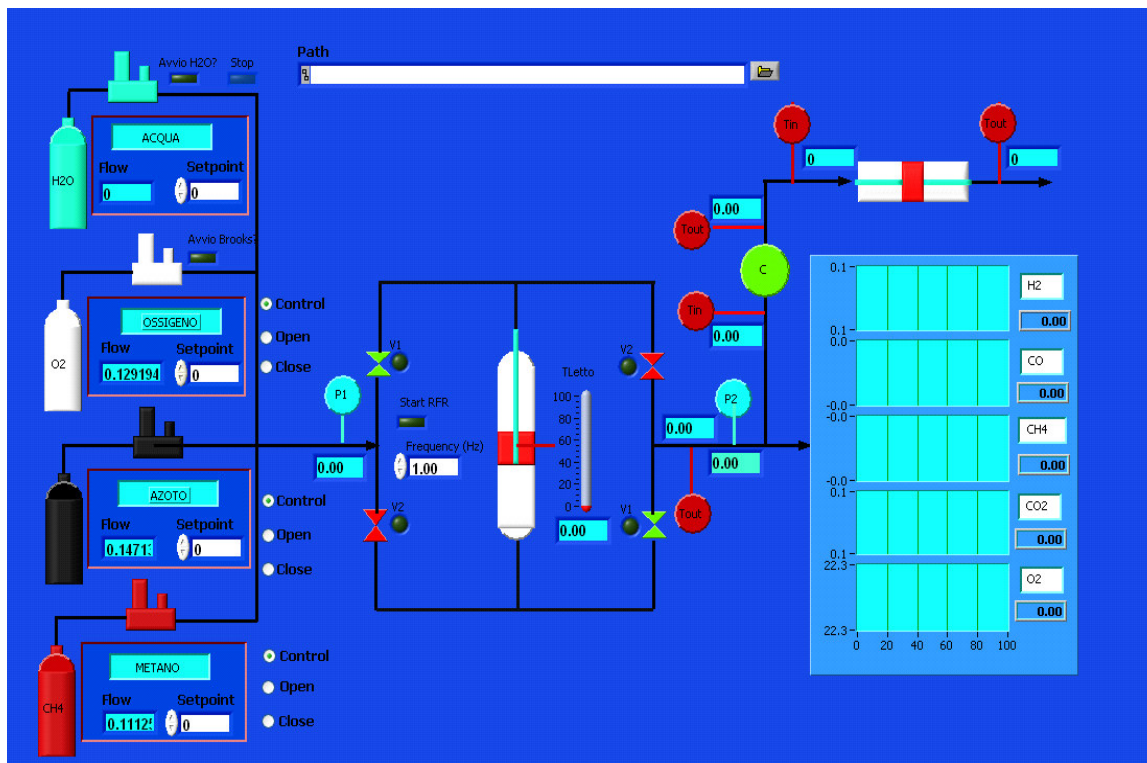


Figura 28: Interfaccia Labview

Prove preliminari

Una volta completata la costruzione dell'apparato sperimentale, è stata condotta una campagna di prove preliminari mirate a verificare la corretta funzionalità del sistema nel suo complesso. In particolare sono state condotte:

- ✓ prove di tenuta
- ✓ prove per la validazione del corretto funzionamento delle diverse apparecchiature di alimentazione dei reagenti, analisi e trattamento dei prodotti
- ✓ prove per la validazione del corretto funzionamento dei programmi realizzati in ambiente labview per la comunicazione delle diverse apparecchiature con il PC
- ✓ prove per l'ottimizzazione delle configurazioni dell'unità di vaporizzazione dell'acqua e del sistema di smaltimento dei gas
- ✓ prove preliminari per verificare la funzionalità dell'intero impianto e dei catalizzatori utilizzati

Di seguito verranno descritte alcune delle prove effettuate per la validazione di alcune delle apparecchiature di cui si compone l'impianto. In particolare, saranno affrontate:

- ✓ messa in esercizio dell'evaporatore
- ✓ messa in esercizio della torcia catalitica
- ✓ prove preliminari effettuate sull'intero impianto

3.1 Messa in esercizio dell'unità di vaporizzazione dell'acqua

Come già illustrato nel capitolo precedente, la vaporizzazione dell'acqua, necessaria per il processo di reforming, viene realizzata all'interno di un evaporatore realizzato a

partire da una piastra di acciaio inox 316, nella quale sono stati praticati due fori passanti, per consentire il flusso dell'alimentazione, e sei fori ciechi per l'alloggiamento delle resistenze a cartuccia necessarie per il surriscaldamento della piastra; la temperatura della piastra e, quindi, dei gas in uscita viene controllata mediante un PI .

Diverse prove sono state condotte su tale apparecchiatura, sia per la determinazione dei parametri ottimali del PID che per l'identificazione della configurazione reattoristica ottimale ai fini della stabilità del flusso di vapore prodotto.

Le prove per la determinazione dei parametri del controllore PID sono state condotte utilizzando come valori di primo tentativo per i parametri quelli ricavati dall'autotuning dello strumento, condotto alimentando nella piastra solo l'aria; tali parametri, ottenuti considerando diverse temperature della piastra, sono stati poi ottimizzati sulla base della minimizzazione del tempo di raggiungimento del setpoint e della valutazione della temperatura di offset e dell'ampiezza delle oscillazioni della temperatura rispetto al setpoint fissato.

In figura 29 si riporta l'andamento della temperatura della piastra e quella dei gas in uscita dall'evaporatore, ottenuto considerando i seguenti valori dei parametri:

- Proporzionale: 12
- Integrale: 50
- Derivativo: 0

Come si osserva dalla figura, i tempi di raggiungimento del setpoint sono ragionevoli. La massima temperatura raggiunta dalla piastra è di appena 252°C, quindi l'overshoot è molto limitato, come anche l'oscillazione della temperatura che si attesta intorno ai 5°C. Analogo discorso può essere fatto per la temperatura del gas in uscita, con un'oscillazione della temperatura di appena 4°C.

Analoghe prove sono state condotte per diversi valori di portate di gas e di temperatura della piastra, fornendo sempre risultati soddisfacenti dal punto di vista del controllo di temperatura.

Una volta completata la determinazione dei parametri del PID, sono state condotte diverse prove a parità di portata di acqua liquida alimentata, variando la temperatura della piastra. Ciò che si osserva è che per avere un flusso di vapore stabile non bisogna utilizzare temperature della piastra superiori ai 130°C; ciò può essere dovuto alla formazione discontinua di bolle di grosso volume.

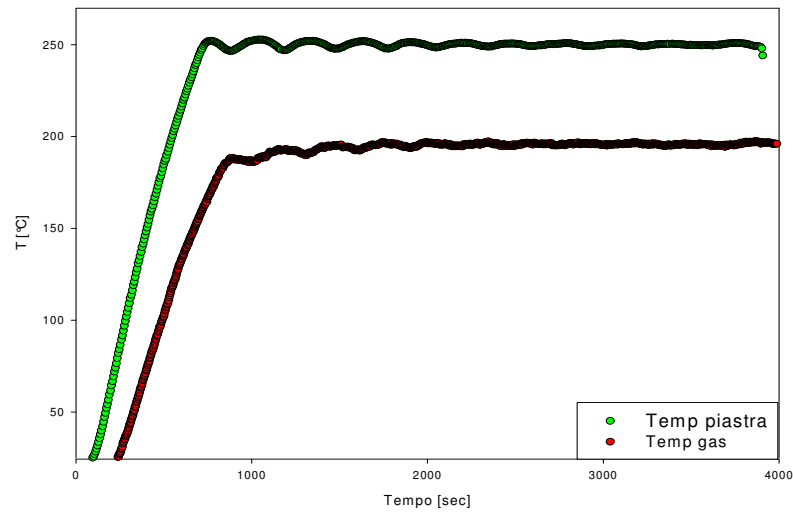


Figura 29: Andamento della temperatura della piastra e di quella di uscita dei gas. Tdi setpoint = 250°C Portata di aria: 3 l/min

La stabilità del flusso di vapore prodotto è stata provata fino ad un valore della portata pari a 3 g/min, utilizzando come carrier gas l'azoto con un portata di 1 l/min per tutti i valori di portata dell'acqua. Tale stabilità viene confermata, infatti, dall'andamento della temperatura di uscita dei gas. Dopo un transitorio di circa cinque minuti, misurato dall'istante in cui si inizia ad alimentare l'acqua all'interno della piastra, la quale si trova alla temperatura di 130°C, la temperatura di uscita dell'acqua presentava l'andamento mostrato in figura 30.

Come si può osservare dal grafico, il profilo di temperatura del vapore risulta essere caratterizzato da un valore medio di 101°C e da deviazioni da tale valore non superiori ai 2°C.

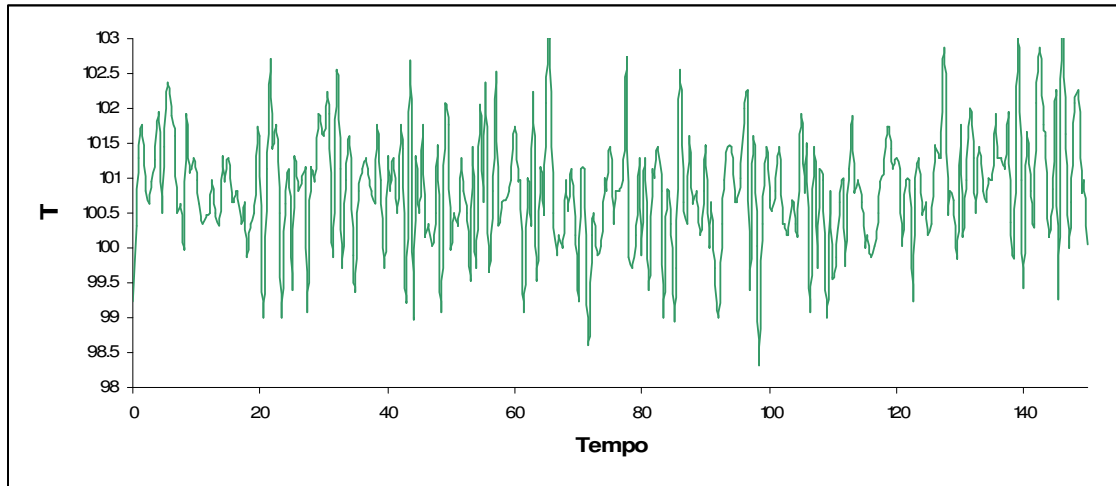


Figura 30: Andamento della temperatura del vapor d'acqua in funzione del tempo, in condizioni stazionarie

3.2 Messa in esercizio della torcia catalitica

Come già illustrato nel capitolo precedente, la corrente gassosa in uscita dal reattore di reforming viene ossidata cataliticamente all'interno di un vessel, ove è posizionato un catalizzatore monolitico, il cui principio attivo è il platino. Le prestazioni di tale torcia catalitica sono state verificate attraverso una campagna di prove sperimentali condotte nell'impianto schematicamente rappresentato in figura 31.

Alla torcia catalitica vengono alimentati idrogeno e aria, le cui portate gassose sono regolate mediante asametri.

La corrente in uscita dalla torcia catalitica è inviata al condensatore attraverso tubi in acciaio inossidabile, mantenuti a temperatura superiore ai 100°C mediante l'utilizzo di fascette riscaldanti, per evitare che l'acqua (prodotta dall'ossidazione dell'idrogeno) possa condensare nei tubi, intasandoli.

La corrente gassosa da inviare all'analizzatore in continuo, per la misura delle concentrazioni dei diversi componenti, viene privata dell'acqua mediante l'utilizzo del condensatore e della successiva trappola chimica, alla quale è inviata la sola portata destinata all'analizzatore (la portata residua va direttamente in cappa).

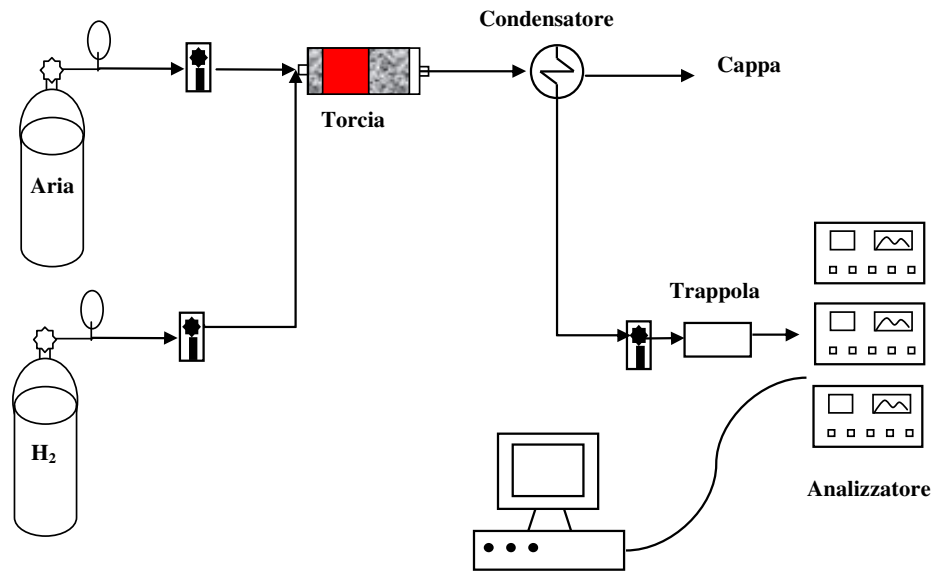


Figura 31: Apparato sperimentale per lo studio delle prestazioni della torcia catalitica

La torcia catalitica viene corredata di diverse termocoppie per monitorare la temperatura:

- in ingresso al letto catalitico
- in uscita dal letto catalitico
- in uscita alla torcia

3.2.1 Prove sperimentali

Le prove sperimentali vengono condotte in eccesso d'aria, in modo da favorire un'elevata conversione dell'idrogeno e da contenere l'incremento di temperatura dovuto alle reazioni di ossidazione.

In tabella 7 vengono riportati i risultati relativi ai differenti rapporti di diluizione analizzati.

Alla luce di tali risultati viene fissato il rapporto di diluizione più conveniente in termini di conversione dell'idrogeno ($Aria/H_2=8.33$), avendo verificato che l'incremento di temperatura sia accettabile, quindi valutato l'andamento del grado di conversione all'aumentare della portata di idrogeno e, proporzionalmente, di aria in ingresso.

I risultati delle suddette prove vengono mostrati in figura 32. Si osserva, come previsto, un decremento del grado di conversione di idrogeno con andamento sigmoidale all'aumentare della portata in ingresso e, quindi, al diminuire del tempo di permanenza.

Q_{H_2}	Q_{aria}	Q_{tot}	Aria/ H_2	O_2/H_2	X_{H_2}
0.6	2.5	3.1	4.17	0.87	0.80
0.6	4	4.6	6.67	1.40	0.90
0.6	5	5.6	8.33	1.75	0.94

Tabella 7: Risultati delle prove sperimentali al variare del rapporto di diluizione

Q_{H_2} = portata volumetrica di idrogeno in ingresso (l/min)

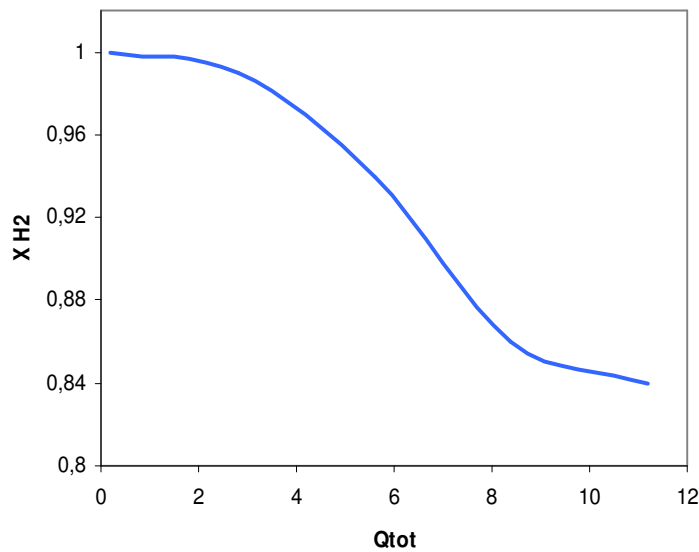
Q_{aria} = portata volumetrica di aria in ingresso (l/min)

Q_{tot} = portata volumetrica totale in ingresso (l/min)

Aria/ H_2 = rapporto molare aria - idrogeno in ingresso

O_2/H_2 = rapporto molare ossigeno- idrogeno in ingresso

X_{H_2} = grado di conversione dell' idrogeno



Q_{H_2}	Q_{aria}	Q_{tot}	X_{H_2}
0.3	2.5	2.8	0.99
0.6	5	5.6	0.94
0.9	7.5	8.4	0.86
1.2	10	11.2	0.84

Figura 32: Andamento del grado di conversione al variare della portata gassosa in ingresso

3.3 Prove preliminari

Una volta verificato il corretto funzionamento delle diverse apparecchiature costituenti l'impianto e ottimizzato le configurazioni reattoristiche, sono state condotte una serie di prove preliminari per validare il corretto funzionamento dell'intero apparato sperimentale. La validazione dell'apparato sperimentale è stata effettuata attraverso un confronto con i risultati riportati in letteratura.

I primi studi sono stati, dunque, condotti su un reattore, operante in regime stazionario, alimentato da una miscela di metano, ossigeno e azoto ad una opportuna temperatura di preriscaldamento. Il catalizzatore utilizzato è stato l' $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figura 33 riporta i risultati ottenuti durante le prove di parziale ossidazione condotte durante questo lavoro e quelle riportate in letteratura in un lavoro di Vesper del 2003; in particolare la figura 33(a) riporta il grado di conversione del metano al variare del rapporto metano su ossigeno mentre la figura 33(b) riporta il numero la resa in idrogeno ottenuta al variare del rapporto metano su ossigeno.

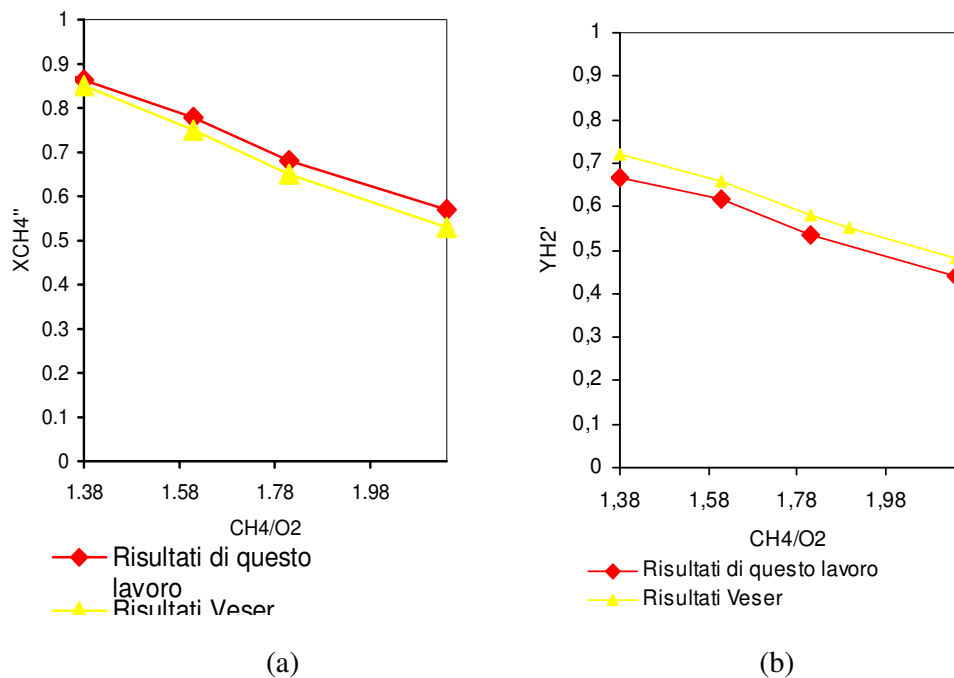


Figura 33: Confronto tra i risultati sperimentali ottenuti in questo lavoro e quelli di Vesper

La corretta funzionalità dell'apparato sperimentale può essere dedotta dall'ottimo accordo dei risultati presentati in questo lavoro con quelli riportati in letteratura.

3.4 Prove di durata del catalizzatore

Per verificare l'entità della disattivazione dei catalizzatori utilizzati durante la campagna di prove sperimentali, sono state effettuate delle prove di durata.

Le prove sono state condotte sia in parziale ossidazione ($A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4=0$) che in reforming autotermico ($A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4=1.2$) e hanno avuto una durata di 24 ore, durante le quali sono stati monitorati le concentrazioni dei prodotti e i profili di temperatura mediante immagini IR

Durante tale prova si è verificato che eventuali variazioni nelle concentrazioni dei prodotti e nel profilo di temperatura dovuti ad una disattivazione del catalizzatore non superano il 2%. Ciò consente di trascurare la disattivazione del catalizzatore durante la campagna di prove sperimentali.

Per investigare l'eventuale formazione di nerofumo, a seguito della prova di durata i catalizzatori sono stati ossidati alla temperatura di 600°C. La quantità di nerofumo formata durante tale prova è stata trovata essere trascurabile. Ciò consente di calcolare la conversione del metano e il syngas prodotto attraverso le seguenti definizioni:

$$n_{H_2} = Y_{H_2} / (Y_{CO} + Y_{CO_2} + Y_{CH_4})$$

$$X_{CH_4} = (Y_{CO} + Y_{CO_2}) / (Y_{CO} + Y_{CO_2} + Y_{CH_4}),$$

dove Y_H , Y_{CO} , Y_{CO_2} , Y_{CH_4} sono le composizioni volumetriche misurate dall'analizzatore in continuo

Modello Termodinamico

Il modello termodinamico utilizzato per effettuare il confronto tra i risultati sperimentali e quelli termodinamici è stato realizzato mediante l'utilizzo di Aspen Plus, software fornito dalla Aspen Technology.

Le simulazioni vengono realizzate utilizzando sostanzialmente le seguenti caratteristiche contenute nel pacchetto di Aspen Plus:

- *Tipo di reattore: RGibbs*
- *Property method: Peng-Robinson*

Per quanto riguarda il reattore RGibbs, esso consente la determinazione delle condizioni di equilibrio termodinamico attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs; tale modello può essere utilizzato per i seguenti tipi di equilibri:

- Singole fasi (liquido o vapore);
- Fase vapore con più fasi liquide;
- Fasi solide in soluzione;
- Componenti solidi convenzionali in fasi fluide.

Il property method scelto per il modello, Peng-Robinson, viene comunemente utilizzato per l'analisi termodinamica di miscele polari e non ed in particolare per idrocarburi e gas leggeri. La figura 34 riporta una immagine dell'interfaccia del programma Aspen Plus con il reattore RGibbs utilizzato.

I componenti che sono stati considerati essere presenti all'equilibrio termodinamico sono stati: CH₄; CO₂; CO, H₂; H₂O; N₂; O₂; e C.

Le simulazioni sono state condotte sia in modalità isoterma che adiabatica

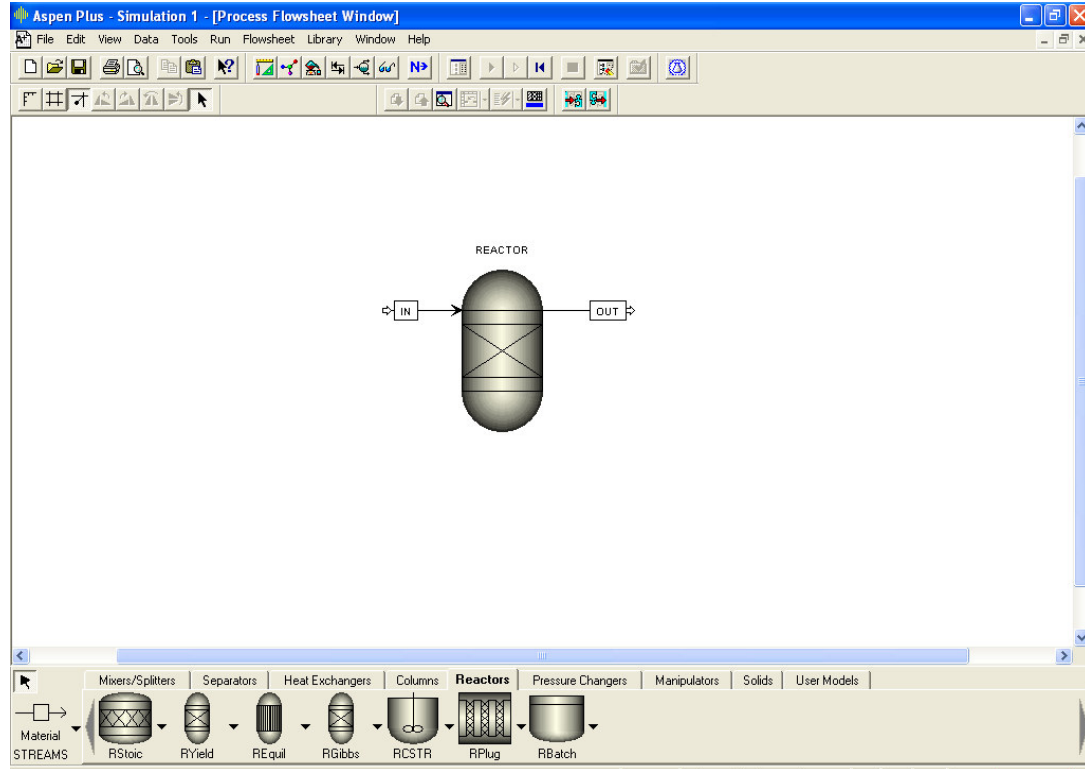


Figura 34: Interfaccia del programma Aspen Plus

4.1 Validazione del modello termodinamico

Per valutare il corretto funzionamento delle simulazioni è stato effettuato un confronto con i dati presenti in letteratura. La Tabella 8 mostra il buon accordo con i dati di Y.-S. Seo in riferimento all'articolo del 2002.

Le condizioni operative che sono state prese in esame vengono sintetizzate in [Tabella 9](#). Una volta testata la funzionalità del modello, sono state condotte simulazioni sia in modalità isoterma che adiabatica.

Il confronto tra i risultati sperimentali quelli termodinamici è stato effettuato in modalità isoterma alla temperatura di uscita del letto catalitico e alla pressione letta dal trasduttore di pressione posizionato a monte del reattore.

Condizione di reazione	Reattore adiabatico
Pressione [bar]	1
Air Ratio	0-0.5
Rapporto H ₂ O/CH ₄	0.8

Tabella 8: Range di parametri investigati per il confronto

Air Ratio	Conversione Aspen	Resa H ₂ Aspen	Conversione Y.S. Seo	Resa H ₂ Y.S.Seo
0	0,03695	0,14755	0,03	0,15
0,05	0,298429	0,700267	0,3	0.71
0,1	0,528467	1,197842	0,52	1,2
0,15	0,683102	1,578664	0,68	1.56
0,2	0,792436	1,865352	0,79	1,8
0,25	0,940655	2,122807	0,94	2.11
0,3	0,999693	2,020103	1	2,1
0,35	0,999977	1,890622	1	1.9
0,4	0,999999	1,682782	1	1,65
0,45	1	1,381567	1	1.35
0,5	1	1,26226	1	1,3

Tabella 9: Confronto con i dati di letteratura

Protocollo Sperimentale

La campagna di prove sperimentali condotta nell'ambito di questo lavoro è stata realizzata attraverso un preciso protocollo sperimentale.

La procedura sperimentale, utilizzata per l'avvio di una prova sperimentale, può essere suddivisa in tre parti:

- Preparazione del reattore
- Start up dell'Impianto
- Acquisizione e analisi

5.1 Preparazione del reattore

La preparazione del reattore avviene attraverso i seguenti step:

✓ **Preparazione del catalizzatore**

I catalizzatori, disponibili in forma di pellet o di cilindretti, vengono frammentati in particelle di piccolo diametro. Terminata la frammentazione, mediante opportuni setacci vengono separate e selezionate le particelle con un diametro compreso tra 1÷1.18 mm.

✓ **Carica del reattore**

Il reattore viene caricato con 5g di catalizzatore, corrispondente ad una lunghezza del letto di 14mm nel caso del Ni e 20mm nel caso di Rh, e con 160g di allumina, corrispondente a due sezioni di inerte di lunghezza pari a 120mm. La separazione tra il catalizzatore e l'allumina viene realizzata attraverso due dischi di quarzo. L'intera sezione viene bloccata da ambo i lati da lana di roccia compattata.

✓ **Montaggio del reattore e prove di tenuta**

Il reattore viene posizionato all'interno di un forno verticale apribile e fissato mediante due sostegni in acciaio. Collegato il reattore all'intero apparato sperimentale, viene effettuata una prova di tenuta con azoto per verificare l'assenza di perdite di gas.

5.2 Start up dell'impianto

✓ Riduzione del catalizzatore

Prima dell'avvio della prova sperimentale il catalizzatore viene sottoposto ad una riduzione secondo la procedura qui di seguito descritta:

- Il reattore viene riscaldato ad una temperatura di 400° C in corrente di N2 con una velocità di riscaldamento pari a 10°C/min.
- Il reattore viene riscaldato ad una temperatura di 600° C in corrente di N2 (70%) e H2 (30%) con una velocità di riscaldamento pari a 5°C/min.
- Il reattore viene mantenuto a 600°C, in flusso di idrogeno e azoto per un'ora.
- Il reattore viene raffreddato, in flusso di azoto, fino alla temperatura di 100°C

✓ Calibrazione del sistema di analisi

Effettuare la calibrazione del sistema di analisi (operazione da effettuare ogni settimana). La calibrazione deve essere effettuata per tutti e tre i moduli di cui si compone l'analizzatore in continuo secondo la procedura qui di seguito illustrata: Il punto di zero viene calibrato con azoto, per tutti i componenti. Il punto di fondo scala viene calibrato attraverso l'utilizzo di bombole per i componenti i cui moduli non sono dotati di cellette per la calibrazione dello strumento (TCD e MAGNOS); il punto di fondo scala viene invece calibrato direttamente dal sistema di analisi, per il modulo URAS, essendo dotato di cellette per la calibrazione dello strumento.

✓ Start up

Terminata la riduzione del catalizzatore, la temperatura del forno viene fissata a 350°C.. Prima di effettuare la prova, è necessario che il letto catalitico raggiunga una temperatura pari a 700°C. Ciò viene realizzato alimentando idrogeno e aria alla temperatura di 350°C. Terminata la fase di start up, è possibile inviare i reagenti all'interno del reattore, nei rapporti stabiliti e attendere che la temperatura del forno si porti al valore stabilito per la conduzione della prova. Il reattore dovrà essere alimentato prima da azoto, poi da metano, da ossigeno e infine dall'acqua.

- ✓ Avviare la prova sperimentale e attendere il tempo necessario affinché il sistema raggiunga il regime stazionario. Giunti allo stazionario, individuato dalla stabilità delle concentrazioni dei prodotti in uscita visualizzati mediante il display dell'analizzatore in continuo, aspettare altri 20 minuti per l'acquisizione delle concentrazioni in uscita e del profilo termico all'interno del letto catalitico.
- ✓ Acquisire il profilo termico all'interno del letto catalitico. Mediante la termocamera IR. La procedura di acquisizione dei profili di temperatura verrà descritta nel paragrafo successivo.

5.3 Messa a punto della misura IR

La misura del profilo di temperatura del letto catalitico è stata condotta con una termocamera IR. Per evitare problemi di saturazione dovuto alla misura delle alte temperature ottenute all'interno del letto catalitico, la termocamera è stata equipaggiata con un filtro per alte temperature (>500°C).

L'acquisizione del profilo termico all'interno del letto catalitico è stata condotta attraverso due differenti modalità; una modalità in continuo e una modalità in discontinuo.

La modalità in continuo è stata utilizzata per investigare le dinamiche veloci di formazione e scomparsa del picco all'interno del letto catalitico. In questo caso la prova è stata condotta a forno aperto e l'acquisizione in continuo dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico è stata effettuata una volta che il regime stazionario è stato raggiunto.

La modalità in discontinuo è stata utilizzata per investigare le lente variazioni che i profili di temperatura all'interno del letto catalitico subiscono durante il ciclo nonché per la determinazione dei profili di temperatura ottenuti quando il reattore opera in modalità stazionaria. In questo caso la prova è stata condotta a forno chiuso e il reattore è stato coibentato attraverso l'utilizzo di un blocco ceramico.

Una volta che il regime stazionario è stato raggiunto, l'acquisizione del profilo termico all'interno del letto catalitico è stata effettuata attraverso la seguente procedura:

- i) apertura del forno

- ii) spostamento del blocco ceramico in modo da rendere visibile la zona del letto catalitico
- iii) acquisizione del profilo di temperatura attraverso la termocamera IR
- iv) sollevamento del blocco ceramico e chiusura del forno.

L'intera procedura ha una durata non superiore ai 5 secondi durante i quali può essere trascurato un eventuale scambio di calore con l'esterno ai fini di una variazione dello stato del sistema allo stazionario.

La figura 36 riporta le principali operazioni che vengono condotte durante l'acquisizione del profilo di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico nella modalità discontinua.

Per le prove condotte in regime dinamico, dove sono necessarie più acquisizioni per investigare le dinamiche lente di variazioni del profilo di temperatura all'interno del letto catalitico, un intervallo di tempo pari ad almeno tre volte la durata del periodo di inversione del flusso dei reagenti, è atteso tra un'acquisizione e la successiva.

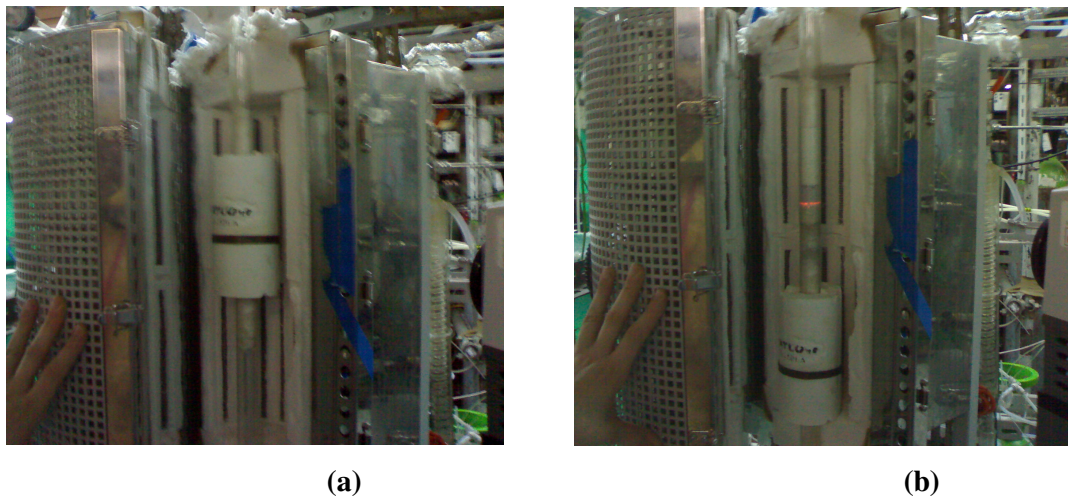


Figura 35: Acquisizione Immagine IR

La figura 37 riporta una tipica immagine IR del reattore dove la direzione del flusso dei reagenti è dall'alto verso il basso.

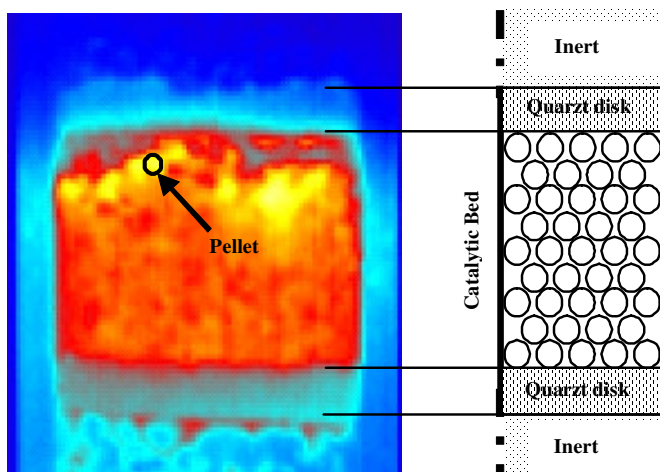


Figura 36: Immagine IR

Tre zone sono visibili: nell'estremità bassa e alta ritroviamo le particelle di allumina, inerte; al centro abbiamo il letto catalitico in cui sono visualizzabili i pellets ed infine a contatto con le due estremità del letto è possibile vedere i dischi di quarzo che separano la zona catalitica da quella inerte.

I risultati ottenuti dalla termocamera IR sono esprimibili in termini di fotoni emessi. Per convertire i fotoni in temperatura è stata effettuata una calibrazione nelle stesse configurazioni utilizzate durante gli esperimenti (Figura 38).

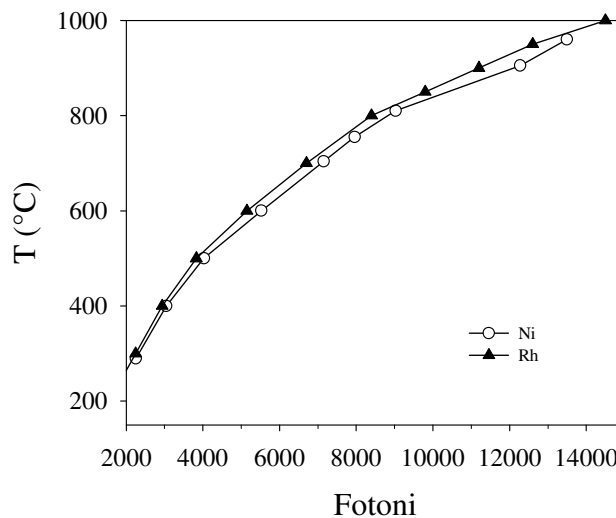


Figura 37: Calibrazione effettuata sul catalizzatore al Ni e al Rh

I profili di temperatura sono stati infine calcolati attraverso una media dei profili di temperatura misurati in corrispondenza di sei differenti posizioni radiali del letto catalitico mediante l'utilizzo del software ThermaCam RTools.

Risultati Sperimentali in regime stazionario

L'attività sperimentale, condotta in condizioni stazionarie, è volta alla determinazione dell'effetto dell'aggiunta dell'acqua alle miscele di parziale ossidazione sulle performance del processo e sulla stabilità termica dei materiali utilizzati.

Infatti, come riportato nel paragrafo dedicato alla descrizione dei “*Processi di produzione di syngas a partire da metano*”, un incremento della sovrapposizione tra la zona esotermica, di ossidazione, e quella endotermica di reforming, dovuto all'anticipo delle reazioni di reforming all'interno del letto catalitico, è previsto a seguito dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione.

Lo studio della sovrapposizione tra la zona esotermica di ossidazione totale e quella endotermica di reforming, a seguito dell'aggiunta di un gas riformante è stato condotto attraverso la determinazione dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, in condizioni operative prossime a quelle utilizzate nei reattori di produzione di idrogeno decentralizzata.

L'entità di tale sovrapposizione, dipendente dal tipo di catalizzatore utilizzato, è stata studiata su due sistemi catalitici differenti:

iii) Un catalizzatore al nichel dove l'entità di tale sovrapposizione dovrebbe essere limitata dalla formazione di ossidi sulla superficie del catalizzatore, che si traducono in un ritardo nella formazione del nichel ridotto attivo verso le reazioni di reforming.

iv) Un catalizzatore al rodio dove l'entità della sovrapposizione tra la zona esotermica e quella endotermica dovrebbe essere favorita dalla presenza dello stato ridotto del catalizzatore quando l'ossigeno è ancora presente nella miscela reagente.

Tale studio risulta essere fondamentale ai fini della determinazione delle condizioni operative ottimali del reforming autotermico compatibili con la stabilità termica dei materiali utilizzati.

La campagna sperimentale è stata effettuata secondo tali criteri:

- ✓ A composizione costante dell'alimentazione $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 0/11.2/24/44.8$ variando la portata totale da 1 a 5 NI/min.
- ✓ A portata totale costante (4 NI/min) e variando la composizione in termini di A/CH_4 tra $2.5 \div 4$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ tra $0 \div 2$.

In questo ultimo caso gli esperimenti sono stati eseguiti aumentando il rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ da 0 a 2 a fissato rapporto A/CH_4 . Prima di cambiare il rapporto A/CH_4 il catalizzatore è stato ridotto secondo la procedura descritta nel capitolo dedicato alla descrizione del protocollo sperimentale. In tutti gli esperimenti condotti sia sul catalizzatore al rodio che sul catalizzatore al nichel, il rapporto N_2/O_2 è stato considerato pari a 4.

Nel capitolo seguente verranno illustrati i risultati sperimentali in termini di prestazioni del reattore e profilo termico del letto catalitico, ottenuti nel reforming autotermico del metano su catalizzatori commerciali al nichel e al rodio.

Saranno inoltre presentate le condizioni operative ottimali del reforming autotermico compatibili con la disattivazione termica del catalizzatore.

6.1 Confronto tra due diverse metodiche di acquisizione delle temperatura

Ai fini della valutazione dell'entità della disattivazione termica del catalizzatore, particolare importanza riveste la determinazione di una corretta metodologia di misura del profilo di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico.

La figura 39 riporta un confronto tra il profilo di temperatura misurato attraverso la termocamera IR e quello misurato attraverso una termocoppia inserita all'interno di una guaina di quarzo. Si osserva che il profilo di temperatura misurato attraverso

l'utilizzo di una termocoppia, risulta essere differente da quello ottenuto mediante la termocamera IR.

Ciò accade perché essendo la termocoppia a diretto contatto sia con la fase solida che con la fase gassosa, la misura che si ottiene rappresenta una media tra la misura della temperatura del gas e quella del solido.

In particolare è possibile osservare che nella prima parte del letto catalitico la misura della temperatura ottenuta attraverso la termocoppia risulta essere inferiore alla misura della temperatura ottenuta mediante la termocamera IR; ciò è dovuto al fatto che nella prima parte del letto catalitico le reazioni che principalmente decorrono sono di natura esotermica e ciò si traduce in una temperatura della corrente gassosa più bassa di quella del solido. Nella parte finale del letto catalitico, invece ove decorrono le reazioni endotermiche di reforming, il gas risulta essere ad una temperatura maggiore rispetto a quella del solido; ciò si traduce in una più alta temperatura misurata attraverso la termocoppia rispetto a quella ottenuta mediante la termocamera IR.

Considerando che, ai fini della valutazione dell'entità della disattivazione termica del catalizzatore, risulta essere di fondamentale importanza la corretta determinazione della misura del picco di temperatura che si sviluppa all'interno del letto catalitico, risulta evidente che l'utilizzo della termocamera risulta essere fondamentale ai fini della determinazione delle condizioni operative ottimali.

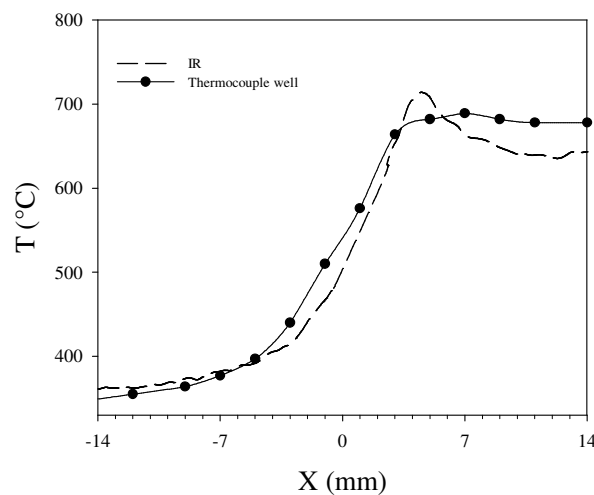


Figura 38: Confronto IR-Guaina

6.2 Reforming autotermico del metano sul Nichel

6.2.1 Prove al variare della portata di alimentazione

La figura 40 riporta la conversione del metano, X_{CH_4} , in funzione della portata di alimentazione Q , calcolata come $X_{CH_4} = (Y_{CO} + Y_{CO_2}) / (Y_{CO} + Y_{CO_2} + Y_{CH_4})$, dove Y_{CO} , Y_{CO_2} , Y_{CH_4} sono le composizioni volumetriche misurate dall'analizzatore in continuo. I dati riportati si riferiscono ad una composizione di alimentazione pari a $CH_4/O_2/H_2O/N_2 = 20/11.2/24/44.8$ e ad una temperatura del forno di $350^\circ C$.

I risultati sperimentali sulle conversioni del metano, furono confrontati con i dati di equilibrio calcolati mediante l'utilizzo di Aspen Plus. Infatti, come riportato nel seguito di questo capitolo, i dati di equilibrio calcolati sono in buon accordo con i risultati sperimentali se un reattore isoterma operante alla temperatura di uscita del letto catalitico viene utilizzato [113].

A causa della caduta di pressione dell'intero impianto, la pressione del reattore aumenta da 1.25 a 1.81 atm quando la portata di alimentazione aumenta da 1 a 5 Nm³/min. I dati di conversione del metano riportati in figura 41 rappresentano dunque il risultato combinato dell'effetto della pressione e dell'effetto della portata complessiva di reagenti. Per calcolare, dunque, la conversione del metano in funzione della portata, a pressione costante, abbiamo utilizzato Aspen Plus imponendo una pressione del reattore di 1.25 atm e una temperatura del reattore calcolata come segue: per ogni portata, è stata calcolata con Aspen Plus la diminuzione di temperatura prevista da un reattore adiabatico per effetto di un cambiamento di pressione dal valore sperimentale al valore di 1.25 atm. Tale variazione di temperatura è stata sottratta alla temperatura misurata sperimentalmente alla corrispondente portata. I dati ottenuti con questa correzione sono riportati in figura 34 (cerchi vuoti). Dopo un incremento iniziale, la conversione raggiunge il plateau. La stabilizzazione della curva di conversione è incrementata dal cambiamento di pressione presente nei dati sperimentali, ma risulta essere ancora presente anche dopo la correzione dovuto all'effetto della pressione.

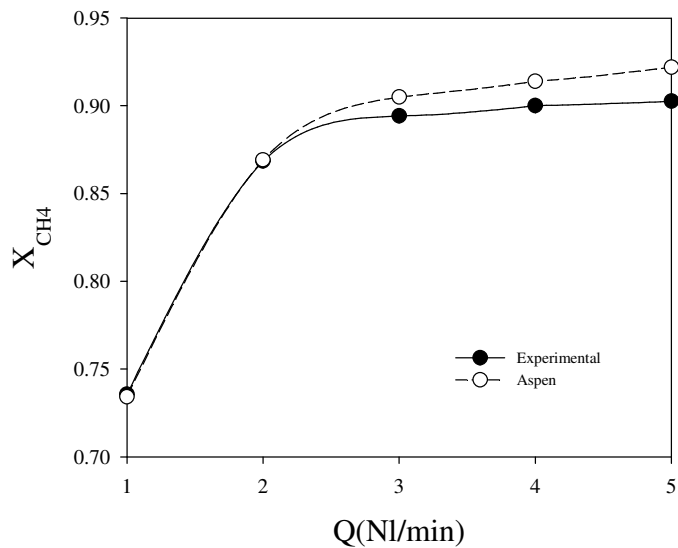


Figura 39: Conversione del metano in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

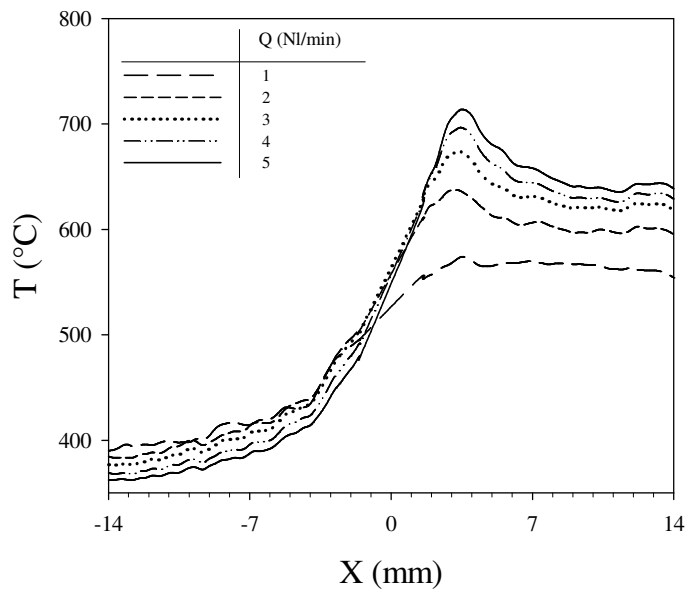


Figura 40: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

La figura 41 mostra i profili di temperatura ottenuti all'interno del letto catalitico al variare della portata complessiva di reagenti.

In accordo con Li et al. (2005), a basse portate di alimentazione, non è presente il picco. Una progressiva tendenza verso lo sviluppo di un profilo di temperatura con picco seguito da un plateau a un valore più basso, è osservato all'aumentare della portata.

Questo profilo corrisponde alla combinazione delle reazioni esotermiche (combustione parziale e totale) con quelle endotermiche (steam and dry reforming). Essendo le reazioni di ossidazione più veloci delle reazioni di reforming, il picco è posizionato all'ingresso del letto catalitico (primi 5 mm). La portata scelta per la conduzione della campagna sperimentale al variare della composizione dell'alimentazione è stata di 4 NI/min.

6.2.2 Prove al variare della composizione di alimentazione

Effetto della composizione dell'alimentazione sulle prestazioni dell'ATR

La figura 42 riporta i valori di conversione del metano X_{CH_4} in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . La conversione del metano presenta un andamento monotono crescente in funzione del rapporto A/CH_4 raggiungendo un valore unitario per un valore del rapporto A/CH_4 maggiore di 3.5.

L'effetto dell'acqua è quello di incrementare il grado di conversione e tale effetto risulta rilevante per valori di A/CH_4 minori di 3.5 dove la conversione non è unitaria. Questo incremento di conversione diminuisce con il rapporto H_2O/CH_4 fino a scomparire quando tale rapporto è maggiore di 1.2. Ciò è causato dalla competizione tra i due effetti dovuti all'aggiunta di acqua:

- i) diminuzione della temperatura del reattore
- ii) aumento della pressione parziale del gas di reforming.

Le moli di idrogeno prodotte per moli di metano alimentate, n_{H_2} , definita come $Y_{H_2}/(Y_{CO}+Y_{CO_2}+Y_{CH_4})$ riportata in Figura 43 mostra un massimo in funzione del rapporto A/CH_4 ; ciò è giustificato dai due differenti andamenti che il grado di conversione del metano e la selettività a idrogeno hanno in funzione del rapporto A/CH_4 .

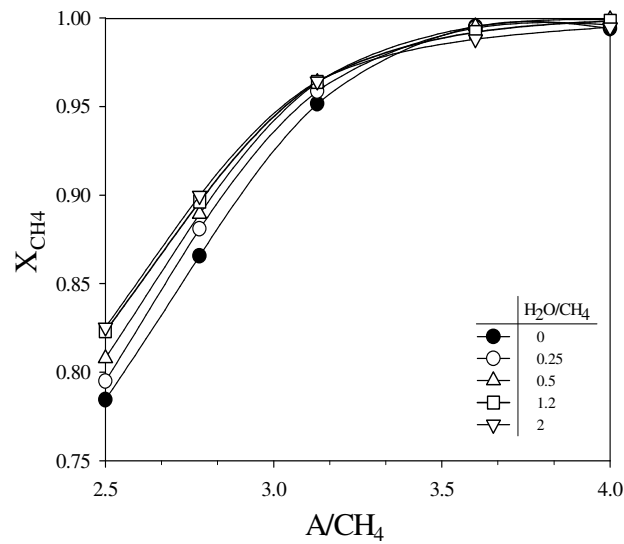


Figura 41: Conversione del CH₄ in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NI/min; Temperatura del forno: 350°C.

L'aggiunta di acqua ha come effetto generale l'aumento delle moli di idrogeno prodotte; ciò è dovuto all'incremento delle reazioni di reforming e della water gas shift a seguito dell'aggiunta di un gas riformante. L'effetto dell'aggiunta dell'acqua risulta essere più forte sulle reazioni di water gas shift, come risulta dalla diminuzione delle moli di CO prodotte all'interno del sistema (Figura 44). Inoltre in accordo con la termodinamica l'aggiunta di acqua sposta verso sinistra il massimo della resa a idrogeno.

La Figura 45 riporta le moli di gas di sintesi prodotte per mole di metano alimentate. L'andamento non monotono delle moli di syngas con il rapporto A/CH₄ riflette gli analoghi andamenti che la resa in idrogeno e in monossido di carbonio hanno in funzione del rapporto A/CH₄.

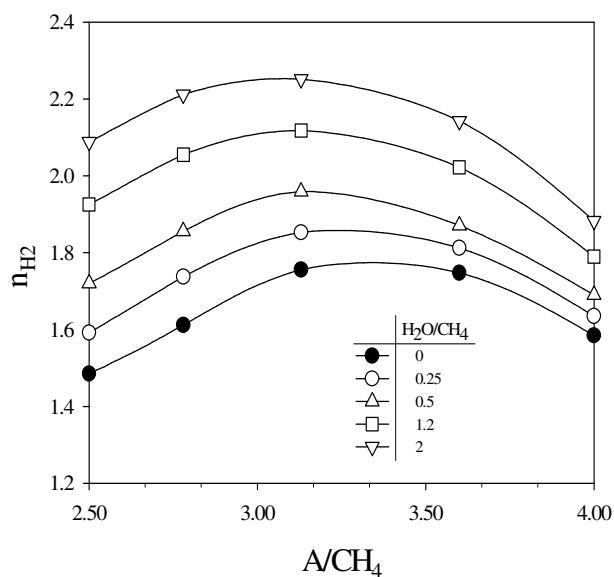


Figura 42: Resa in idrogeno in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 Nl/min; Temperatura del forno = 350°C.

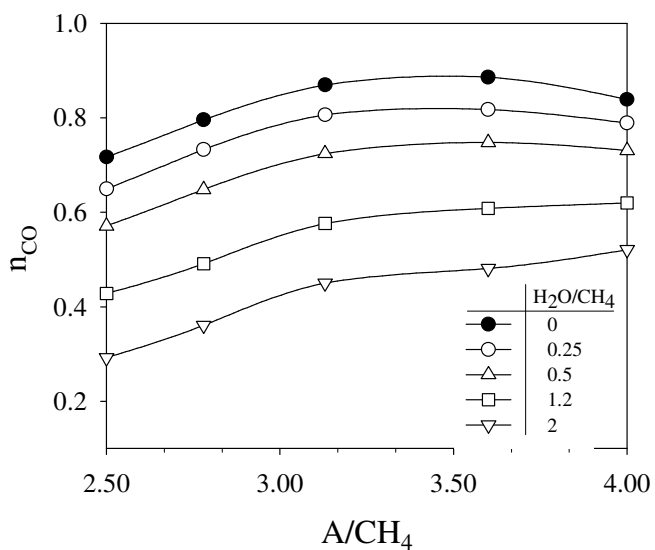


Figura 43: Moli di CO per mole di metano in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Q: 4 Nl/min; Temperatura del forno = 350°C.

L'aggiunta di acqua aumenta le moli di gas di sintesi prodotte a bassi rapporti A/CH_4 , mentre per alti rapporti le moli di gas di sintesi prodotte restano costanti. Tale comportamento è in accordo con l'andamento della conversione del metano in funzione del rapporto A/CH_4 . Infatti, per bassi valori del rapporto A/CH_4 , dove il grado di conversione del metano aumenta all'aumentare del rapporto H_2O/CH_4 , l'acqua agisce sia nelle reazioni di reforming che in quelle di water gas shift; essendo la produzione delle moli di idrogeno superiore alla scomparsa delle moli di monossido di carbonio, al netto si verifica un incremento delle moli di syngas.

Per alti valori del rapporto A/CH_4 , dove la conversione del metano è già unitaria, l'acqua agisce solo sulla water gas shift, lasciando dunque inalterate le moli di syngas.

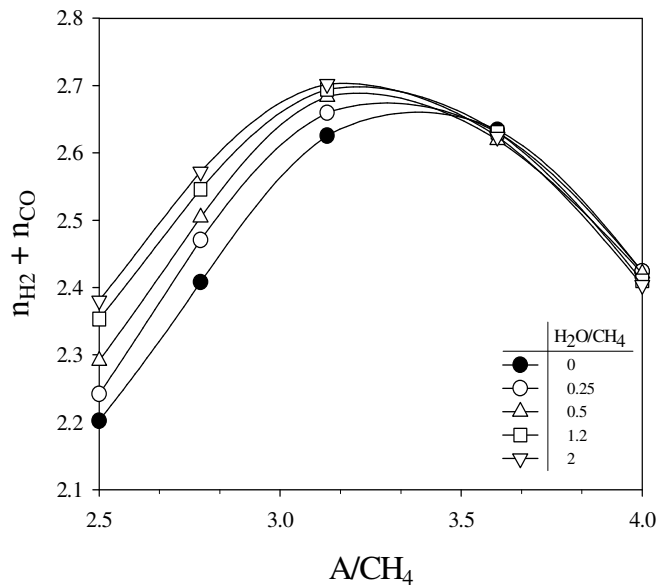


Figura 44: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Q : 4 NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

Il rapporto H_2/CO , riportato in figura 46, diminuisce con il rapporto A/CH_4 per due possibili ragioni:

i) un incremento del rapporto A/CH_4 causa un incremento della temperatura del reattore spostando la WGS verso la formazione di CO;

ii) un incremento della concentrazione di ossigeno causa una maggiore ossidazione dell'idrogeno rispetto alla CO.

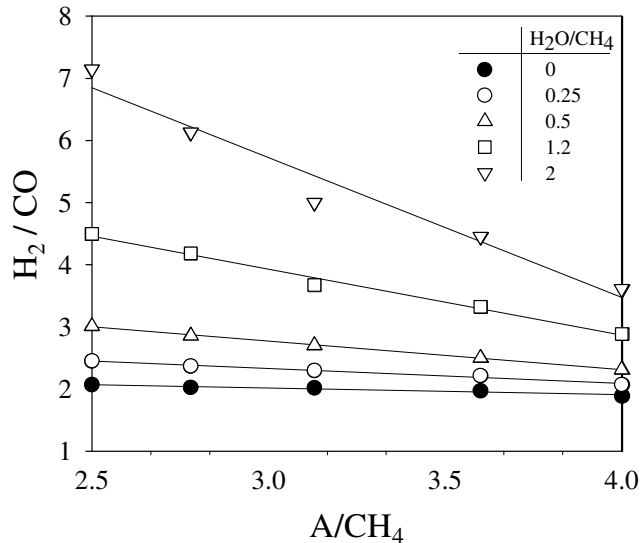
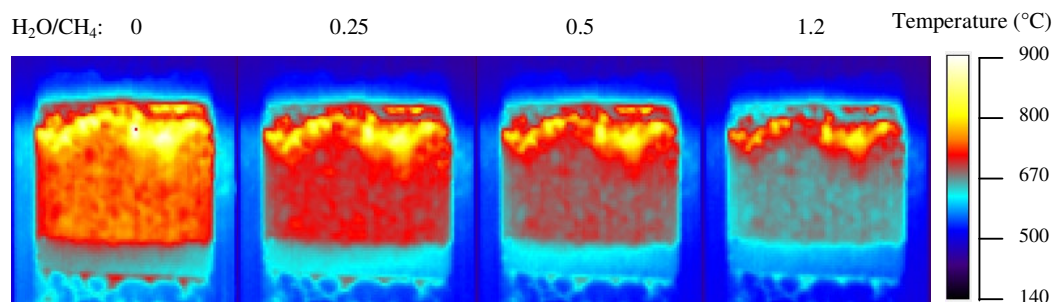


Figura 45: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Q: 4 NI/min; Temperatura del forno = 350°C.

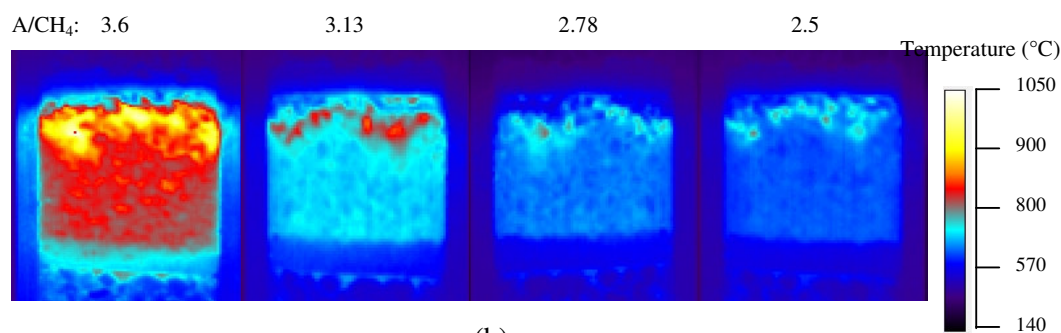
Effetto della composizione dell'alimentazione sul profilo di temperatura del letto catalitico ottenuto nell'ATR

La Figura 47 a) riporta le immagini IR in corrispondenza del valore del rapporto A/CH₄ pari a 3.13 e per differenti valori del rapporto H₂O/CH₄. La Figura 47 b) riporta invece le immagini a rapporto H₂O/CH₄ = 0.5 e a differenti valori del rapporto A/CH₄. E' possibile osservare che una diminuzione dei livelli termici all'interno del letto catalitico è raggiunta sia al diminuire del rapporto A/CH₄ che all'aumentare del rapporto H₂O/CH₄.

I profili di temperatura, parametrici nel rapporto H₂O/CH₄ sono riportati nelle Figura 48-51 per differenti rapporti A/CH₄. Si osserva che dopo un picco di temperatura nella parte iniziale del letto catalitico (primi 5 mm), la temperatura decresce portandosi al valore di uscita. Questo profilo corrisponde alla combinazione delle reazioni esotermiche (combustione parziale e totale) con quelle endotermiche (steam and dry reforming).



(a)



(b)

Figura 46: Immagini IR

A tutti i rapporti A/CH_4 , l'aggiunta di acqua diminuisce la temperatura del catalizzatore mentre non ha alcuna influenza sulla posizione del picco di temperatura all'interno del letto catalitico.

Mentre l'abbassamento delle temperatura del letto catalitico è in accordo con le previsioni riportate da De Grootte e Froment, la mancata dipendenza della posizione del picco di temperatura con l'aggiunta dell'acqua risulta essere invece in disaccordo con le previsioni di De Grootte e Froment.

Essi infatti ipotizzarono, in un lavoro teorico del 1996, che l'aggiunta dell'acqua contribuiva ad abbassare e a spostare verso l'interno del letto catalitico la posizione del picco di temperatura.

Una possibile spiegazione al mancato accordo di una delle previsioni riportate da De Grootte e Froment può essere legata all'elevata affinità che il Nichel ha verso

l'ossigeno, che inibisce l'attività verso le reazioni di reforming. Per questa ragione, l'aggiunta di acqua può favorire la reazione di reforming solo dopo che l'ossigeno si è consumato e cioè dopo la zona esotermica.

L'acqua dunque agisce principalmente da inerte nella zona di ossidazione e il suo contributo alla diminuzione del picco di temperatura è dovuto più ad una diluizione del sistema che ad aumento del reforming.

L'aggiunta dell'acqua alla parziale ossidazione condotta sul catalizzatore al nichel, non favorisce dunque la sovrapposizione tra la zona esotermica in cui si sviluppano le reazioni di ossidazione e la zona endotermica dove si sviluppano le reazioni di reforming.

Questa osservazione è confermata dai dati riportati in Figura 52 dove sono diagrammati la temperatura massima e la differenza tra la temperatura massima e quella di uscita al variare del rapporto H_2O/CH_4 , fissato il rapporto A/CH_4 .

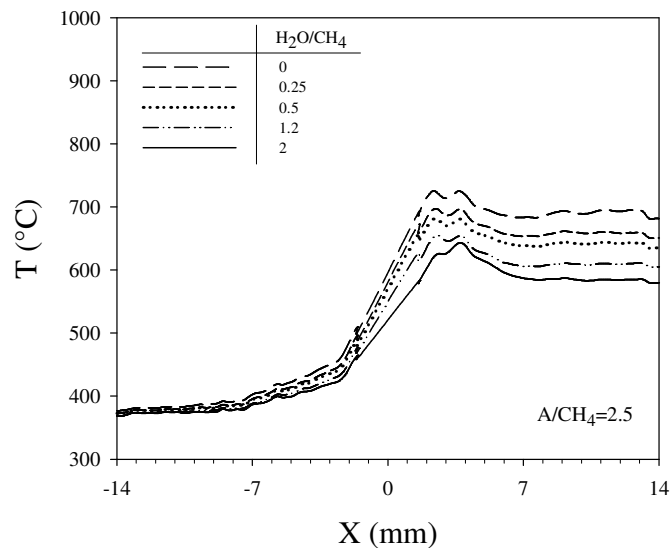


Figura 47: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.5$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

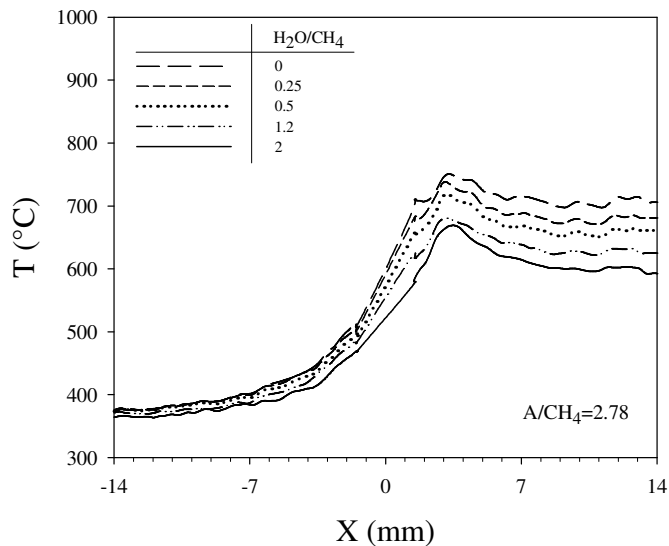


Figura 48: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: A/CH₄ = 2.78; Q = 4 NI/min; Temperatura del forno = 350°C

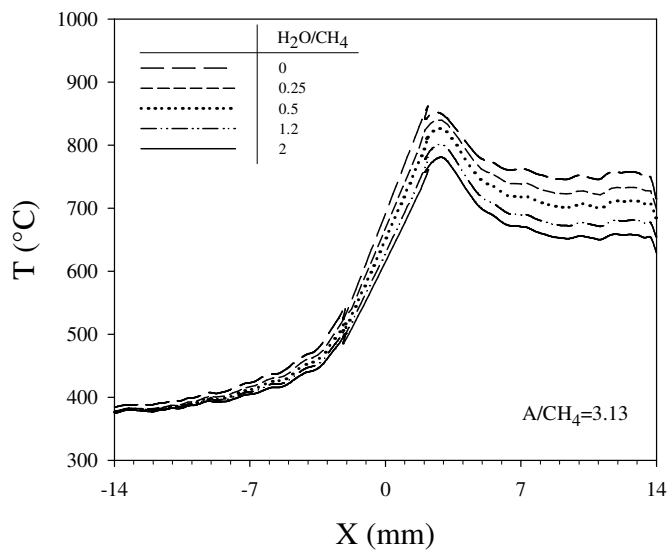


Figura 49: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: A/CH₄ = 3.13; Q = 4 NI/min; Temperatura del forno = 350°C

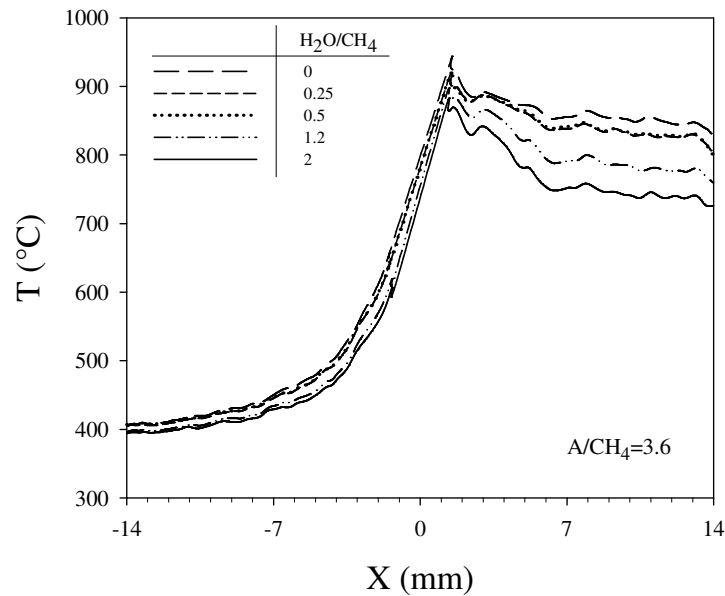


Figura 50: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.6$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Sebbene la temperatura massima decresce da $850^\circ C$ a $780^\circ C$ quando il rapporto H_2O/CH_4 cresce da 0 a 2, la differenza tra la temperatura massima e la temperatura di uscita aumenta, mostrando come l'aumento di attività delle reazioni di reforming con l'aggiunta dell'acqua è osservabile solo nella zona posizionato a valle della zona esotermica del letto catalitico.

La Figura 53 riporta la differenza tra la temperatura massima e la temperatura in uscita del letto catalitico ($T_{Max}-T_{Out}$) a fissato rapporto H_2O/CH_4 , per diversi valori del rapporto A/CH_4 . In questo caso la temperatura massima aumenta da 725 a $931^\circ C$ quando il rapporto A/CH_4 passa da 2.5 a 3.6 mentre una tendenza non monotona è osservata per la differenza tra temperatura massima e la temperatura di uscita. Infatti, per bassi valori di A/CH_4 , i livelli termici che si raggiungono all'interno del letto catalitico sono tali da far sì il nichel mostri una bassa attività verso le reazioni di ossidazione totale; da ciò ne deriva un abbassamento del picco di temperatura all'interno del letto catalitico con un basso valore della differenza tra temperatura massima e temperatura di uscita.

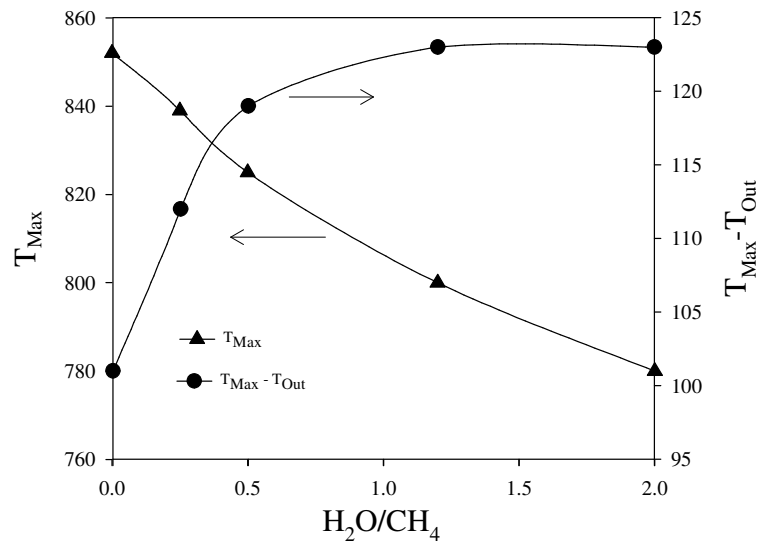


Figura 51: T_{Max} (sinistra) e $T_{Max} - T_{Out}$ (destra) in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

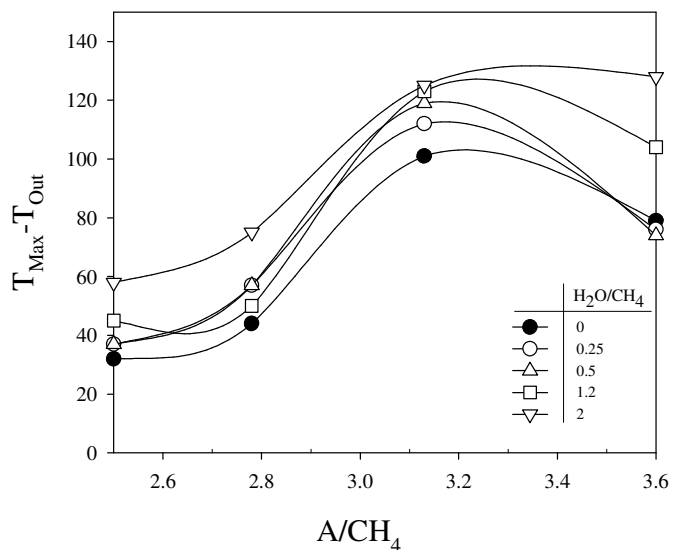


Figura 52: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione del rapporto A/CH_4 parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Quando il rapporto A/CH_4 è alto, sebbene la temperatura massima diventa abbastanza alta, molto CH_4 è convertito nella zona di ossidazione limitando la quantità di metano disponibile per la reazione di reforming. Questo è confermato dai valori di resa riportati in Figura 44. Come mostrato in Figura 53, la differenza tra temperatura massima e temperatura di uscita, passa attraverso un massimo tra queste due estreme condizioni. L'aggiunta di acqua ha l'effetto di aumentare la reazione di reforming nell'intero intervallo di A/CH_4 , (la differenza tra T_{Max} e T_{Out} aumenta) e di spostare il massimo della differenza tra la temperatura massima e quella di uscita verso valori più alti del rapporto A/CH_4 .

Dalla Figura 54 si vede come aumentando il rapporto A/CH_4 , a rapporto H_2O/CH_4 costante, il picco di temperatura si sposta verso l'ingresso del letto catalitico.

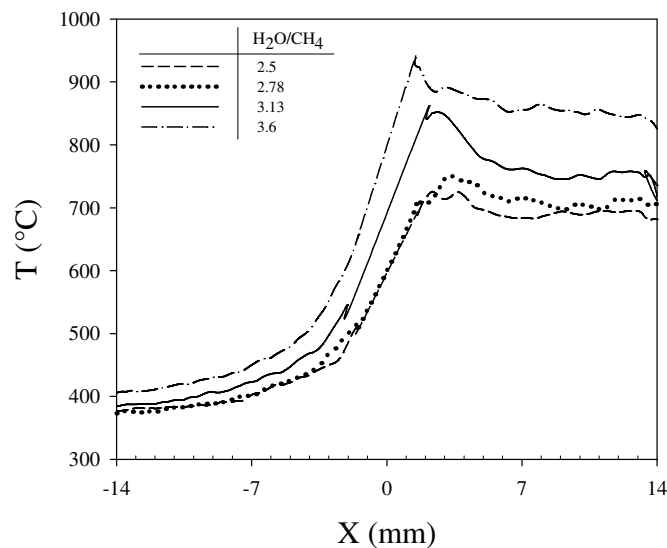


Figura 53: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto A/CH_4 . Condizioni di reazione: $H_2O/CH_4 = 0$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Infatti come riportato da Dissanasky, quando i livelli termici presenti all'interno del letto catalitico sono relativamente bassi ($< 700^\circ C$); una rilevante quantità di $NiAl_2O_4$, che ha scarsa attività verso le reazioni di ossidazione totale, è presente all'interno del letto catalitico; d'altro canto, quando i livelli termici presenti all'interno del letto

catalitico diventano sufficientemente elevati ($> 700^{\circ}\text{C}$), parte dell' NiAl_2O_4 , presente all'interno del letto catalitico, si trasforma in $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, il quale presenta invece un'elevata attività verso l'ossidazione. In sostanza, un aumento del rapporto A/CH_4 comporta una diminuzione della lunghezza dello strato costituito da NiAl_2O_4 e dunque un anticipo della posizione del picco di temperatura verso l'ingresso del letto catalitico.

6.2.3 Confronto tra i risultati sperimentali e quelli termodinamici

La figura 55 riporta un confronto dei risultati ottenuti in questo lavoro con quelli di termodinamica ottenuti mediante l'utilizzo del programma Aspen Plus. I risultati termodinamici sono stati ottenuti utilizzando come reattore un RGIBBS, operante alla temperatura di uscita del letto catalitico e alla pressione misurata mediante l'utilizzo di un trasduttore di pressione posizionato a monte del reattore. Il property methods utilizzato è stato il PENG ROBS

Il buon accordo tra le composizioni di uscita dei gas previsti dalla termodinamica e quelle sperimentali ottenute dall'analizzatore in continuo conferma l'utilizzo di un reattore di equilibrio.

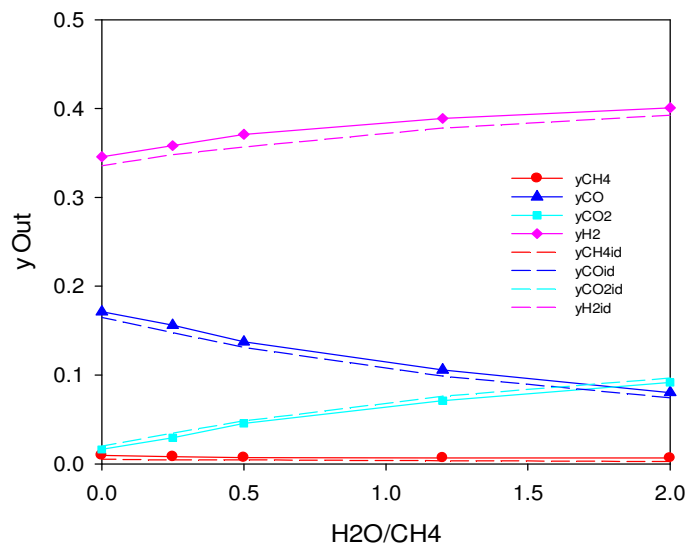


Figura 54: Confronto tra i dati sperimentali e quelli termodinamici

6.2.4 Effetto della temperatura del forno

I risultati presentati fino ad ora, si riferiscono ad un reattore operante a temperature massime differenti, a causa dell'aggiunta di acqua e dunque con differenti stress termici sul catalizzatore. Una maniera alternativa di esplorare l'effetto dell'aggiunta dell'acqua, è paragonare condizioni con simili livelli termici del letto catalitico, per esempio con la stessa temperatura massima. Per tale motivo, sono state condotti esperimenti a differenti rapporti H_2O/CH_4 , e per ogni rapporto H_2O/CH_4 la temperatura del forno è stata variata fino a determinarne il valore che consentiva di ottenere lo stesso valore di temperatura massima all'interno del letto catalitico ottenuto nel caso di valore nullo di acqua nella corrente di alimentazione ($780^\circ C$). In questi esperimenti il rapporto A/CH_4 è mantenuto costante al valore di 2.78. La valutazione dell'effetto dell'aggiunta dell'acqua effettuata in questo modo, consente non solo di confrontare situazioni caratterizzate da uno stesso stress termico ma anche di separare la diminuzione di temperatura che l'aggiunta dell'acqua comporta dall'incremento delle performance del processo connesse all'aggiunta di un gas riformante.

La Figura 56 riporta il profilo di temperatura parametrico nella temperatura del forno per un rapporto $H_2O/CH_4 = 0.25$.

Si osserva che a tutti i rapporti H_2O/CH_4 , la differenza tra la temperatura massima e quella di uscita aumenta all'aumentare della temperatura del forno, questo indica come le alte temperature favoriscono il reforming rispetto all'ossidazione. La Figura 57 sovrappone i profili di temperatura di esperimenti effettuati allo stesso rapporto A/CH_4 , cambiando il rapporto H_2O/CH_4 e con una temperatura del forno presa in modo da ottenere lo stesso valore della temperatura massima pari a $780^\circ C$. La figura 57 può essere paragonata alla figura 49 la quale riporta i dati alle stesse composizioni e portate di alimentazione ma a temperatura fissata del forno ($350^\circ C$). La progressiva diminuzione della temperatura di uscita mostrata in figura 57 è ora dovuta solamente alle reazioni di reforming causata dall'aggiunta di acqua, poiché la totale diminuzione della temperatura dovuta all'aggiunta di acqua è stata totalmente compensata dall'aumento della temperatura del forno.

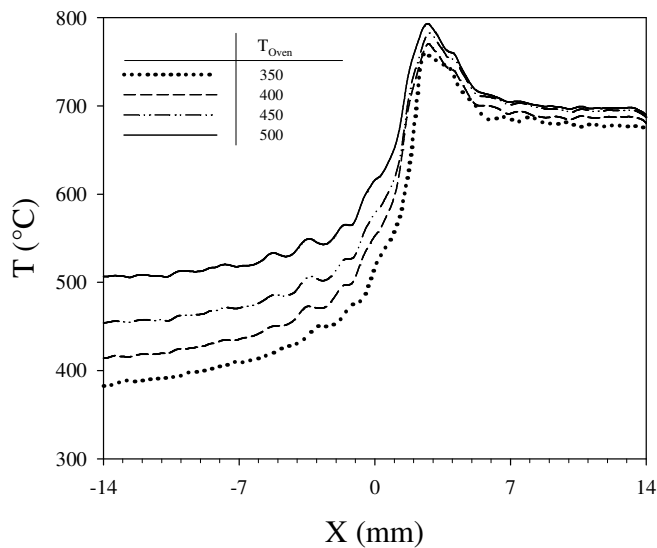


Figura 55: Profilo di temperatura del letto catalitico al variare della temperatura del forno.
 Condizioni di reazione: $H_2O / CH_4 = 0.25$; $A / CH_4 = 2.78$, $Q = 4$ NI/min.

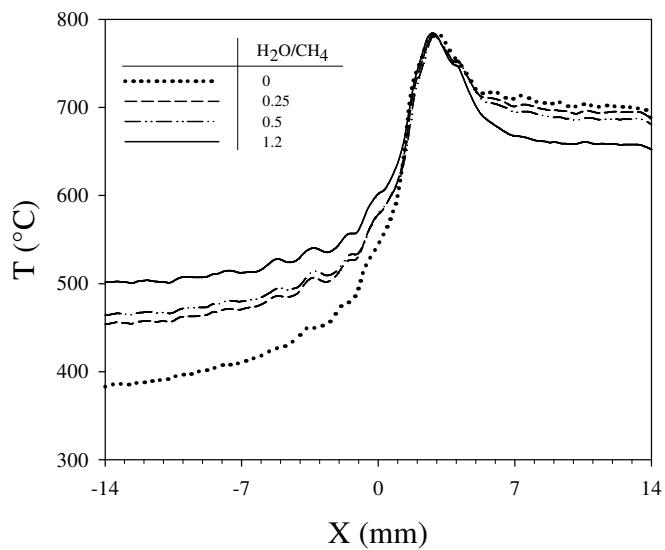


Figura 56: Profilo di temperatura del letto catalitico al variare del rapporto H_2O / CH_4 .
 Condizioni di reazione: $A / CH_4 = 2.78$, $Q = 4$ NI/min.

Le prestazioni del reattore sono sintetizzate nella figura 58, dove sono riportati la conversione del metano (a) e la resa di idrogeno (b) nel caso di temperatura costante del forno ($T_{\text{Oven}} = 350^\circ\text{C}$) e temperatura del picco costante ($T_{\text{Max}} = 780^\circ\text{C}$). Come si osserva dalla figura; l'effetto positivo dell'acqua è più evidente quando gli stress termici all'interno del letto catalitico restano invariati.

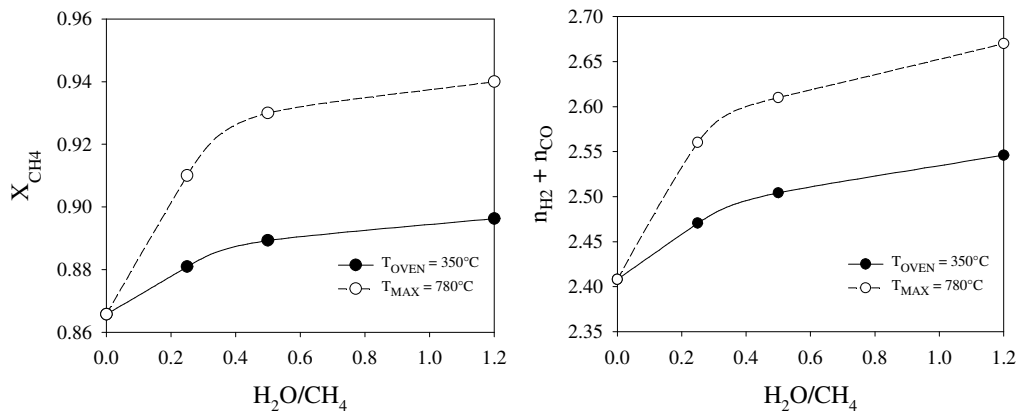


Figura 57: Conversione del metano e moli di syngas per moli di metano in funzione del rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ a $T_{\text{Forno}} = 350^\circ\text{C}$ e $T_{\text{Max}} = 780^\circ\text{C}$. Condizioni di reazione: $Q = 4 \text{ NI/min}$, $A/\text{CH}_4 = 2.78$

6.2.5 Determinazione delle condizioni operative ottimali dell'ATR

Per determinare le condizioni operative ottimali di un reattore autotermico, un *countor diagram* è stato riportato in figura 59, dove i rapporti A/CH_4 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ sono considerati rispettivamente come variabili x e y . In essa sono state riportate le curve a iso-valore della resa di idrogeno, la conversione del metano, la formazione del nerofumo e la disattivazione del catalizzatore. La curva a iso-valore della resa di idrogeno, riportata con linea continua più triangoli, è ottenuta interpolando i dati sperimentali corrispondenti ad una resa di idrogeno pari a 2. Al di sopra di tale curva la resa di idrogeno è maggiore di 2. La tendenza non monotona della curva riflette la presenza di un massimo nella resa di H_2 in funzione del rapporto A/CH_4 , a fissato rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Il luogo dei punti della conversione di CH_4 , riportata con linea tratteggiata più cerchi, è ottenuta interpolando i dati sperimentali in corrispondenza di un valore della conversione pari a 0.9. La parte in alto a destra della curva

corrisponde ad una conversione più alta del metano. Come mostrato dalla curva, la conversione di 0.9 del metano è raggiunta senza aggiunta di acqua per un rapporto A/CH_4 più alto di 3.13. Per valori più bassi di A/CH_4 è necessario aggiungere una certa quantità di acqua per raggiungere una conversione di 0.9. La curva che descrive la formazione del nerofumo, linea punteggiata più segni più, è ottenuta paragonando le simulazioni con Aspen Plus con la misura dei profili di temperatura nel letto catalitico, nel modo seguente: per ogni rapporto A/CH_4 e H_2O/CH_4 , la percentuale di metano che si trasforma in nerofumo viene calcolata in funzione della temperatura mediante l'utilizzo di Aspen Plus (reattore isotermo). Associando queste informazioni alle distribuzioni di temperatura, ottenute sottoforma di istogrammi dal software della termocamera IR, è possibile stimare la percentuale di metano che si trasforma in coke all'interno del letto catalitico, per ogni rapporto A/CH_4 e H_2O/CH_4 .

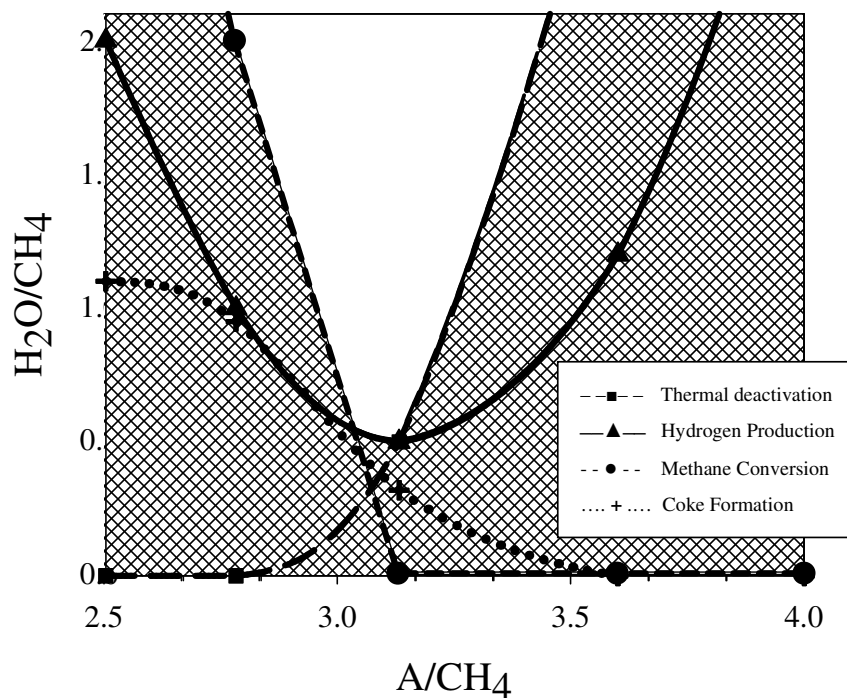


Figura 58: Condizioni operative ottimali

Un tipico istogramma che descrive le distribuzioni di temperature all'interno del letto catalitico è riportato in figura 60.

La curva che rappresenta la formazione di nerofumo si riferisce alla condizione in cui lo 0.5% del metano alimentato si trasforma in nerofumo. La zona al di sopra a destra della curva corrisponde ad una minore formazione di nerofumo.

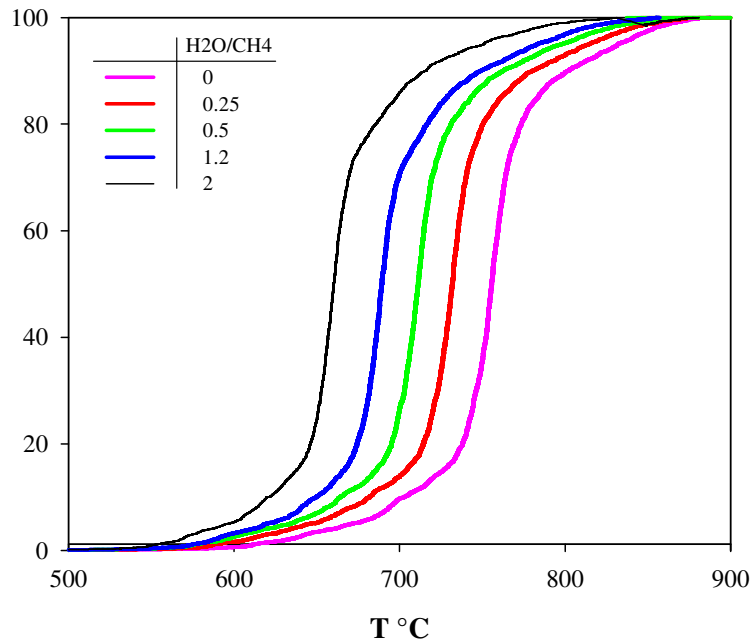


Figura 59: Distribuzione di temperatura lungo il letto catalitico. Condizioni di reazione: A /CH₄ = 3.13, Q = 4 NI/min. Temperatura del forno=350°C

Infine la curva che descrive la disattivazione termica del catalizzatore, linea tratteggiata più quadrati, rappresenta le condizioni in cui la frazione di catalizzatore che si trova ad una temperatura superiore ai 850°C è pari a 0.01. Tale curva è stata ricavata sempre attraverso lo studio degli istogrammi ottenuti attraverso il software della termocamera. La zona in alto a sinistra della curva corrisponde a condizioni di minor disattivazione del catalizzatore. Le condizioni operative favorevoli sono definite come quelle in cui si verifica simultaneamente una resa di idrogeno

maggiore di 2, una conversione maggiore di 0.9, una assenza di nerofumo e infine una assenza della disattivazione del catalizzatore (in accordo con il metodo descritto); queste condizioni favorevoli si identificano con l'area del grafico non tratteggiata. È possibile osservare come l'intervallo di condizioni operative favorevoli sia fortemente limitato dalla curva di disattivazione del catalizzatore, correttamente determinata attraverso la misura dei profili di temperatura del letto catalitico con la termocamera IR:

6.2.6 Effetto della riduzione sul catalizzatore al Nichel

I risultati fino ad ora riportati sul reforming autotermico del metano, sono stati ricavati su un catalizzatore al nichel sottoposto a una procedura di riduzione.

La figura 61 riporta un confronto tra i profili di temperatura ottenuti sul catalizzatore al nichel con e senza riduzione, nelle stesse condizioni operative.

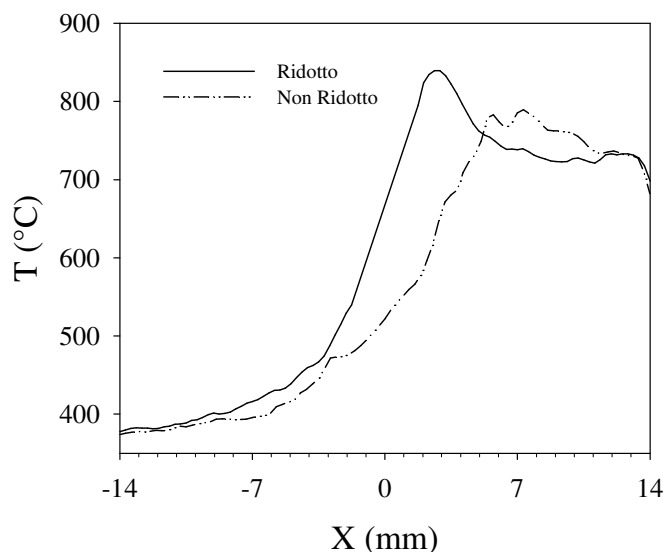


Figura 60: Confronto tra i profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore ridotto e non ridotto. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$, $Q = 4$ NI/min; $T_{Oven} = 350^\circ C$

Si osserva che la riduzione del catalizzatore comporta un incremento dell'attività dei primi strati di catalizzatore, come è possibile osservare dal picco di temperatura sviluppato all'inizio del letto catalitico, il quale risulta essere assente nel caso in cui il catalizzatore non subisce alcun trattamento di riduzione. I risultati in termini di prestazioni del reattore non presentano una dipendenza dall'operazione di riduzione condotta sul catalizzatore (qui non riportati).

La figura 62 riporta l'effetto dell'aggiunta dell'acqua sui profili di temperatura sviluppati all'interno di un letto catalitico, inizialmente non ridotto.

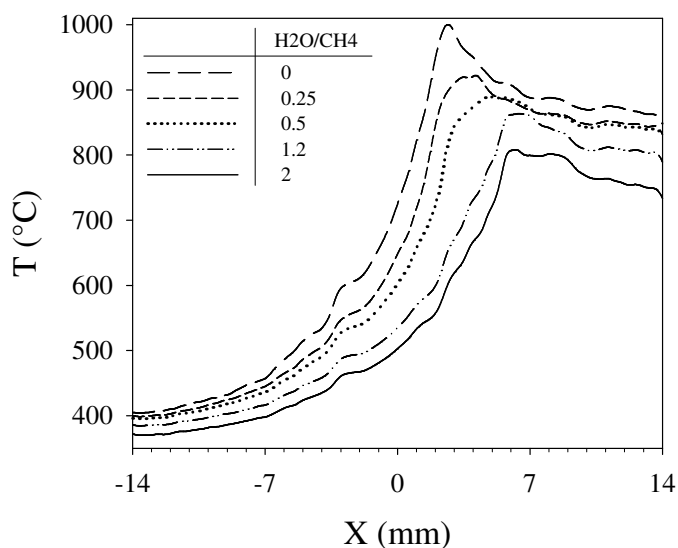


Figura 61: Profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore non ridotto, al variare del rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: A /CH₄ = 3.6 , Q = 4 NI/min; T_{Oven} = 350°C

Si osserva che l'aggiunta dell'acqua comporta un abbassamento e uno spostamento del picco di temperatura verso l'interno del letto catalitico; tale comportamento tuttavia non è attribuibile all'incremento delle reazioni di reforming a seguito dell'aggiunta dell'acqua che si traduce in un incremento della sovrapposizione della zona di ossidazione con quella di reforming, ma bensì all'attivazione dei vari strati del catalizzatore al crescere della temperatura.

Come mostrato da Dissanayake et al, 1991, infatti, quando il nichel non subisce un trattamento di riduzione, la sua attività risulta essere estremamente bassa e poco dipendente dalla temperatura per $T < 750^{\circ}\text{C}$; una volta raggiunti tali livelli termici, l'attività del catalizzatore subisce un rapido incremento mostrando un andamento monotono crescente con la temperatura del letto catalitico. Quando la temperatura del letto viene diminuita, le conversioni di metano e ossigeno ottenute sono ben più alte di quelle ricavate nella fase iniziale di incremento di temperatura (isteresi); un ramo di alta conversione e uno di bassa conversione sono presenti nel diagramma che riporta la conversione del metano in funzione della temperatura. L'alta attività del nichel viene mantenuta nei successivi cicli di aumento e diminuzione della temperatura ($450\text{-}750^{\circ}\text{C}$). Quando la temperatura del letto catalitico viene abbassata a 400°C , un repentino calo di attività del catalizzatore è osservato e le conversioni ottenute all'aumentare della temperatura ($<750^{\circ}\text{C}$) sono quelle corrispondenti al ramo di bassa conversione.

Se il catalizzatore invece subisce un processo di riduzione, l'andamento della conversione del metano in funzione della temperatura è rappresentato dal solo ramo di alta conversione. Il differente comportamento che il catalizzatore al nichel presenta quando nessuna operazione di riduzione viene effettuata è strettamente legato alla dipendenza dalla temperatura della stratificazione del catalizzatore al nichel. Infatti quando il catalizzatore al nichel non subisce un trattamento di riduzione, la forma ossidata NiAl_2O_4 , poco attiva verso le reazioni di ossidazione totale risulta essere prevalentemente presente sulla superficie del catalizzatore. Quando la temperatura del letto catalitico supera i 750°C , una parte di NiAl_2O_4 si decompone termicamente dando luogo alla formazione dell' NiO , il quale presenta una elevata attività verso la reazione di combustione totale; la formazione dell' NiO comporta il completo consumo dell'ossigeno nei primi strati di catalizzatore e la formazione della forma ridotta del nichel, Ni , attiva verso le reazioni di reforming, negli strati successivi del letto catalitico. Al variare della temperatura, si assiste ad una variazione della lunghezza degli strati corrispondenti all' NiO e all' Ni , in particolare al diminuire della temperatura, diminuisce la reazione di ossidazione e ciò comporta una riossidazione del nichel ridotto con relativo incremento dello strato corrispondente all' NiO . Questi cambiamenti nella composizione del catalizzatore

risultano essere completamente reversibili nel campo di temperature compreso tra 450-900°C; per temperature inferiori ai 450°C o per una riduzione del tempo di contatto della corrente gassosa, il letto catalitico risulta essere completamente ossidato in NiAl_2O_4 ; le reazioni cessano di avvenire fino a che all'interno del catalizzatore non vengono raggiunte nuovamente temperature pari ai 750°C.

La figura 63 mostra l'effetto dell'aggiunta dell'acqua sui profili di temperatura all'interno di un letto catalitico, inizialmente non ridotto, per un rapporto $A/\text{CH}_4 = 3.13$.

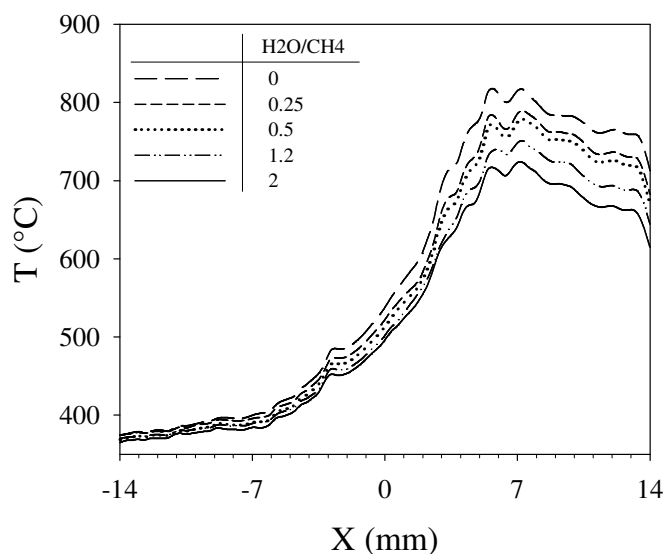


Figura 62: Profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore non ridotto, al variare del rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Condizioni di reazione: $A/\text{CH}_4 = 3.13$, $Q = 4 \text{ NI/min}$; $T_{\text{Oven}} = 350^\circ\text{C}$

Tale figura conferma infatti che l'aggiunta dell'acqua non comporta uno spostamento della posizione del picco di temperatura; in questo caso infatti la posizione del picco non subisce alcuna variazione, non essendo il livello termico all'interno del letto catalitico tale da consentire l'attivazione dei primi strati di catalizzatore.

6.3 Reforming autotermico del metano sul Rodio

6.3.1 Prove al variare della portata di alimentazione

La figura 64 riporta la conversione del metano, X_{CH_4} , in funzione della portata di alimentazione Q . I dati riportati si riferiscono ad una composizione di alimentazione pari a $CH_4/O_2/H_2O/N_2 = 20/11.2/24/44.8$ e ad una temperatura del forno di $350^\circ C$. Dopo un incremento iniziale, la conversione raggiunge il plateau. I risultati ottenuti sul catalizzatore al rodio non differiscono, in termini di prestazioni del reattore, da quelli ottenuti sul catalizzatore al nichel. La scelta della portata da utilizzare per la conduzione della campagna sperimentale sul catalizzatore al rodio è stata di 4 NI/min .

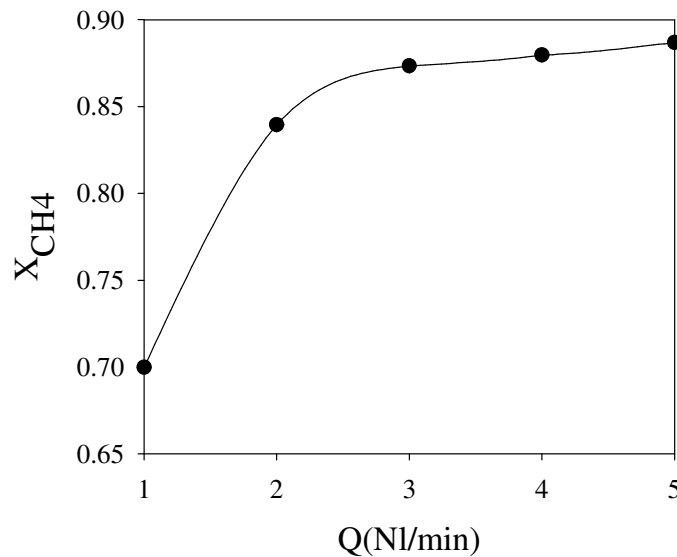


Figura 63: Conversione del metano in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 3.13$; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

La figura 65 riporta i profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, ottenuti al variare della portata complessiva di reagenti. Per bassi valori di portata complessiva di reagenti, il profilo di temperatura già presenta un picco seguito da un

plateau a un valore più basso. Tale forma del profilo di temperatura corrisponde alla combinazione delle reazioni esotermiche (combustione parziale e totale) con quelle endotermiche (steam and dry reforming) dove le reazioni di reforming risultano essere consecutive a quelle di ossidazione totale. L'incremento di portata comporta un aumento del livello termico raggiunto all'interno del letto catalitico e dall'altro lato senza che ciò si traduca in una variazione della forma del profilo di temperatura ottenuto e della posizione del picco di temperatura all'interno del letto catalitico.

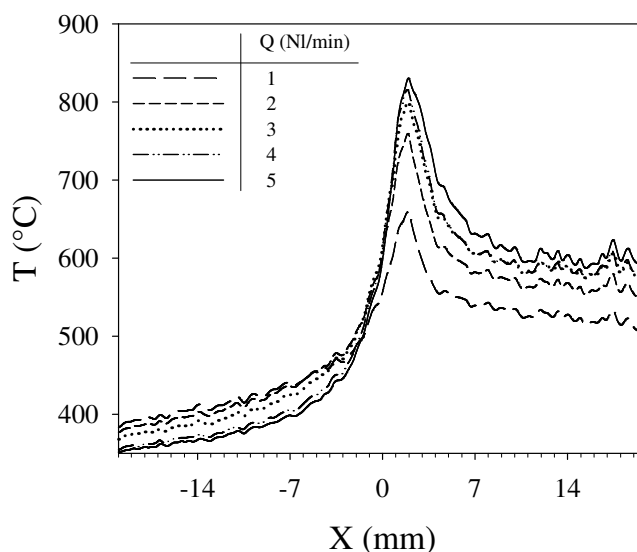


Figura 64: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 3.13$; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

6.3.2 Prove al variare della composizione di alimentazione

Effetto della composizione dell'alimentazione sulle prestazioni dell'ATR

Le figure 66-68 riportano i risultati del reforming autotermico ottenuti sul rodio, in termini di conversione del metano e rese a syngas, al variare della composizione di alimentazione. Le prestazioni del reforming autotermico ottenute sul catalizzatore al rodio, non differiscono da quelle ottenute sul catalizzatore al nichel.

In particolare la figura 66 riporta i valori di conversione del metano e mostra che la X_{CH_4} aumenta con il rapporto A/CH_4 e raggiunge il valore unitario per un valore del rapporto A/CH_4 pari a 3.5.

L'effetto dell'aggiunta dell'acqua causa da un lato l'incremento della pressione parziale del gas di reforming e dall'altro lato la diminuzione della temperatura del reattore. La competizione tra questi due effetti risulta essere strettamente correlata alla composizione dell'alimentazione. In particolare l'effetto dell'aggiunta dell'acqua comporta un incremento del grado di conversione del metano per valori di A/CH_4 minori di 3; tale incremento diminuisce con il rapporto H_2O/CH_4 fino a scomparire quando tale rapporto è maggiore di 1.2. Per valori di A/CH_4 maggiori di 3 l'effetto dell'aggiunta dell'acqua sulla conversione del metano risulta essere trascurabile.

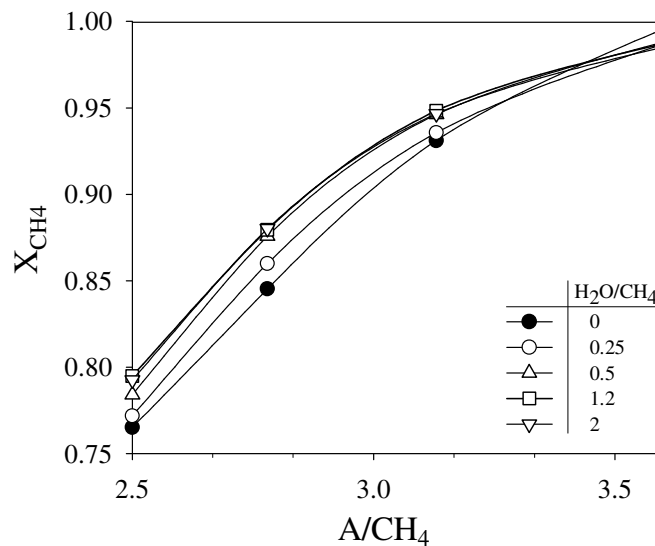


Figura 65: Conversione del metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NI/min; Temperatura del forno = 350°C.

Le moli di idrogeno prodotte per mole di metano alimentate, n_{H_2} , riportate in Figura 67, presenta un andamento non monotono in funzione del rapporto A/CH_4 . L'aggiunta di acqua ha come effetto generale l'aumento delle moli di idrogeno in quanto il suo contributo favorisce le reazioni di reforming e della water gas shift.

La Figura 68 riporta le moli di gas di sintesi prodotte per mole di metano. Così come accade per il catalizzatore al nichel, l'aggiunta di acqua aumenta le moli di gas di sintesi prodotte per bassi valori del rapporto A/CH_4 , mentre per alti valori del rapporto A/CH_4 le moli di gas di sintesi prodotte restano costanti. Tale

comportamento è in accordo con l'andamento della conversione del metano in funzione del rapporto A/CH₄.

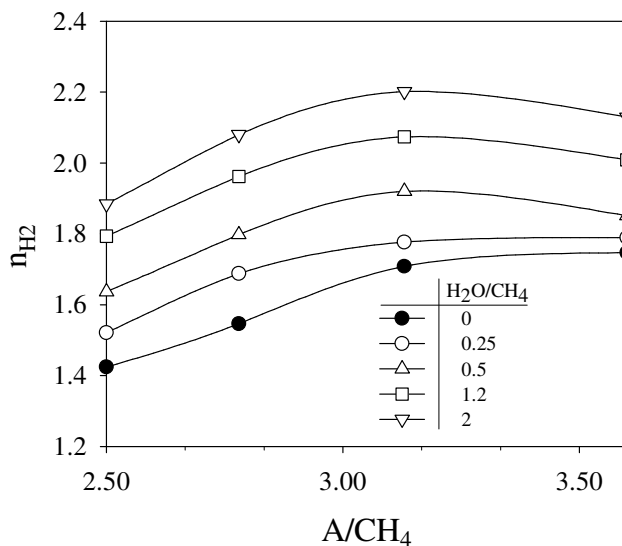


Figura 66: Moli di idrogeno per mole di metano in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NI/min; Temperatura del forno: 350°C.

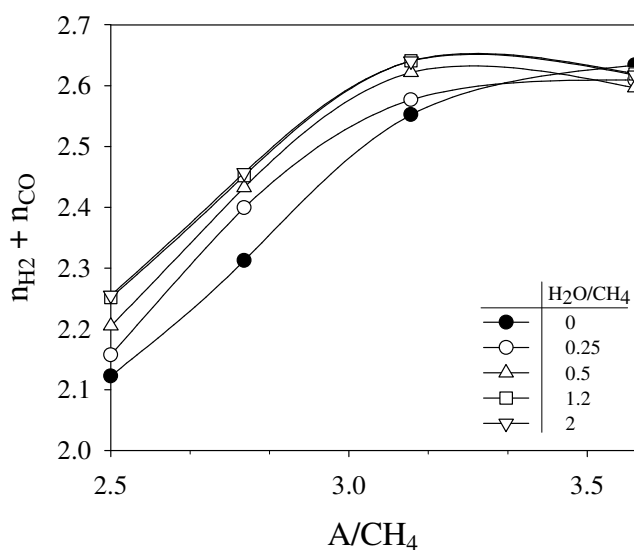


Figura 67: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH₄, parametrico nel rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: Q: 4 NI/min; Temperatura del forno = 350°C.

Effetto della composizione dell'alimentazione sul profilo di temperatura del letto catalitico ottenuto nell'ATR

La Figura 69 a) riporta le immagini IR a rapporto $A/CH_4 = 3.13$ e a differenti rapporti H_2O/CH_4 , mentre la Figura 69 b) riporta le immagini a rapporto $H_2O/CH_4 = 0.5$ e a differenti valori del rapporto A/CH_4 .

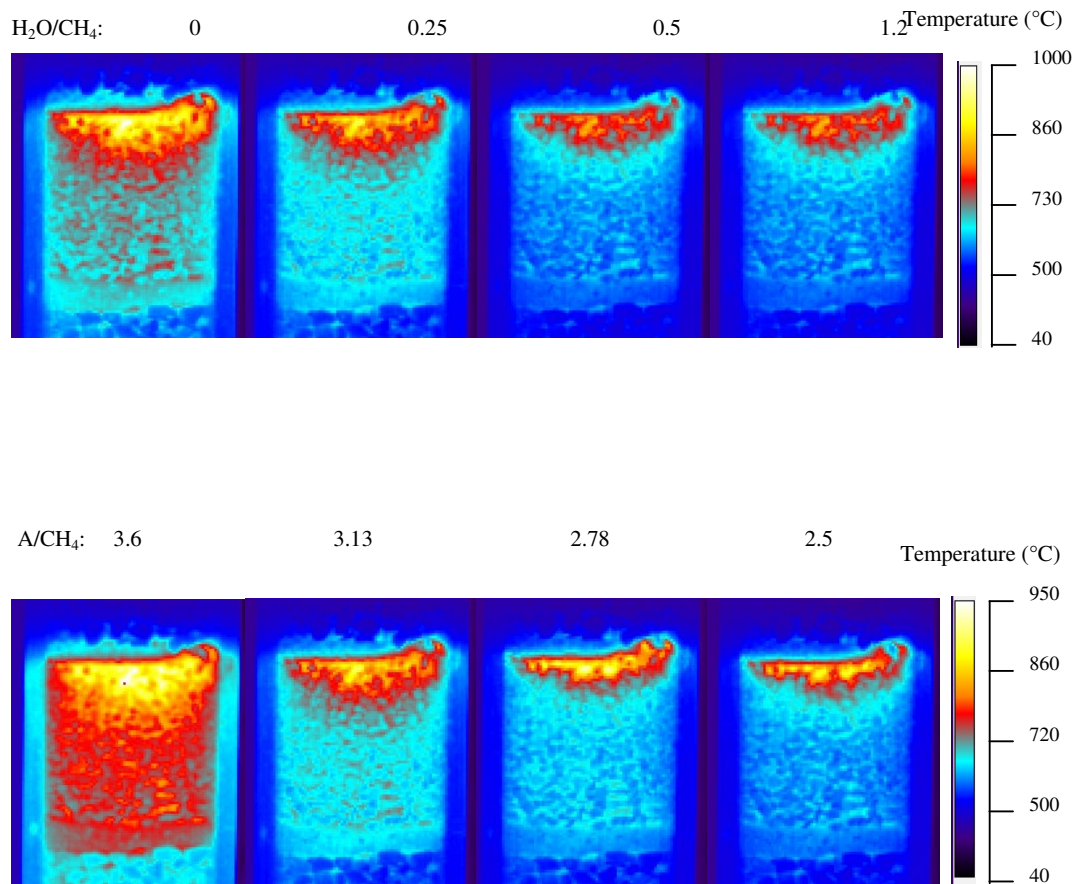


Figura 68: Immagini IR

I profili di temperatura, parametrici nel rapporto H_2O/CH_4 sono riportati nelle Figura 70-73 per differenti rapporti A/CH_4 . Si osserva che dopo un picco di temperatura nella parte iniziale del letto catalitico, la temperatura decresce portandosi al valore di uscita. Questo profilo corrisponde alla combinazione delle reazioni di combustione parziale e totale con quelle di steam e dry reforming.

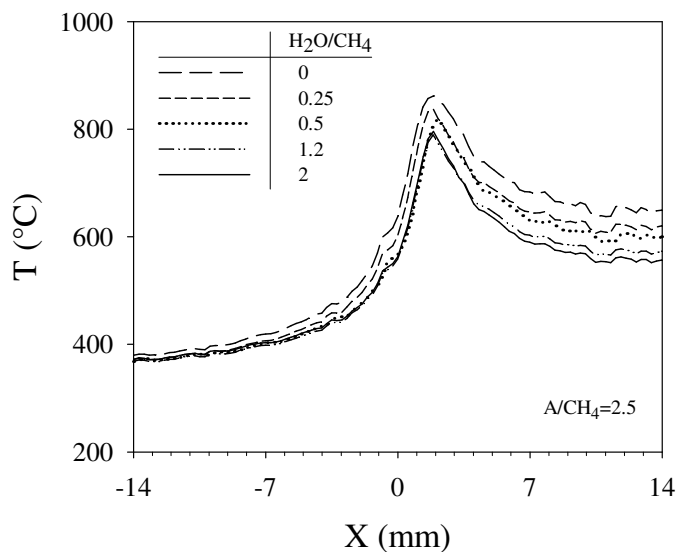


Figura 69: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.5$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

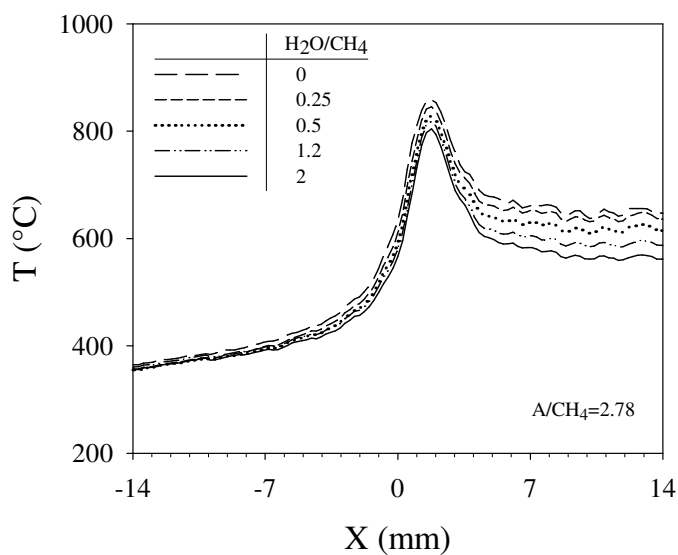


Figura 70: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$.

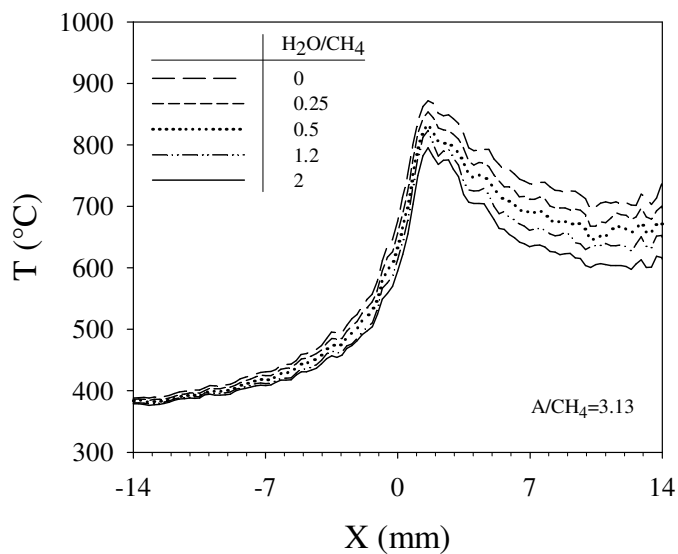


Figura 71: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

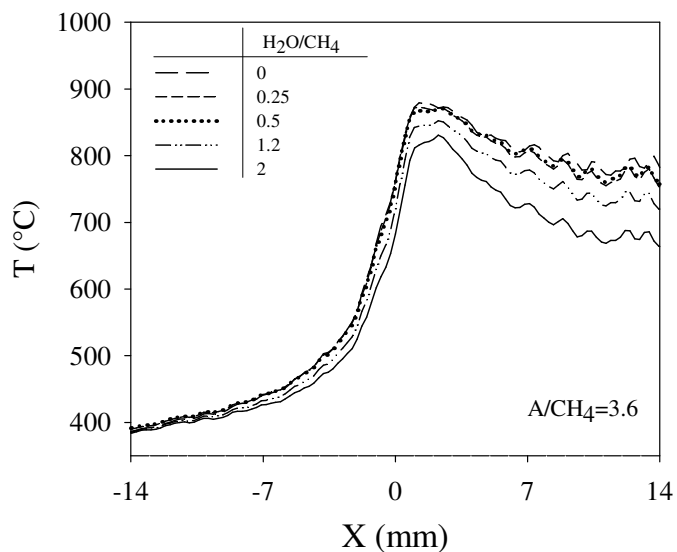


Figura 72: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.6$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Così come accade sul catalizzatore al nichel, a tutti i rapporti A/CH_4 , l'effetto dell'aggiunta dell'acqua comporta una diminuzione del livello termico all'interno del letto catalitico, senza però mostrare alcuna modifica sul meccanismo cinetico. La posizione del picco di temperatura all'interno del letto catalitico, infatti, risulta essere indipendente dalla quantità di acqua presente all'interno dell'alimentazione; ciò mostra che l'aggiunta dell'acqua non favorisce la sovrapposizione tra la zona di reforming e quella di combustione totale.

Questa osservazione è confermata dai dati riportati in Figura 74, dove sono diagrammati la temperatura massima e la differenza tra la temperatura massima e quella di uscita al variare del rapporto H_2O/CH_4 , fissato il rapporto A/CH_4 . Sebbene la temperatura massima decresce da $864^\circ C$ a $808^\circ C$ quando il rapporto H_2O/CH_4 cresce da 0 a 2, la differenza tra la temperatura massima e la temperatura di uscita aumenta, mostrando come l'aumento di attività delle reazioni di reforming con l'aggiunta dell'acqua è osservabile solo nella zona posizionata a valle della zona esotermica del letto catalitico.

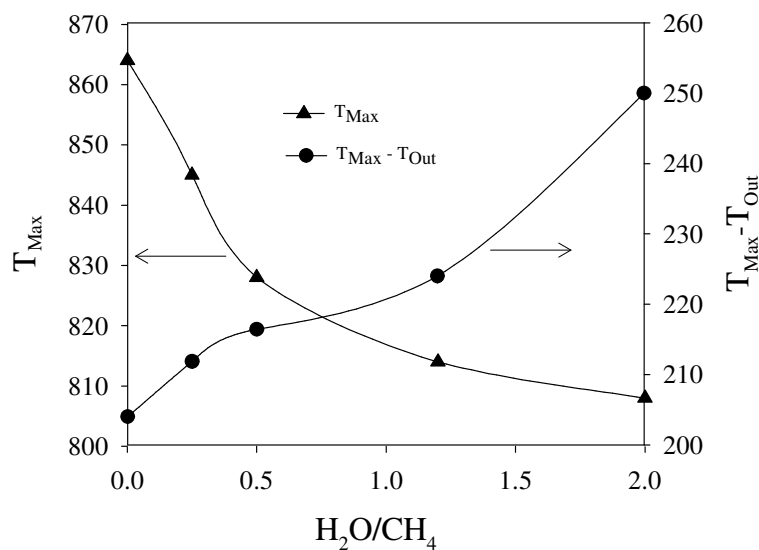


Figura 73: T_{Max} (sinistra) e $T_{Max} - T_{Out}$ (destra) in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NI/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$

6.4 Confronto Nichel-Rodio

Lo studio del reforming autotermico del metano è stato condotto sui catalizzatori al rodio e al nichel supportati da allumina.

Un confronto tra i risultati ottenuti sul nichel e quelli ottenuti sul rodio è qui di seguito riportato.

Prove al variare della portata di alimentazione dei reagenti

La campagna di prove condotta sui due sistemi catalitici investigati al variare della portata complessiva di reagenti, ha mostrato risultati simili in termini di conversione del metano e rese a syngas. I profili di temperatura ottenuti sui due catalizzatori studiati, risultano essere invece fortemente differenti.

Infatti mentre sul catalizzatore al nichel, per bassi valori della portata complessiva di reagenti, nessun picco fu osservato nel profilo di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico, sul catalizzatore al rodio invece l'evidenza del picco di temperatura appare sin dai più bassi valori delle portate di reagenti. Tale risultato può essere giustificato dalle basse attività che il catalizzatore al nichel presenta alle basse temperature verso le reazioni di ossidazione totale.

La più alta attività del rodio rispetto al nichel verso le reazioni di ossidazione totale viene confermata dai più alti valori del picco di temperatura sviluppato all'interno del rodio rispetto al nichel per tutti i valori di portata complessiva dei reagenti investigati sul (figura 75)

La figura 76 mostra l'andamento delle differenze tra la temperatura massima e quella di uscita ($T_{Max}-T_{Out}$) ottenute al variare della portata complessiva dei reagenti sul catalizzatore al rodio e al nichel; i valori più alti di $T_{Max}-T_{Out}$ sul catalizzatore al rodio rispetto al nichel si traducono in una più alta attività del rodio verso le reazioni di reforming e di ossidazione totale rispetto al nichel.

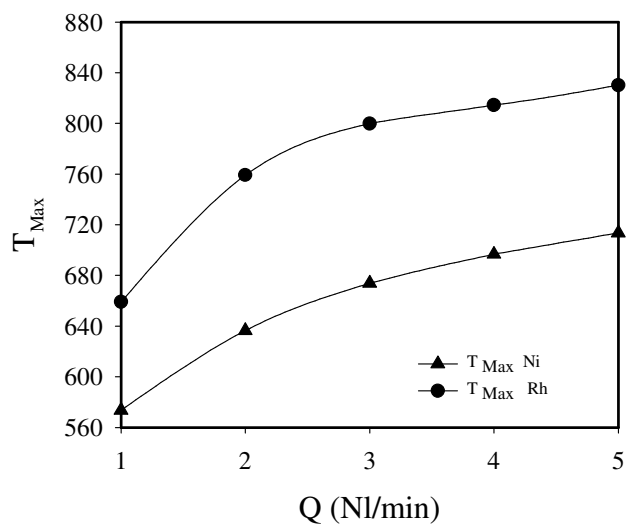


Figura 74: T_{Max} in funzione della portata di alimentazione Q sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$

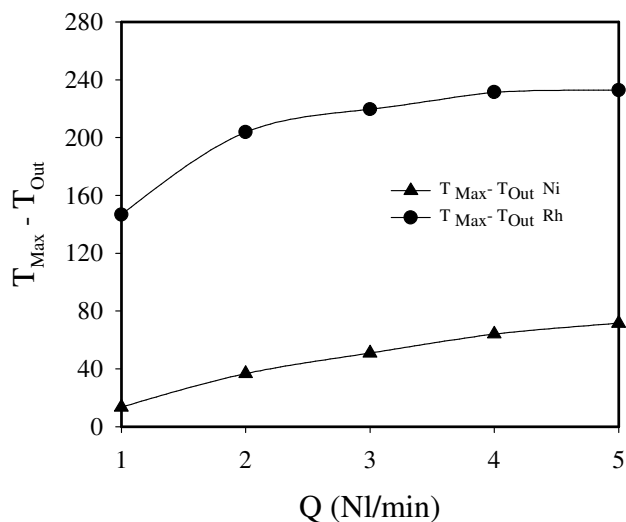


Figura 75: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione della portata di alimentazione Q sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Prove al variare della composizione di alimentazione dei reagenti

La campagna di prove condotta sui due sistemi catalitici investigati al variare della composizione di alimentazione di reagenti, ha mostrato risultati simili in termini di

conversione del metano e rese a syngas. L'effetto dell'aggiunta dell'acqua sui due sistemi catalitici investigati ha comportato una diminuzione del livello termico all'interno del letto catalitico, senza però mostrare alcuna modifica sul meccanismo cinetico e sulla posizione del picco di temperatura all'interno del letto catalitico. Ciò mostra che l'aggiunta dell'acqua non favorisce la sovrapposizione tra la zona di reforming e quella di combustione totale in nessuno dei sistemi catalitici studiati.

L'andamento della temperatura massima ottenuta sul nichel e sul rodio al variare del rapporto A/CH_4 è mostrato in figura 77. Si nota che mentre sul nichel la temperatura massima risulta essere fortemente dipendente dal rapporto A/CH_4 , sul catalizzatore al rodio, tale dipendenza risulta essere molto meno marcata. Tale comportamento può essere giustificato sulla base della diversa stratificazione che il catalizzatore al nichel presenta in funzione della temperatura. Infatti per bassi valori del rapporto A/CH_4 , i livelli termici raggiunti all'interno del catalizzatore al nichel sono relativamente bassi; ciò si traduce nella presenza di un più lungo strato di $NiAl_2O_4$, poco attivo verso le reazioni di ossidazione totale. Per alti valori del rapporto A/CH_4 , invece, i livelli termici raggiunti all'interno del letto catalitico sono tali da far sì che la lunghezza dello strato del catalizzatore al nichel corrispondente all' NiO/Al_2O_3 , molto attivo verso le reazioni di ossidazione totale, diventa significativa. L'alta attività del rodio verso le reazioni di ossidazione totale sin dalle basse temperature si traduce in una minore dipendenza della temperatura massima dal rapporto A/CH_4 .

La figura 78 mostra l'andamento della differenza tra la temperatura massima e la temperatura di uscita del letto catalitico sul catalizzatore al rodio e al nichel.

L'andamento non monotono ottenuto nel caso del nichel è ancora una volta motivato dalla dipendenza dello stato di ossidazione del nichel dai livelli termici raggiunti all'interno del letto catalitico. Sul catalizzatore al rodio, invece l'andamento monotono della $T_{Max}-T_{Out}$ è dovuto all'incremento della temperatura di uscita del letto catalitico con il rapporto A/CH_4 .

Effetto della riduzione

Mentre sul catalizzatore al nichel, i profili di temperatura ottenuti sul catalizzatore ridotto risultano essere differenti da quelli ottenuti sul catalizzatore non ridotto, nessuna sostanziale differenza nei profili di temperatura ottenuti sul catalizzatore al

rodio ridotto e non fu osservata. Ciò conferma l'assenza della stratificazione sul catalizzatore al rodio.

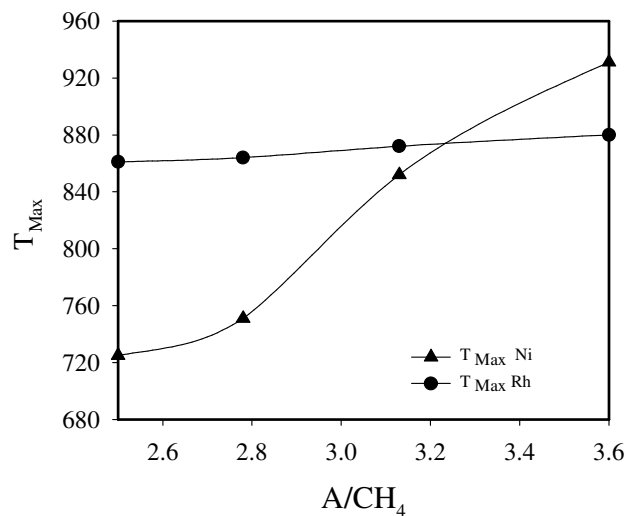


Figura 76: T_{Max} in funzione del rapporto A/CH_4 sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $Q = 4$ NI/min; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$

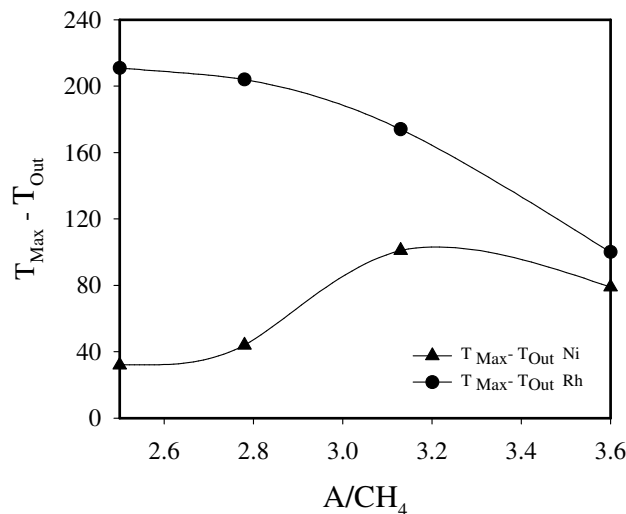


Figura 77: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione del rapporto A/CH_4 sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $Q = 4$ NI/min; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$

Risultati Sperimentali in Regime Dinamico

L'attività sperimentale, condotta su un reattore operante con l'inversione del flusso dei reagenti ha lo scopo di valutare la fattibilità della parziale ossidazione catalitica a partire da metano e aria nei reattori con preriscaldamento integrato.

Benché diversi studi teorici riportano che l'utilizzo dell'aria come comburente nei processi di ossidazione parziale operanti con inversione del flusso di reagenti, consente di limitare l'entità dei picchi di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico, nessuna informazione relativa alla quantificazione di tali picchi è disponibile in letteratura.

Per stabilire la fattibilità della CPO in RFR è importante tuttavia conoscere non solo i guadagni che tale tipologia di reattore presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie ma anche gli stress termici sul letto catalitico che il preriscaldamento integrato comporta.

Tale tipo di analisi è stata effettuata mediante una attenta misura dei profili di temperature sviluppati all'interno del letto catalitico.

La campagna sperimentale condotta sul reattore operante in regime dinamico, è stata effettuata nella maniera che segue:

✓ Studio della dinamica veloce di formazione e scomparsa del picco di temperatura all'interno del letto catalitico

La campagna di prove sperimentali è stata condotta a forno aperto e senza l'utilizzo di un materiale isolante per la coibentazione del reattore. La misura IR è stata condotta in continuo, con una frequenza di acquisizione di 120Hz.

✓ Determinazione dell'effetto dei parametri operativi e costruttivi sulle prestazioni di un reattore operante con inversione del flusso dei reagenti

La campagna di prove sperimentali è stata condotta a forno chiuso e con l'utilizzo di un materiale isolante per la coibentazione del reattore. I parametri operativi

investigati sono stati il periodo di inversione del flusso dei reagenti, la portata complessiva di reagenti e la composizione dell'alimentazione. Il parametro costruttivo investigato è stato invece la lunghezza complessiva della zona inerte

La misura IR è stata condotta in maniera discontinua secondo la procedura descritta nel capitolo dedicato alla descrizione del protocollo sperimentale.

✓ Determinazione dell'efficienza di un reattore operante con inversione del flusso dei reagenti.

La campagna di prove sperimentali è stata condotta in modalità stazionaria a forno chiuso e con l'utilizzo di un materiale isolante per la coibentazione del reattore

Un confronto delle conversioni del metano e rese a syngas ottenute nel reattore operante in regime dinamico con quello operante in condizioni stazionarie è stato effettuato per la valutazione dell'influenza della tipologia del reattore sulla selettività e conversione a gas di sintesi.

✓ Valutazione dell'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione in reattore con preriscaldamento integrato.

La campagna di prove sperimentali è stata condotta a forno chiuso e con l'utilizzo di un materiale isolante per la coibentazione del reattore. I parametri operativi investigati sono stati il periodo di inversione del flusso dei reagenti, la portata complessiva di alimentazione e il rapporto H₂O/CH₄.

I materiali utilizzati sono stati l' $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, per quanto riguarda la parte catalitica, e l'allumina, per quanto riguarda la parte inerte che funge da riserva di calore nei reattori con inversione del flusso dei reagenti..

In tutti gli esperimenti condotti sul catalizzatore al rodio il rapporto N₂/O₂ è stato considerato pari a 4 e la temperatura del forno è stata mantenuta pari a 180°C.

L'acquisizione dei profili di temperatura in modalità discontinua è stata condotta a tre istanti di tempo differenti: 1) 5s prima della fine del semiciclo inverso; 2) 5s dopo l'inizio del semiciclo diretto; 3) 5s prima della fine del semiciclo diretto

Nei capitoli che seguono, indicheremo con $\tau/2$ la durata di un semiperiodo, ovvero l'intervallo di tempo durante il quale il gas fluisce lungo una stessa direzione (il periodo di inversione complessivamente risulta essere pari a τ); parleremo inoltre di semiperiodo diretto, quando i reagenti gassosi fluiscono da sinistra verso destra e di semiperiodo inverso quando i reagenti gassosi fluiscono destra verso sinistra.

7.1 Evoluzione temporale dei profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico

La figura 79 riporta i profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore misurati, attraverso una acquisizione in continuo, con la termocamera IR, per $\tau = 50$ s. Con $t = 0$ s, è stato indicato l'istante di tempo in corrispondenza del quale si ha la fine del ciclo inverso. Quando la direzione del flusso dei reagenti è invertita ($t > 0$), è possibile osservare una progressiva diminuzione della temperatura nel lato destro del letto catalitico e un progressivo incremento della temperatura nel lato sinistro; la posizione del picco di temperatura che si sviluppa (x_1) e la posizione del picco di temperatura che scompare nel letto catalitico (x_2) restano costanti nel tempo.

Come si osserva dalla figura 79, la dinamica relativa alla formazione del picco di temperatura risulta essere molto veloce; infatti già dopo 12 s dall'inversione del flusso dei reagenti, il picco di temperatura nella posizione x_1 risulta essere già completamente sviluppato.

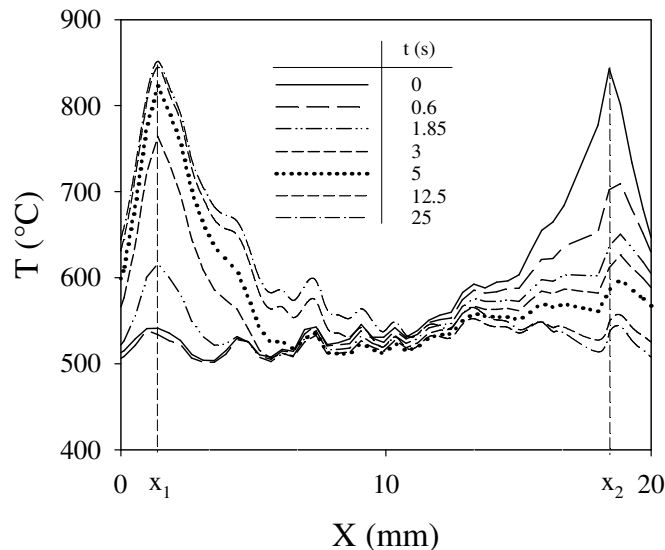


Figura 78: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico per diversi istanti di tempo. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NI/min; $\tau = 50$ s

La figura 80 riporta l'andamento nel tempo delle temperature in corrispondenza delle posizioni x_1 (linea punteggiata) e x_2 (linea continua) del letto catalitico.

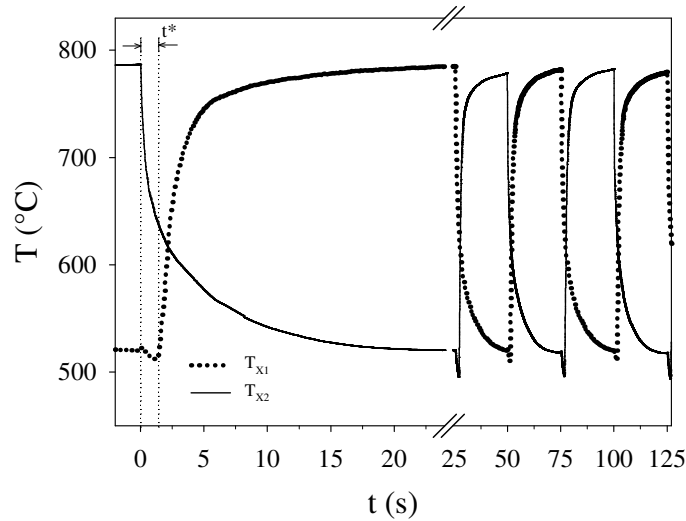


Figura 79: Andamento nel tempo della temperatura in corrispondenza delle posizioni X1 e X2.
Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ Nl/min; $\tau = 50$ s

Per una migliore comprensione della dinamica veloce del sistema, due differenti scale temporali sono state utilizzate.

- i) $t \in [0, 25]$: In tale scala temporale, la cui durata corrisponde alla lunghezza di un semiciclo, è possibile osservare la veloce evoluzione di formazione e scomparsa del picco di temperatura all'interno del letto catalitico; dopo 6 secondi dall'inversione del flusso dei reagenti, il picco di temperatura misurato in x_2 risulta essere svanito e solo piccole variazioni sono osservabili sulla temperatura misurata in corrispondenza della posizione x_1 . Un fattore di shift è osservato tra l'istante di tempo in corrispondenza del quale si verifica il massimo della temperatura nella posizione x_1 e l'istante di tempo in cui invece si ha un minimo della temperatura nella posizione x_2 ; in altre parole esiste un intervallo di tempo in corrispondenza del quale sia la temperatura nella posizione x_1 che la temperatura nella posizione x_2 decrescono nel tempo. Ciò è dovuto al fatto che, subito dopo l'inversione del flusso dei reagenti,

l'alimentazione fresca arriva nella posizione x_1 del letto catalitico e sviluppa calore a seguito del decorso delle reazioni di ossidazione solo dopo la completa fuoriuscita dei prodotti che occupano la zona del reattore a sinistra di x_1 .

- ii) $t \in [25, 230]$. In tale scala temporale è possibile osservare la periodicità del processo nonché la simmetria tra il semiciclo diretto e quello inverso

La figura 81 riporta le immagini IR ottenute durante un intero semiciclo per $\tau = 1200s$. La dimensione delle immagini IR sono di 60mm, con il letto catalitico (20mm) posizionato al centro tra le due zone inerti.

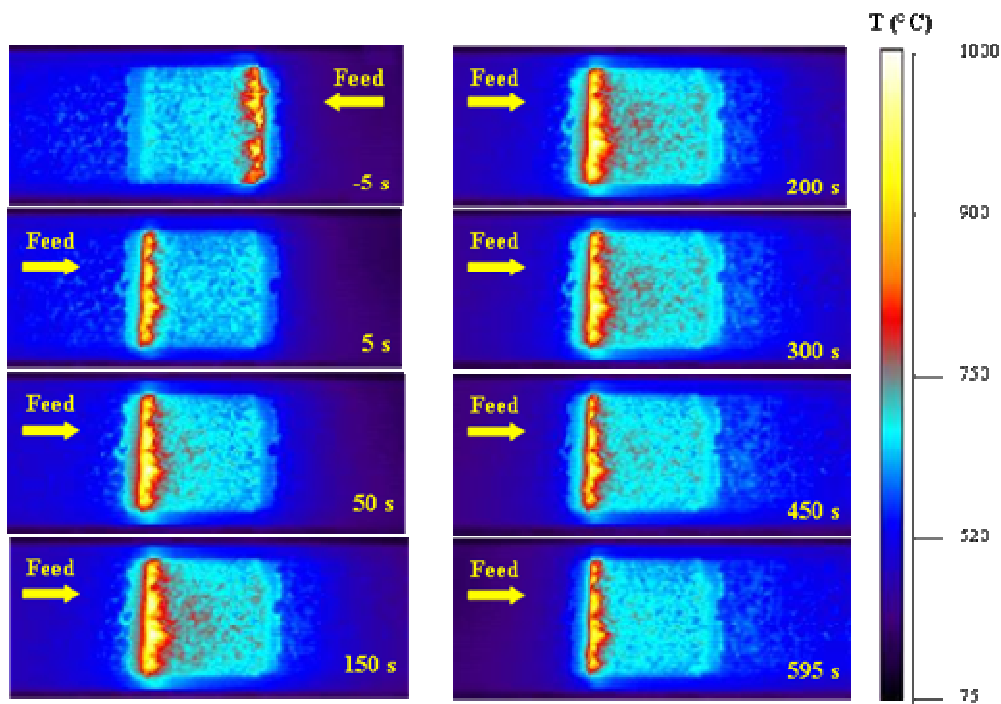


Figura 80: Immagini IR durante il semiciclo diretto; $t=0$ è la fine del ciclo inverso. Condizioni di reazione: $t=1200s$; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

La figura 82 riporta i profili di temperatura del reattore, corrispondenti alle immagini riportate in figura 81; la modalità di acquisizione di tali profili è stata discontinua e

l'obiettivo è quello di investigare le dinamiche lente di variazione del profilo di temperatura a seguito delle lente variazioni della temperatura del materiale inerte.

Con $t=0$ indichiamo l'istante di tempo in corrispondenza del quale l'inversione del flusso dei reagenti avviene.

A $t = -5$ s (fine del semiciclo inverso) il picco di temperatura è posizionato sul lato destro del catalizzatore, la sezione inerte 1 risulta essere calda mentre la sezione inerte 2 risulta essere fredda; infatti durante il semiciclo inverso, dove la direzione del flusso è da destra verso sinistra, i reagenti freddi sottraggono calore alla sezione inerte 2, raffreddandola, mentre i prodotti caldi cedono calore alla sezione inerte 1, riscaldandola.

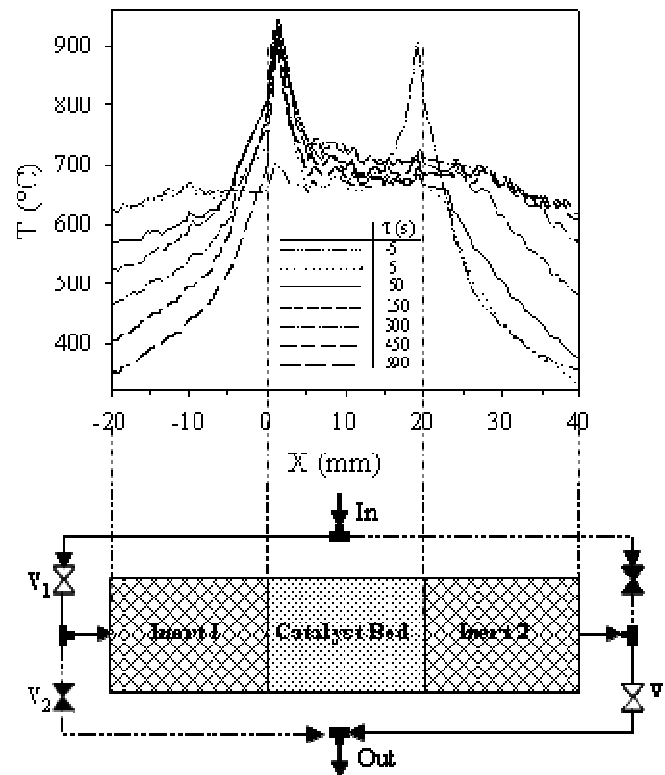


Figura 81: Profili di temperatura durante il semiciclo diretto; $t=0$ è la fine del semiciclo inverso.
Condizioni di reazione: $\tau=1200$ s; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

A $t = 5$ s, i reagenti fluiranno da sinistra verso destra, come è evidente dalla posizione del picco di temperatura nel lato sinistro del catalizzatore.

Come mostrato nella figura 82, dopo cinque secondi dall'inversione del flusso dei reagenti, il picco di temperatura nel lato destro del catalizzatore risulta essere scomparso mentre il picco di temperatura nel lato sinistro del catalizzatore risulta essere già sviluppato. L'evoluzione del profilo termico all'interno del letto catalitico in questo intervallo di tempo è da attribuire solo al decorso delle reazioni chimiche; infatti nessuna sostanziale modifica nella temperatura delle sezioni inerti è osservata. Dopo i primi 5 s dall'inversione del flusso, l'evoluzione della temperatura nel letto catalitico segue una dinamica più lenta, legata sostanzialmente alle variazioni di temperature osservate nelle sezioni inerti posizionate a monte e valle del letto catalitico. Un andamento non monotono con un massimo raggiunto intorno a $t=150$ s è osservato per la temperatura misurata in corrispondenza del picco.

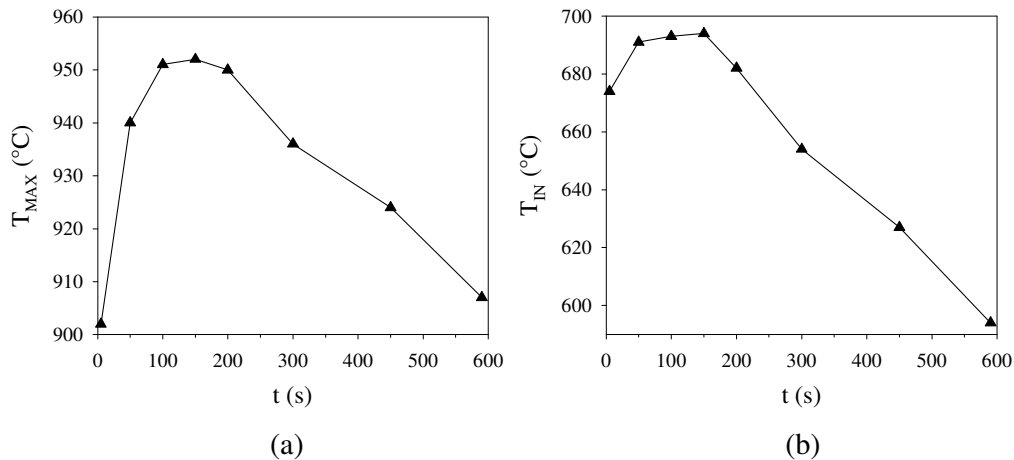


Figura 82: Andamento della temperatura massima (a) e della temperatura di ingresso al letto catalitico (b) in funzione del tempo. Condizioni di reazione: $\tau=1200$ s; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

Come si osserva dalla figura 83 tale temperatura massima (figura 83 a) è osservata quando la temperatura di ingresso al letto catalitico (figura 83 b) raggiunge un valore massimo. L'incremento della temperatura di ingresso al letto catalitico nella prima parte del semiciclo è dovuto allo sviluppo del calore nella zona di reazione il quale si va a sommare al calore derivante dal preriscaldamento dei gas.

I tempi necessari per il raggiungimento della massima temperatura del picco sono strettamente correlati al tipo e alla quantità di materiali utilizzati (inerte e catalizzatore) nonché alle portate utilizzate.

Per $t > 150s$; la riserva di calore accumulata nel precedente semiciclo nella zona inerte 1 incomincia a diminuire, ciò si traduce in un abbassamento della temperatura di preriscaldamento dei gas e quindi della temperatura del picco sviluppato all'interno del letto catalitico.

Data la natura periodica e simmetrica del processo, i profili di temperatura ottenuti alla fine del semiciclo diretto e alla fine di quello inverso sono l'una l'immagine speculare dell'altra.

7.2 Prove al variare del periodo di inversione del flusso dei reagenti

Le figura 84a e 84 b riportano il grado di conversione del metano (x_{CH_4}) e le moli di syngas prodotte per mole di metano alimentate ($n_{H_2} + n_{CO}$) in funzione di τ . La conversione del metano e le moli di syngas mostrano un andamento non monotono in funzione di τ , con un massimo che si ottiene per $\tau = 350s$.

Il guadagno che il reattore operante in regime dinamico, con un periodo di inversione pari a 350s, presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie è del 14% sulla conversione del metano e del 21% sulla produzione di syngas.

La conversione del metano e le moli di syngas presentano un plateau per valori di τ compresi tra 250s e 500s, per poi diminuire per valori di τ maggiori di 750s. Le più basse prestazioni osservate per valori di τ superiori ai 750s, sono legate al minor recupero energetico che tali reattori iniziano a presentare quando i tempi di inversione diventano così lunghi; il caso limite è rappresentato dai valori di $\tau = \infty$ dove nessuna inversione del flusso dei reagenti è presente all'interno del reattore e le conversioni di metano e le moli di syngas coincidono con i valori ottenuti nel caso stazionario.

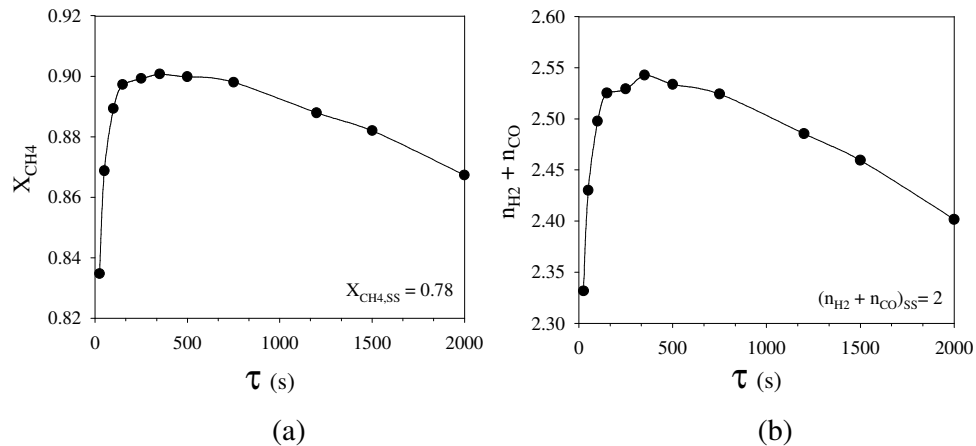


Figura 83: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del periodo di inversione τ . Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

La diminuzione del grado di conversione del metano e delle moli di syngas che si osserva per valori di τ minori di 250s, sono legati ai seguenti due fattori:

- i) La perdita di reagenti freschi che si osserva a ogni inversione del flusso, la cui entità è paragonabile al tempo di permanenza della corrente gassosa all'interno del reattore (*wash out*) aumenta al diminuire del periodo di inversione; il caso limite è rappresentato dai valori di $\tau = 0$ dove la corrente rimane stagnante all'interno del reattore e il grado di conversione e le moli di syngas risultano essere pari a 0.
- ii) La quantità di calore accumulata nelle zone inerti diventa bassa, confrontata alla massima quantità di calore accumulabile; ciò si traduce in un abbassamento della temperatura media del letto catalitico (vedi figura 85-86).

Le figure 85 e 86 riportano i profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore operante in regime dinamico, in funzione del periodo di inversione dei reagenti, misurati all'inizio e alla fine del semiperiodo diretto. Il profilo di temperatura sviluppato all'interno del reattore operante in regime stazionario (SS) è anche riportato (cerchi aperti).

E' possibile osservare che i profili di temperatura misurati all'inizio (5s) del semiperiodo diretto presentano una temperatura nella sezione di inerte 1, molto più alta di quella ottenuta nel reattore operante in condizioni stazionarie. Tale temperatura presenta un andamento monotono crescente con il periodo di inversione τ , fino a $\tau = 500$ s; per periodi di inversione più lunghi gli incrementi di

temperatura misurati risultano essere marginali mostrando una saturazione della capacità termica del materiale inerte utilizzato.

Il picco di temperatura risulta essere già presente nel lato sinistro del letto catalitico, sebbene non sia ancora completamente sviluppato; sul lato destro del catalizzatore, il picco di temperatura del precedente semiciclo è invece quasi completamente svanito. Il profilo di temperatura misurato alla fine del semiperiodo diretto (figura 86) mostra invece una continua diminuzione nella sezione inerte 1 con il periodo di inversione τ . Infatti all'aumentare del periodo di switching, aumenta la quantità di calore che i reagenti gassosi sottraggono alla sezione inerte 1; ciò si traduce in un abbassamento della temperatura di ingresso dei reagenti e dunque in un abbassamento della temperatura del letto catalitico.

L'ottimo delle prestazioni del reattore viene raggiunto quando il periodo di inversione risulta essere tale da far sì che il catalizzatore mantenga alte temperature durante il ciclo; ciò avviene quando i periodi di inversione del flusso sono confrontabili con i tempi di saturazione del calore nei materiali inerti posizionati a monte e a valle del letto catalitico.

Un periodo di inversione più basso comporta lo stoccaggio di una minore quantità di calore all'interno delle sezioni inerti e livelli termici inferiori all'interno del letto catalitico; un periodo di inversione più lungo comporta invece lo stoccaggio della giusta quantità di calore ma un raffreddamento più spinto di tali materiali.

E' importante sottolineare che il preriscaldamento indotto dal funzionamento dinamico del reattore non si traduce in un cambiamento sostanziale del meccanismo di reazione. Il carattere consecutivo delle reazioni di ossidazione e quelle di reforming risulta essere ancora presente come appare dalla forma del profilo di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico. I picchi di temperatura raggiunti, per il valore di portata di reagenti utilizzato, non supera i 950°C, per tutti i valori di periodi di inversione investigati.

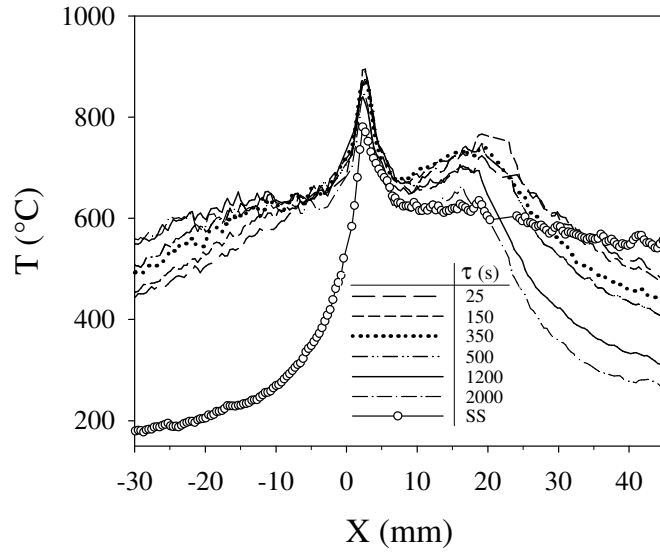


Figura 84: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione all'inizio del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

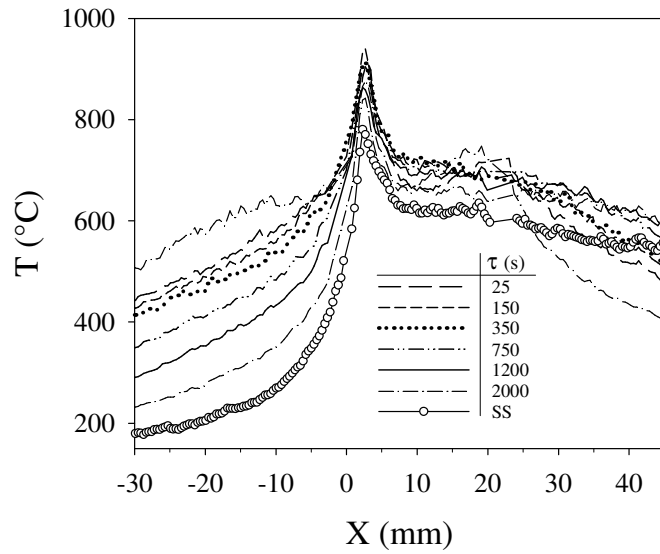


Figura 85: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione alla fine del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min

7.3 Prove al variare della portata di alimentazione

Le figure 87 - 90 riportano l'effetto della portata complessiva dei reagenti Q sul comportamento del reattore operante con inversione del flusso dei reagenti e quello operante in condizioni stazionarie. In particolare la figura 87a e 87b riporta rispettivamente la conversione del metano e la produzione di syngas in funzione della portata complessiva di reagenti mentre le figure 88 a-c riportano i profili di temperatura ottenuti sia in condizioni stazionarie (SS) che dinamiche (RFR).

L'acquisizione dei profili di temperatura in modalità discontinua è stata condotta a tre istanti di tempo differenti: 1) 5s prima della fine del semiciclo inverso; 2) 5s dopo l'inizio del semiciclo diretto; 3) 5s prima della fine del semiciclo diretto

Per $Q = 1$ NI/min, le conversioni del metano e le rese a syngas ottenute nel reattore operante in regime dinamico coincidono con quelli ottenuti in regime stazionario. Tale risultato è in accordo con i profili di temperatura riportati nella figura 88a. Infatti, a causa della limitata quantità di calore generata dalla reazione, le riserve di calore che i materiali inerti riescono ad accumulare durante un semiciclo risultano essere relativamente basse, ciò si traduce in una differenza di temperatura nella zona inerte tra il caso dinamico e quello stazionario di soli 100°C , a 1 cm dal letto catalitico e tali differenze diventano trascurabili in prossimità del letto catalitico.

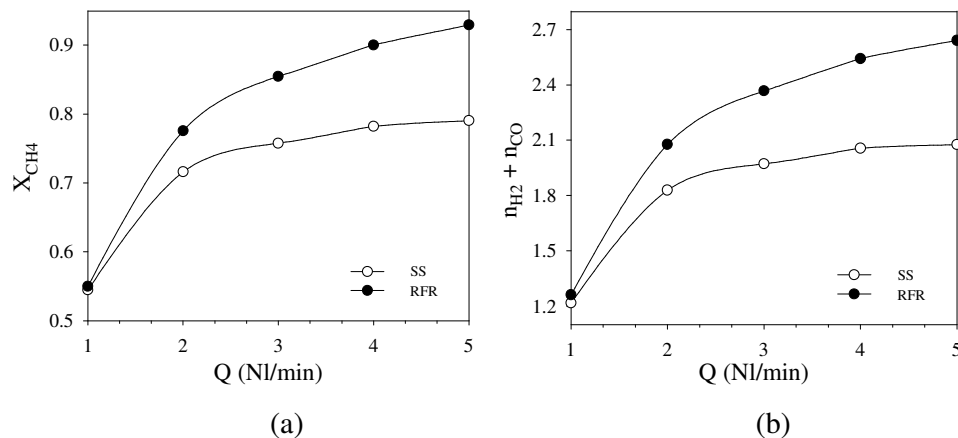


Figura 86: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/\text{CH}_4=2.78$; $\tau=350\text{s}$

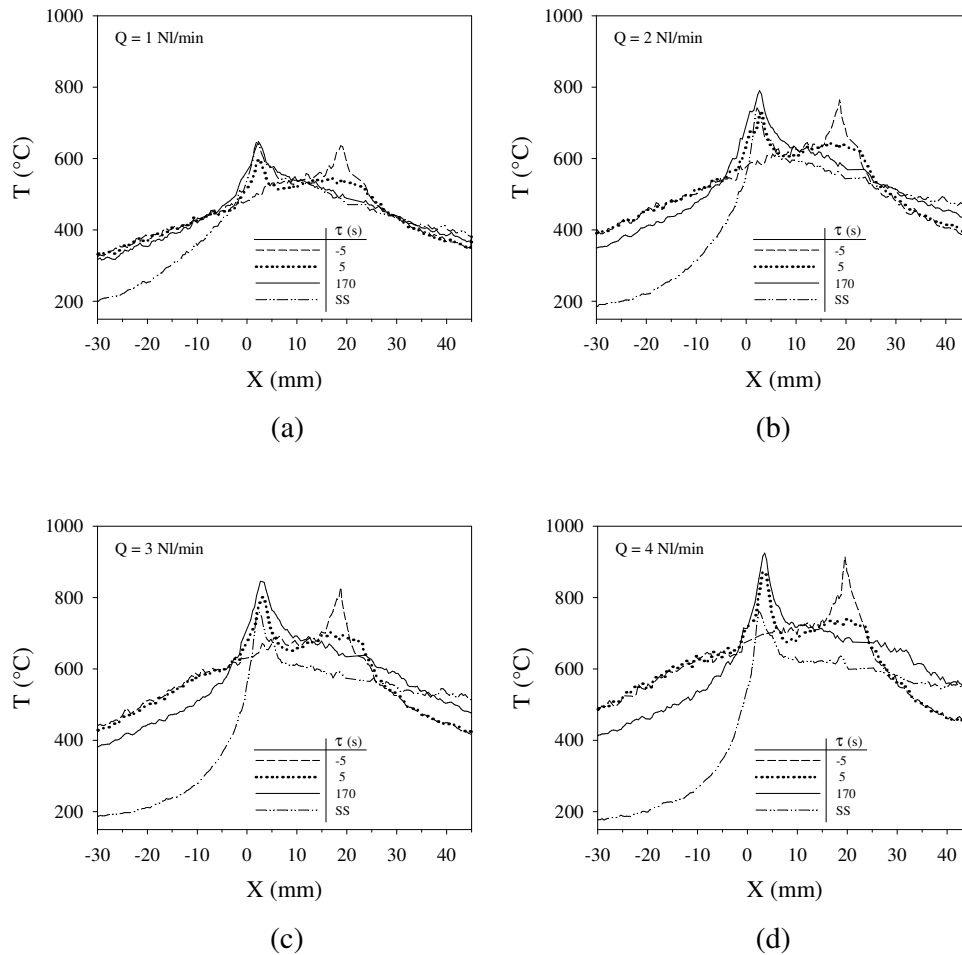


Figura 87: Profili di temperatura al variare della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $\tau=350$ s

In definitiva dunque a $Q=1$ NL/min, nessun incremento della temperatura di ingresso al letto catalitico è osservato quando il processo viene realizzato in modalità dinamica; ciò si traduce nello sviluppo di un profilo di temperatura all'interno del letto catalitico molto simile a quello ottenuto quando il reattore opera senza alcuna inversione del flusso dei reagenti (confrontare i profili ottenuti a $t = 170$ s e quelli ottenuti nel caso stazionario).

Quando la portata dei reagenti aumenta, una più grande quantità di calore viene generata dalla reazione; ciò comporta un incremento della quantità di calore che viene stoccata all'interno delle sezioni inerti posizionate a valle del letto catalitico. Mentre nell'operazione condotta in modalità stazionaria, nessun beneficio è

osservabile dall'incremento del calore stoccato nei materiali inerti posizionati a valle del letto catalitico, in reverse flow invece tale incremento si traduce in un aumento della temperatura di ingresso dei reagenti gassosi. Ciò comporta il raggiungimento di livelli termici più alti all'interno del letto catalitico e migliori performance del reattore rispetto a quelle ottenute in condizioni stazionarie.

Un altro aspetto importante che bisogna sottolineare è la più alta potenzialità del reattore operante con inversione della direzione del flusso dei reagenti rispetto a quello operante in regime stazionario; infatti, come si osserva dalla figura 87 a, mentre nel caso stazionario il grado di conversione del metano e la resa a syngas tendono a raggiungere un plateau, un continuo incremento delle performance del reattore è osservato nell'operazione condotta in regime dinamico.

La figura 89 a e 89b riporta l'andamento della temperatura di ingresso e di uscita dal letto catalitico, sia in assenza (SS) che in presenza (RFR) dell'inversione del flusso dei reagenti.

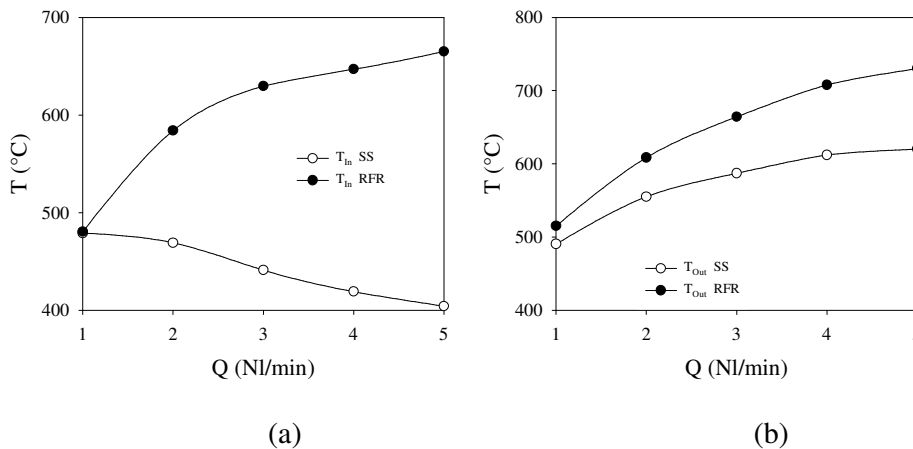


Figura 88: Confronto tra l'andamento della temperatura di ingresso (a) e la temperatura di uscita (b) del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia nel caso stazionario (SS) che dinamico (RFR)

Per l'operazione condotta in RFR, la misura della temperatura in un determinato punto del letto catalitico è stata ricavata come media dei valori ottenuti durante un intero semiciclo.

In particolare dalla figura 89a è possibile osservare che mentre nel reattore operante in condizioni stazionarie un incremento di portata si traduce in un abbassamento della temperatura di ingresso al letto catalitico, nel reattore operante in regime dinamico invece un incremento di portata comporta un incremento della temperatura di ingresso al letto catalitico.

I differenti andamenti ottenuti sulla temperatura di ingresso sono in perfetto accordo con i risultati riportati nelle figure 87-88. Infatti mentre nell'operazione condotta in SS un aumento di portata si traduce in un aumento del raffreddamento convettivo della parte iniziale del letto catalitico, nell'RFR tale raffreddamento convettivo risulta essere del tutto assente; l'incremento di portata, in questo caso si traduce in preriscaldamento più efficiente dei reagenti gassosi, essendo superiori le quantità di calore generate.

L'andamento della temperatura di uscita dal letto catalitico presenta invece un andamento monotono crescente sia nell'operazione SS che in quella RFR. Si noti che mentre la temperatura di ingresso al letto catalitico risulta essere incrementata dall'inversione del flusso dei reagenti di 260 °C per $Q=5\text{NI}/\text{min}$, la temperatura di uscita invece risulta essere incrementata di soli 100°C; ciò dimostra che una parte del contenuto entalpico dei reagenti viene convertito efficacemente in energia chimica.

La figura 90 riporta l'andamento del picco di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico, sia nell'operazione SS che in quella RFR.

Si noti che l'andamento delle temperature massime ottenute nell'operazione in regime dinamico presentano una pendenza molto più elevata rispetto a quelle ottenute nell'operazione in stazionario; nessun plateau è inoltre osservato nell'andamento della temperatura massima in funzione della portata nell'operazione dinamica.

Ciò potrebbe comportare il raggiungimento di picchi di temperature che risulterebbero essere proibitivi per i catalizzatori utilizzati quando i valori delle portate di alimentazione utilizzate risultano essere superiori a quelli investigati sperimentalmente.

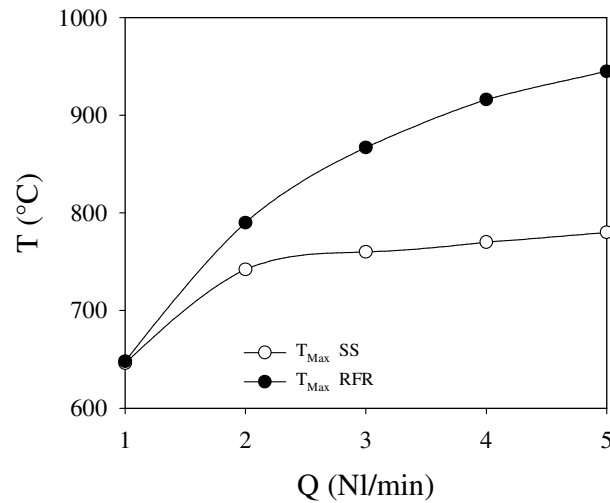


Figura 89: Confronto tra l'andamento della temperatura massima del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia nel caso stazionario (SS) che dinamico (RFR)

7.4 Prove al variare della composizione di alimentazione

Le figure 91 – 93 riportano l'effetto del rapporto A/CH_4 sulle prestazioni del reattore operante con inversione del flusso dei reagenti e quello operante in condizioni stazionarie.

Dalla figura 91a si osserva che il grado di conversione del metano presenta un andamento monotono crescente in funzione del rapporto A/CH_4 sia in regime dinamico che in quello stazionario.

Inoltre è possibile osservare che per $A/CH_4 < 3$, il guadagno sul grado di conversione del metano che il reattore operante con inversione del flusso dei reagenti presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie risulta essere indipendente dal rapporto A/CH_4 ; per $A/CH_4 > 3$ invece tale guadagno inizia a diminuire fino a scomparire completamente quando i valori del rapporto A/CH_4 sono tali da consentire la completa conversione del metano anche in condizioni stazionarie.

La selettività a idrogeno in funzione del rapporto A/CH_4 presenta un andamento monotono decrescente nel caso in cui l'operazione viene condotta in regime

dinamico; un lungo plateau con una diminuzione della selettività osservata per valori del rapporto $A/CH_4 > 3$ è invece ottenuto nel caso stazionario.

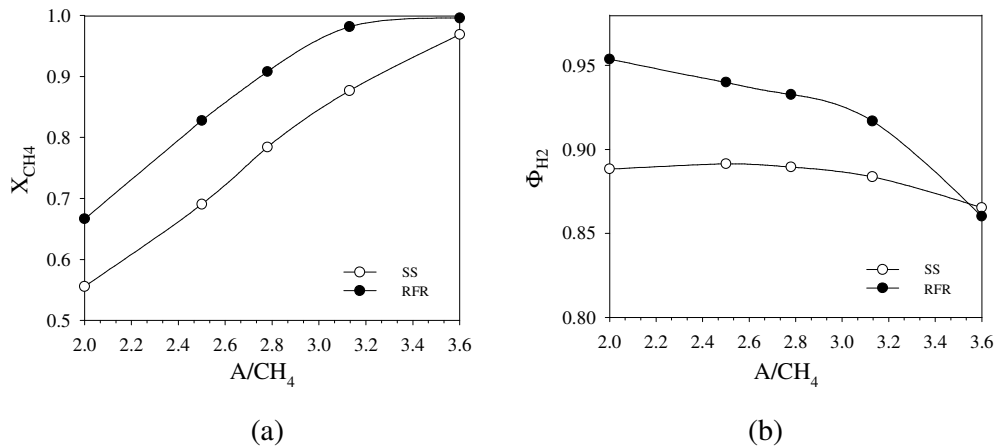


Figura 90: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del rapporto A/CH_4 sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $Q=4\text{NL/min}$; $\tau=350\text{s}$

Ciò è dovuto al fatto che quando le temperature di ingresso al letto catalitico sono basse, la reazione di combustione totale risulta essere favorita rispetto alla reazione di parziale ossidazione; ciò si traduce nel fatto che nell'operazione condotta in regime stazionario l'incremento della selettività al diminuire del rapporto A/CH_4 , atteso dalla termodinamica, viene smorzato dal fatto che la temperatura di ingresso al letto catalitico risulta essere tale da favorire le reazioni di combustione totale. Quando l'operazione è condotta con l'inversione della direzione del flusso dei reagenti, le più alte temperature di ingresso al letto catalitico fanno sì che sia possibile osservare l'atteso incremento della selettività a idrogeno al diminuire del rapporto A/CH_4 .

Il guadagno sulla selettività a idrogeno (figura 91b) che il reattore operante in regime dinamico presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie presenta dunque un andamento monotono crescente al diminuire del rapporto A/CH_4 .

I dati relativi ai profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore al variare del rapporto A/CH_4 sono riportati in figura 92. In tale figura sono riportati sia i profili di temperatura ottenuti in condizioni stazionarie (SS) che dinamiche.

L'acquisizione dei profili di temperatura in modalità discontinua è stata condotta a due istanti di tempo differenti: 1) 5s dopo l'inizio del semiciclo diretto; 3) 5s prima della fine del semiciclo diretto.

E' possibile osservare che le differenze tra i livelli termici ottenuti in regime dinamico e quelli ottenuti in regime stazionario aumentano all'aumentare del rapporto A/CH_4 . Inoltre all'aumentare del rapporto A/CH_4 , le temperature nella sezione inerte diventano estremamente elevate; ciò potrebbe comportare lo sviluppo delle reazioni in fase omogenee se il tempo di permanenza della corrente gassosa in tale zona risulta essere superiore al ritardo all'ignizione calcolato alla temperatura misurata in tale zona.

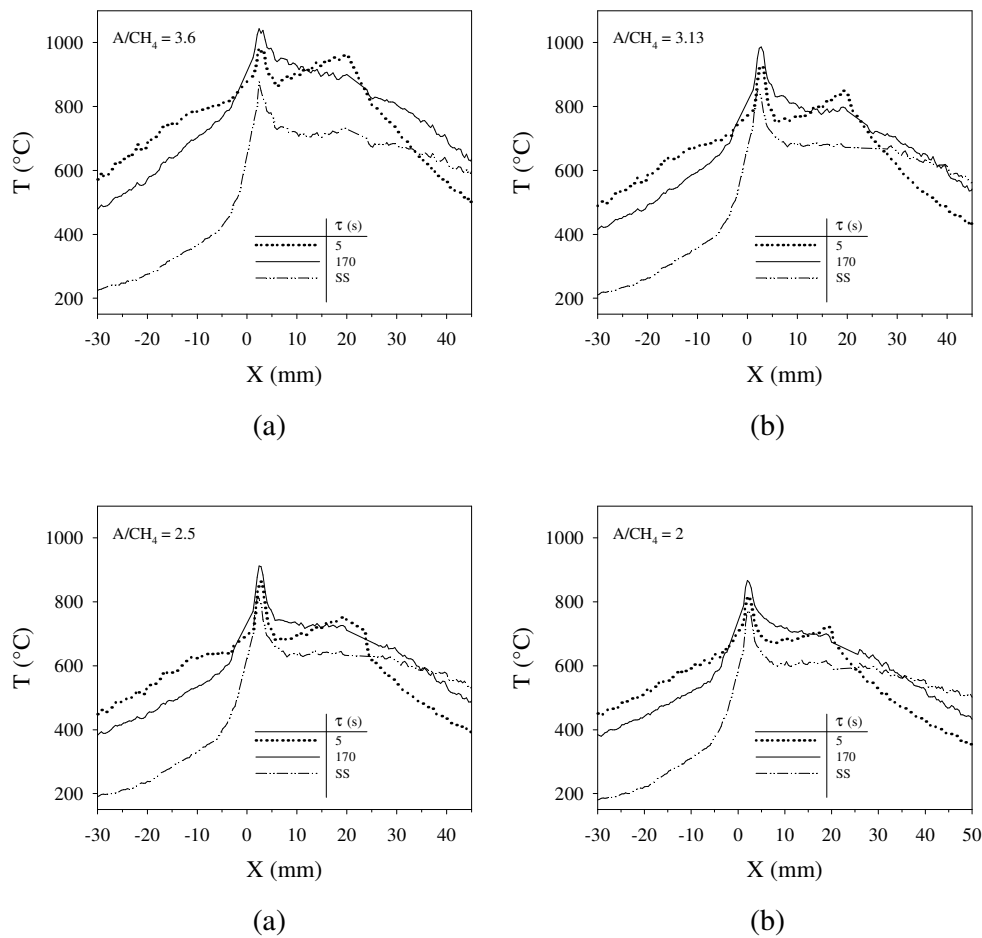


Figura 91: Profili di temperatura al variare del rapporto A/CH_4 sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $Q=4$ NI/min; $\tau=350s$

7.5 Prove al variare della lunghezza della zona inerte

Le figure 93 a e b riportano l'andamento del grado di conversione del metano e della resa a syngas in funzione della lunghezza della zona inerte sia nel caso in cui il reattore opera con una inversione del flusso dei reagenti e sia nel caso in cui tale inversione non risulta essere presente. Le figure 94 e 95 riportano i profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore per i diversi valori di lunghezze di zone inerti investigati, sia nel caso stazionario che in quello dinamico.

Mentre nel caso stazionario un incremento della lunghezza della zona inerte non comporta sostanziali modifiche sulle performance del reattore, nel caso in cui il reattore opera con una inversione del flusso dei reagenti invece, un effetto positivo è invece osservato. Tali risultati sono confermati dai profili di temperatura riportati in figura 94.

La modesta entità delle variazioni sulle performance del reattore operante in RFR con la lunghezza della zona inerte è legata alla alta capacità termica dei materiali inerti utilizzati e ai bassi valori delle portate investigate nel corso della campagna di prove sperimentali.

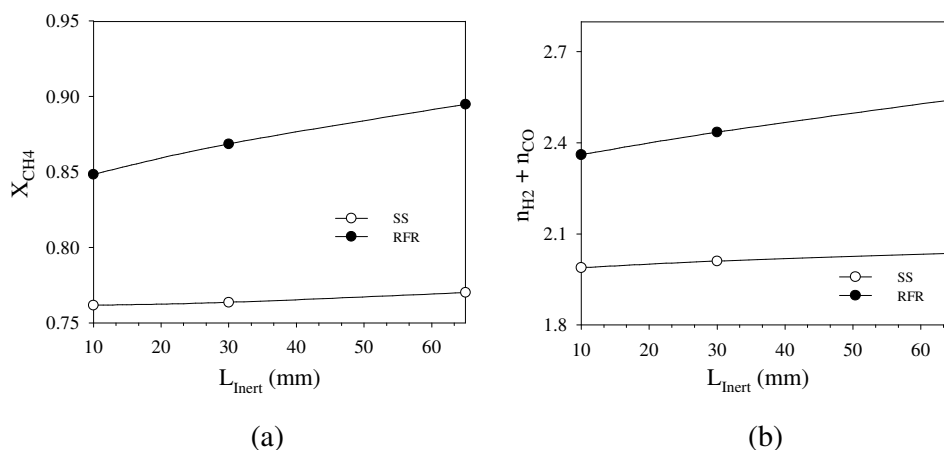


Figura 92: Grado di conversione del metano (a) e moli si syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della lunghezza della zona inerte sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $Q=4\text{Nl/min}$; $\tau=350\text{s}$; $A/\text{CH}_4=2.78$

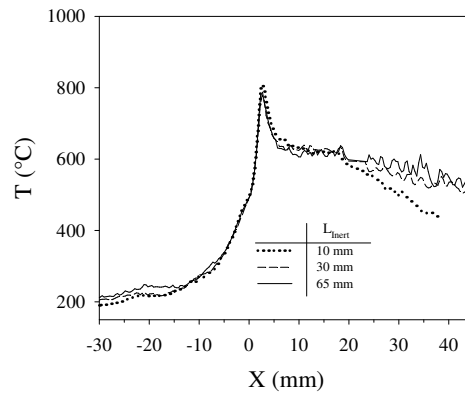


Figura 93: Profili di temperatura al variare della lunghezza della zona inerte all'inizio nel caso stazionario. Condizioni di reazione: $Q=4$ NI/min; $\tau=350$ s; $A/CH_4 = 2.78$

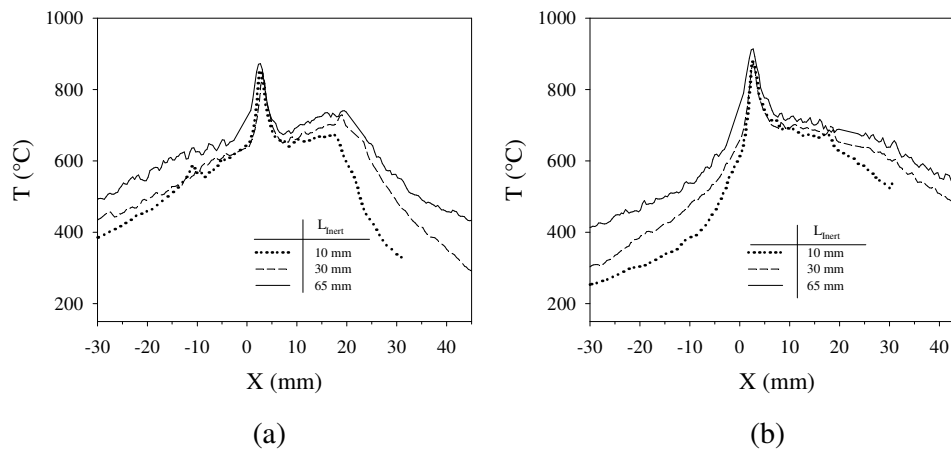


Figura 94: Profili di temperatura al variare della lunghezza della zona inerte all'inizio del semiciclo diretto (a) e alla fine del semiciclo diretto (b). Condizioni di reazione: $Q=4$ NI/min; $\tau=350$ s; $A/CH_4 = 2.78$

7.6 Effetto dell'aggiunta dell'acqua

9.6.1 Prove al variare del periodo di inversione dei reagenti

Le figura 96a e 96 b riportano il grado di conversione del metano (x_{CH_4}) e le moli di syngas prodotte per mole di metano alimentate ($n_{H_2} + n_{CO}$) in funzione di τ , per un

rapporto di $A/CH_4 = 2.78$ e $H_2O/CH_4 = 1.2$ (ATR). I risultati ottenuti in assenza di acqua (CPO), già mostrati nel corso di questo capitolo, sono anche riportati.

E' possibile osservare che l'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione comporta un incremento delle prestazioni del reattore per valori di τ maggiori di 50s; tale incremento diminuisce per valori di $t > 1200s$ fino a scomparire quando nessuna inversione del flusso dei reagenti è presente all'interno del reattore ($\tau = \infty$; caso stazionario). Infatti, quando i livelli termici all'interno del letto catalitico sono bassi, l'incremento delle reazioni di reforming dovuto all'aggiunta di un gas riformante risulta essere paragonabile alla diminuzione che tali reazioni mostrano a seguito della diminuzione di temperatura dovuto all'aggiunta dell'acqua. L'effetto dell'aggiunta dell'acqua risulta dunque essere positivo quando i livelli termici presenti all'interno del letto catalitico sono sufficientemente elevati.

L'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione non comporta variazioni nell'andamento che la conversione del metano e le moli di syngas mostrano in funzione di τ ; un massimo che si ottiene per valori di τ compresi tra 250s e 500s è ancora presente. Il guadagno che il reattore operante in regime dinamico, con un periodo di inversione pari a 350s, presenta rispetto a quello operante in condizioni stazionarie, quando l'acqua è presente tra i reagenti, è del 17% sulla conversione del metano e del 30% sulla produzione di syngas.

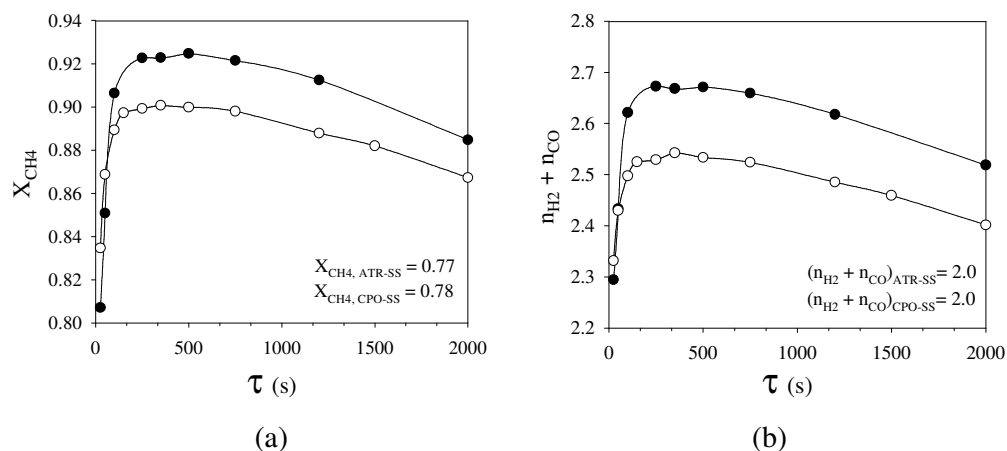


Figura 95: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del periodo di inversione τ . Condizioni di reazione ATR: $A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4 = 1.2$ $Q=4$ NI/min; Condizioni di reazione CPO: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NI/min;

Le figure 97e 98 riportano i profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore operante in regime dinamico, in funzione del periodo di inversione dei reagenti, misurati all'inizio e alla fine del semiperiodo diretto

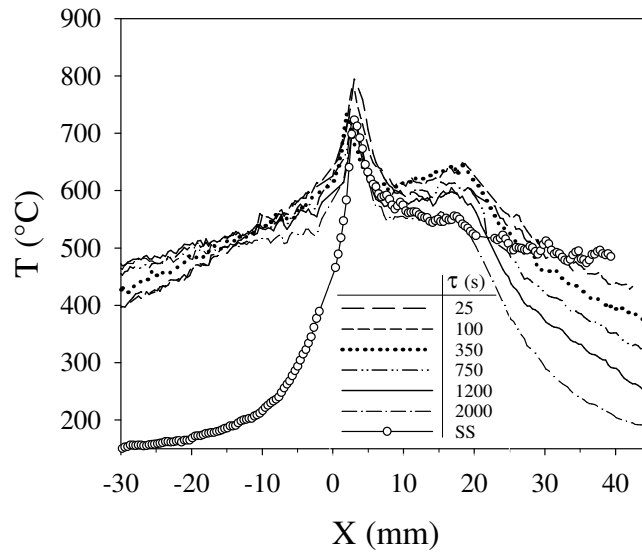


Figura 96: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione all'inizio del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$, $H_2O/CH_4=1.2$; $Q=4$ NI/min

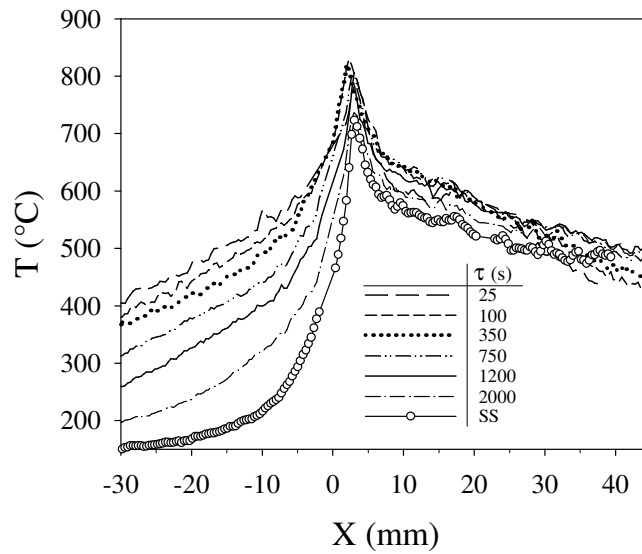


Figura 97: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione alla fine del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$, $H_2O/CH_4=1.2$; $Q=4$ NI/min

Il profilo di temperatura sviluppato all'interno del reattore operante in regime stazionario (SS) è anche riportato (cerchi aperti).

Così come accade nel caso della CPO condotta in regime dinamico, mentre i profili di temperatura misurati all'inizio (5s) del semiperiodo diretto presentano un continuo incremento nella sezione inerte 1 con il periodo di inversione τ , fino a $\tau = 500$ s; con incrementi marginali per valori di τ superiori; una continua diminuzione di temperatura con il periodo di inversione τ è invece osservata nella sezione inerte 1 misurata alla fine del semiperiodo diretto.

La figura 99 riporta un confronto, sia per la CPO che per l'ATR, tra il profilo di temperatura misurato in un reattore operante in regime dinamico alla fine del semiciclo diretto e quello ottenuto in un reattore operante in condizioni stazionarie. In entrambi i casi un incremento del profilo di temperatura è osservato l'inversione del flusso dei reagenti viene condotta. Dalla figura è possibile osservare che sebbene l'entità dell'incremento della temperatura di ingresso al letto catalitico che il preriscaldamento integrato comporta sulla CPO e l'ATR sia la stessa, l'effetto che tale incremento comporta sul picco di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico risulta essere differente; in particolare si osserva che l'aggiunta dell'acqua attenua l'incremento del picco di temperatura nei reattori con preriscaldamento integrato rendendo l'operazione possibile nell'ambito della produzione di idrogeno decentralizzata.

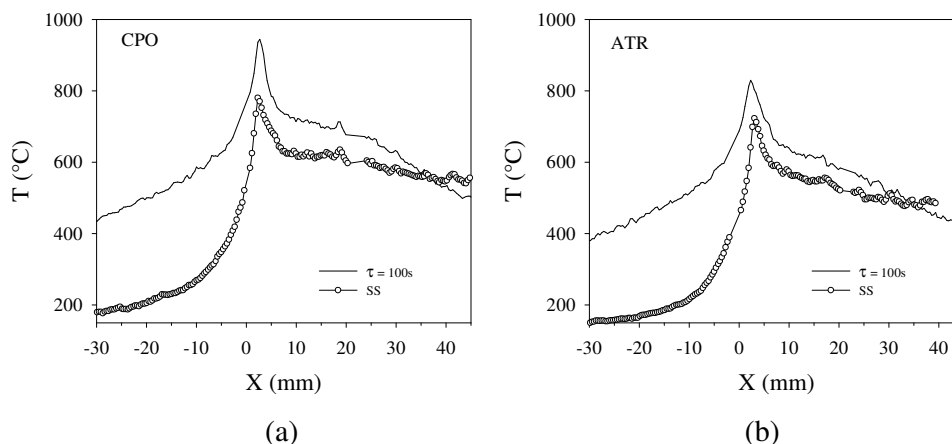


Figura 98: Confronto tra il profilo di temperatura in reattore operante in regime dinamico alla fine del semiciclo diretto e quello ottenuto in un reattore operante in condizioni stazionarie. (a) PO; Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4 NI/min; (b) ATR Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78, H₂O/CH₄=1.2; Q=4 NI/min

9.6.2 Prove al variare della portata complessiva di alimentazione

Le figure 100 – 101 riportano l'effetto della portata complessiva dei reagenti Q sul comportamento del reattore operante con inversione del flusso dei reagenti e quello operante in condizioni stazionarie, per una alimentazione costituita da metano, aria e acqua.

In particolare la figura 100a e 100b riporta rispettivamente la conversione del metano e la produzione di syngas in funzione della portata complessiva di reagenti mentre le figure 101 a-c riportano i profili di temperatura ottenuti sia in condizioni stazionarie (SS) che dinamiche (misurati all'inizio e alla fine del semiciclo diretto).

Così come accade nel caso della CPO, i guadagni derivanti dal preriscaldamento integrato all'interno della stessa unità di produzione di syngas aumentano all'aumentare della portata complessiva di reagenti. Tale risultato è in accordo con i profili di temperatura riportati nella figura 10 dove si osserva che le differenze nei profili di temperatura misurati all'interno del letto catalitico in un reattore operante in regime stazionario e dinamico crescono al crescere della portata di reagenti.

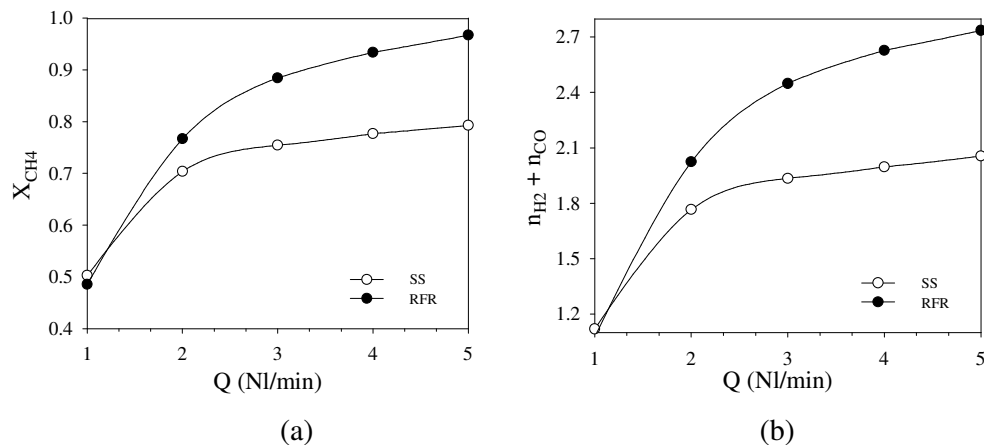


Figura 99: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4=1.2$ $\tau=350s$

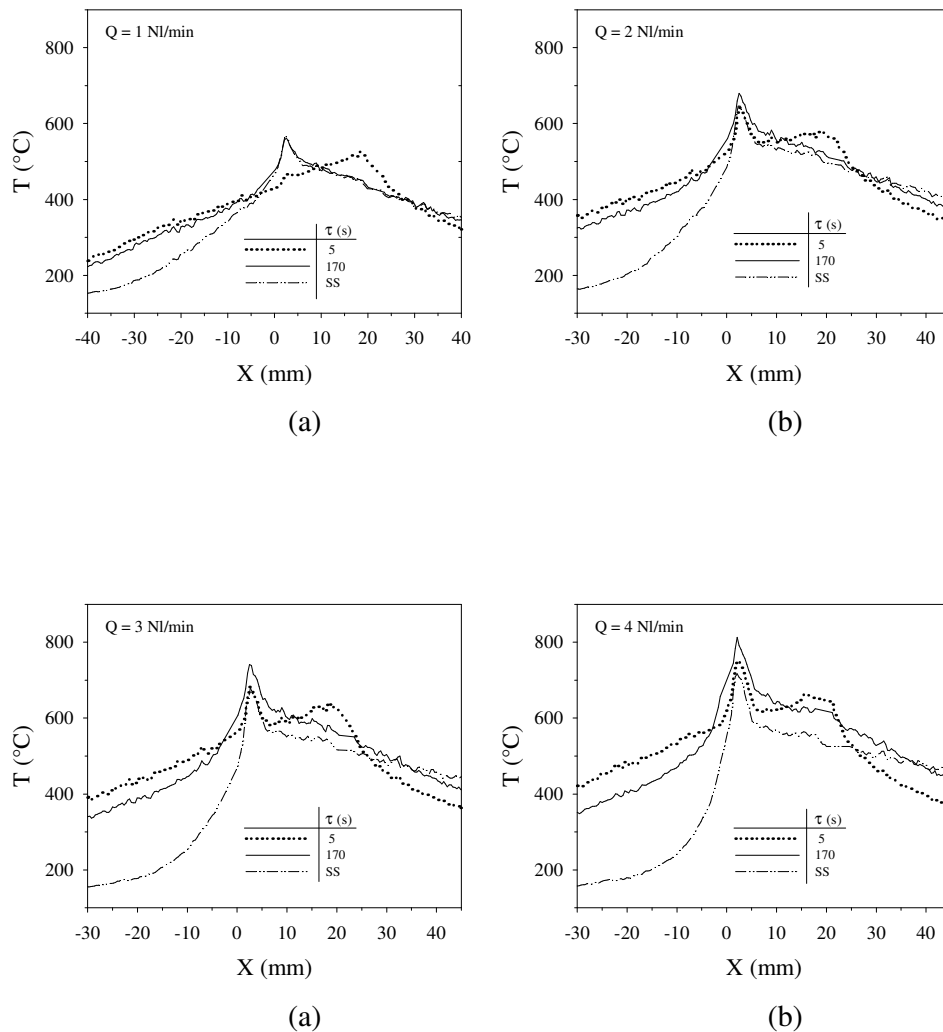


Figura 100: Profili di temperatura al variare della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4=1.2$; $\tau=350s$

La figura 102 riporta l'andamento della temperatura massima misurata nel reattore con inversione del flusso di reagenti, sia nel caso di CPO che nel caso di ATR.

I più bassi valori dei picchi di temperatura ottenuti nei reattori con preriscaldamento integrato alimentati da metano aria e acqua rendono tale processo fattibile nella produzione di idrogeno decentralizzata compatibilmente con la stabilità dei catalizzatori utilizzati.

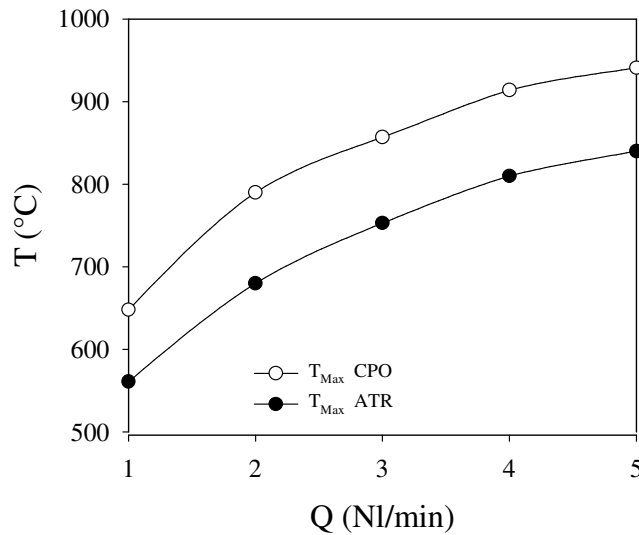


Figura 101: Confronto tra l'andamento della temperatura massima del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia in assenza (CPO) che in presenza di acqua (ATR)

9.6.3 Prove al variare del rapporto H₂O/CH₄

La figura 103-104 riportano l'effetto del rapporto H₂O/CH₄ sulle prestazioni del reattore operante con inversione del flusso dei reagenti e quello operante in condizioni stazionarie. In particolare la figura 103a e 103b riporta rispettivamente la conversione del metano e la produzione di syngas in funzione del rapporto H₂O/CH₄ mentre le figure 104 a-b riportano i profili di temperatura ottenuti sia in condizioni stazionarie (SS) che dinamiche (si riporta solo l'acquisizione ottenuta 5 secondi prima della fine del semiciclo diretto)

Si osserva che mentre un andamento non monotono è osservato nel caso stazionario sulle prestazioni del reattore in funzione del rapporto H₂O/CH₄, nel caso dinamico un andamento monotono crescente è invece ottenuto. Ciò è legato al fatto che l'effetto positivo dell'acqua sulle prestazioni del reattore è osservato solo quando i livelli termici che si raggiungono all'interno del letto catalitico risultano essere sufficientemente elevati. Il guadagno che l'operazione dinamica presenta rispetto al caso stazionario cresce al crescere del rapporto H₂O/CH₄.

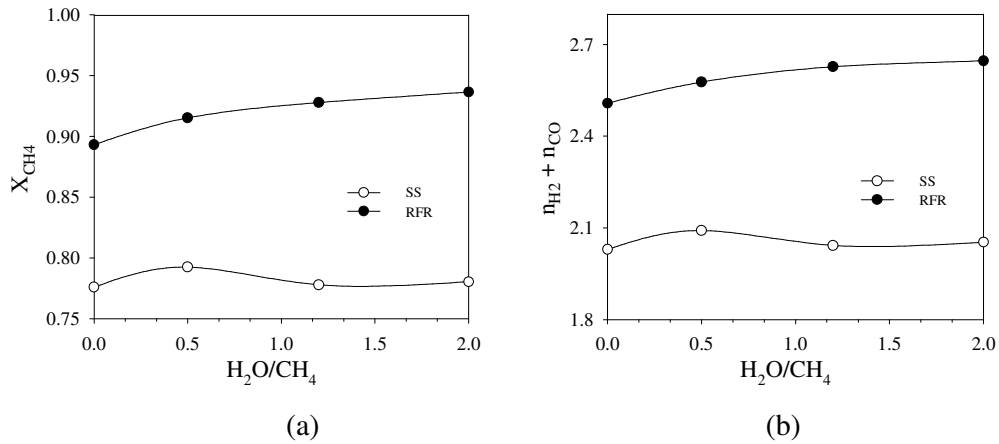


Figura 102: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del rapporto H₂O/CH₄ sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min τ =350s

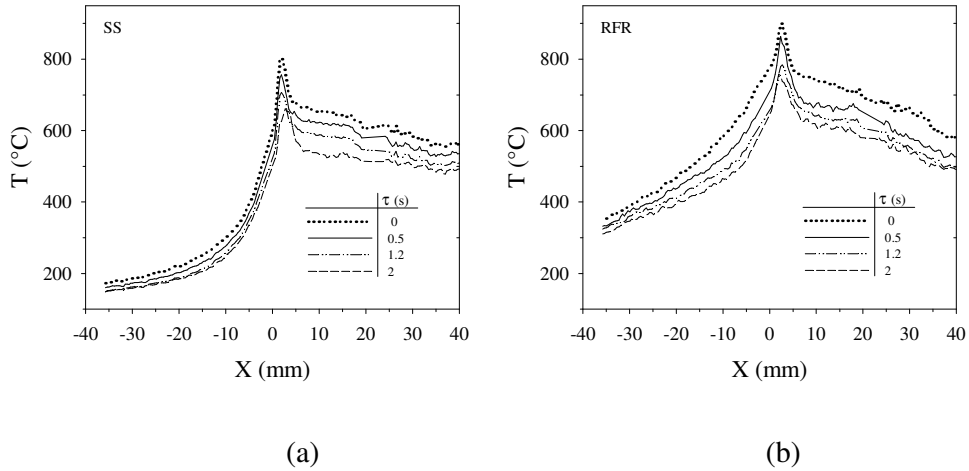


Figura 103: Profilo di temperatura all'interno del letto catalitico nel caso stazionario (a) dinamico (b) in funzione del rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min τ =350s

7.7 Confronto tra RFR e SS con preriscaldamento esterno

Per comprendere i reali vantaggi che un reverse flow reactor presenta rispetto al caso stazionario, sono state condotte prove al variare della temperatura del forno in condizioni stazionarie al fine di individuare il valore della temperatura di un preriscaldatore esterno che consentisse di ottenere le stesse performance di un reattore operante con inversione del flusso dei reagenti.

In particolare sono state condotte prove al variare della temperatura del forno, a fissata composizione e portata complessiva dei reagenti individuandone il valore in corrispondenza del quale la conversione del metano ottenuta fosse pari a quella raggiunta quando il reattore opera in condizioni dinamiche con un periodo di inversione pari a 350s (0.904).

La figura 105 riporta il grado di conversione del metano in funzione della temperatura nel forno, nel caso in cui l'alimentazione è costituita da metano e aria.

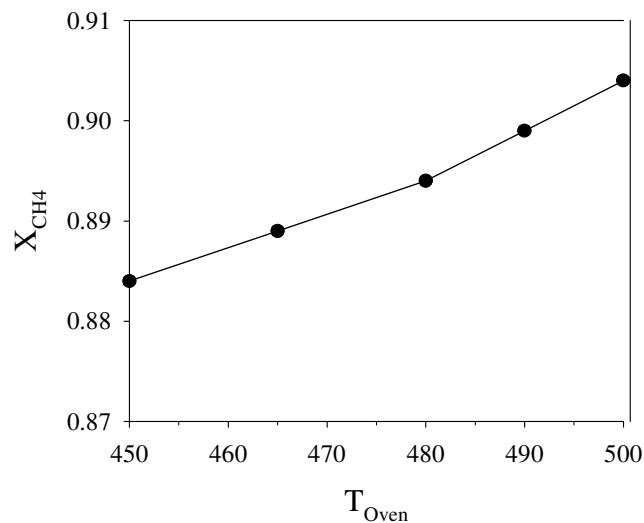


Figura 104: Grado di conversione del metano in funzione della temperatura del forno. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4\text{Nl/min}$

E' possibile osservare che quando il reattore (operante in condizioni stazionarie) è preceduto da un riscaldatore operante alla temperatura di 500°C, le prestazioni che esso presenta in termini di grado di conversioni del metano risultano essere le stesse di quelle ottenute in un reverse flow reactor operante con un periodo di inversione della direzione del flusso dei reagenti pari a 350s.

La figura 106 riporta un confronto tra il profilo di temperatura del reattore ottenuto quando esso opera in condizioni stazionarie e con un preriscaldatore esterno alla temperatura di 500°C e il profilo di temperatura ottenuto alla fine del semiciclo diretto in un reattore operante con inversione del flusso dei reagenti con periodo di inversione pari a 350s. L'uguaglianza del profilo di temperatura sviluppato all'interno del letto catalitico, nonché della temperatura di ingresso al letto catalitico mostra che il reverse flow reactor risulta essere equivalente al reattore operante in condizioni stazionarie preceduto da un riscaldatore che sia in grado di far raggiungere la stessa temperatura di ingresso al letto catalitico ottenuta nel reattore operante in regime dinamico.

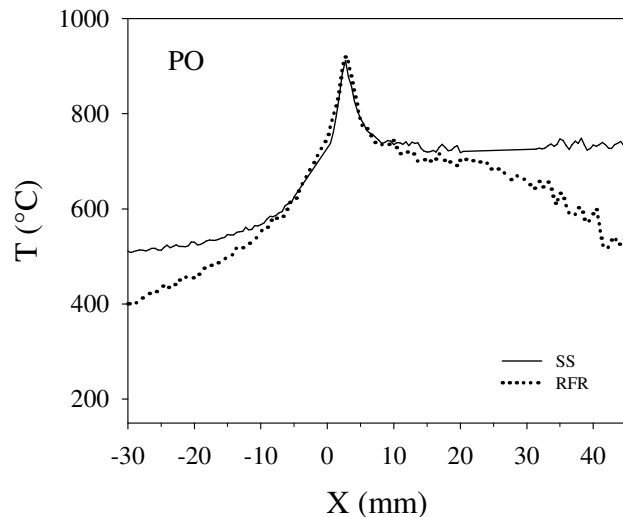


Figura 105: Profilo di temperatura all'interno del reattore per il caso stazionario con preriscaldatore esterno operante alla temperatura di 500°C e per il caso dinamico con $\tau=350$ s.(dopo 170s dall'inizio del semiciclo diretto) Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4NI/min

Risultati analoghi sono stati ottenuti nel caso in cui l'alimentazione è costituita da metano, aria e acqua.

In questo caso un preriscaldatore esterno operante alla temperatura di 450°C è necessario introdurre per far sì che il reattore operante in condizioni stazionarie risulti essere equivalente al reattore operante in reverse flow reactor con periodo di inversione del flusso dei reagenti pari a 350s.

La figura 107 riporta il confronto tra il profilo di temperatura del reattore operante in condizioni stazionarie e con un preriscaldatore esterno alla temperatura di 450°C e il profilo di temperatura ottenuto alla fine del semiciclo diretto in un reattore operante con inversione del flusso dei reagenti con periodo di inversione pari a 350s.

L'equivalenza prima mostrata è confermata dai dati riportata in questa figura.

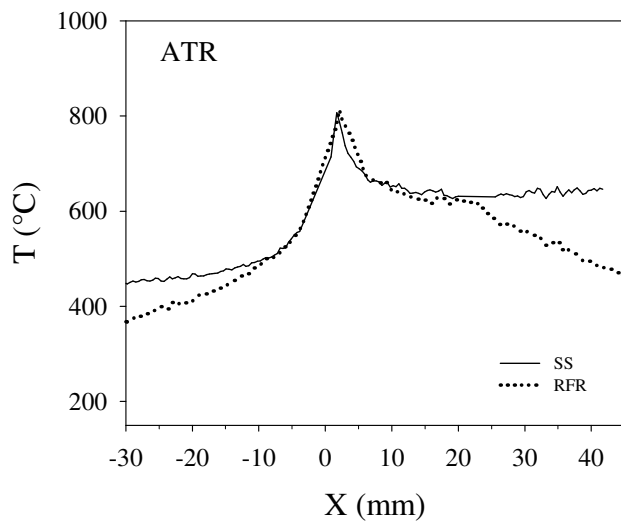


Figura 106: Profilo di temperatura all'interno del reattore per il caso stazionario con preriscaldatore esterno operante alla temperatura di 500°C e per il caso dinamico con $\tau=350s$.(dopo 170s dall'inizio del semiciclo diretto) Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $H_2O/CH_4=1.2$; $Q=4NI/min$

Conclusioni

L'attività di ricerca di questo dottorato è stata rivolta alla progettazione e alla realizzazione di una unità di produzione di syngas a partire da metano per la produzione di idrogeno decentralizzata.

Lo studio è stato condotto sui processi di produzione di idrogeno a partire da metano di natura autotermica, investigando sia configurazioni reattoristiche convenzionali che alternative, ove l'operazione di preriscaldamento dei reagenti, necessaria per la massimizzazione della resa a syngas, risulta essere integrata all'interno della stessa unità di produzione di syngas.

Gli step fondamentali di tale lavoro di dottorato e le principali conclusioni ottenute vengono di seguito presentate:

✓ Determinazione dello stato dell'arte dei diversi processi per la produzione di idrogeno a partire da metano

Una attenta analisi della letteratura è stata condotta sui diversi processi di produzione di idrogeno a partire da metano, al fine di individuare il processo da utilizzare per la produzione di idrogeno decentralizzata. Dallo studio si evince che i processi catalitici di natura autotermica risultano essere i più indicati per la produzione di idrogeno decentralizzata, grazie alle loro caratteristiche di compattezza e facilità di gestione. Uno studio delle problematiche relative alla diffusione di tali processi nell'ambito della produzione decentralizzata mostra che il principale limite di tale processo è legato alla formazione di hot spots all'interno del letto catalitico.

✓ Determinazione dello stato dell'arte delle possibili configurazioni reattoristiche alternative per la produzione di idrogeno a partire da metano

Uno studio delle diverse configurazioni reattoristiche alternative per l'integrazione del preriscaldamento dei reagenti all'interno della stessa unità di produzione di syngas è stato condotto. Dallo studio si evince che i reattori con inversione del flusso

dei reagenti risultano essere i più promettenti per la realizzazione di una unità di produzione di idrogeno decentralizzata con preriscaldamento integrato.

✓ Progettazione di un impianto da laboratorio per la realizzazione del reforming autotermico in condizioni stazionarie e dinamiche

E' stato progettato un impianto per la realizzazione dei processi di parziale ossidazione e di reforming del metano sia in condizioni stazionarie che dinamiche, attraverso l'inversione del flusso dei reagenti. La selezione e l'acquisto delle attrezzature e dei materiali necessari alla realizzazione dell'apparato sperimentale e delle apparecchiature di servizio è stato inoltre effettuato.

✓ Realizzazione di un impianto da laboratorio per la realizzazione del reforming autotermico in condizioni stazionarie e dinamiche

E' stato realizzato un impianto, su scala da laboratorio, per la produzione di idrogeno a partire da metano in un reattore autotermico, operante sia in condizioni stazionarie che dinamiche. La validazione del corretto funzionamento delle diverse apparecchiature di alimentazione dei reagenti, di analisi e di trattamento dei prodotti, nonché dei prototipi realizzati, è stata effettuata. Un confronto con i risultati disponibili in letteratura è stato effettuato per la validazione del corretto funzionamento dell'intero impianto. E' stato sviluppato, inoltre, un programma in ambiente labview per l'acquisizione di tutti i segnali analogici e digitali provenienti dall'impianto e per la temporizzazione e la sincronizzazione delle elettrovalvole utilizzate per la inversione periodica della direzione del flusso dei reagenti.

✓ Determinazione di un protocollo sperimentale

E' stato determinato un protocollo sperimentale per la realizzazione della campagna di prove sperimentali, condotte sia in condizioni dinamiche che stazionarie; la messa a punto di un protocollo per la misura dei profili di temperatura sviluppati all'interno del reattore attraverso l'utilizzo di una termocamera IR è stato inoltre realizzato.

✓ Campagna di prove sperimentali condotta su un reattore operante in condizioni stazionarie con unità di preriscaldamento esterno.

Le prove sono state condotte su due sistemi catalitici differenti: Ni/Al₂O₃ e Rh/Al₂O₃. L'effetto della composizione di alimentazione e della portata complessiva di

reagenti sulle prestazioni del reattore e sui profili di temperatura sviluppati all'interno del letto catalitico è stato investigato. Le principali conclusioni ottenute durante tale campagna di prove sono di seguito illustrate:

- L'effetto dell'aggiunta dell'acqua comporta un miglioramento delle prestazioni del reattore sia sul Ni che sul Rh
- L'effetto dell'aggiunta dell'acqua non favorisce la sovrapposizione tra la zona di combustione e la zona di reforming in entrambi i sistemi catalitici investigati. L'aggiunta dell'acqua ha un più forte effetto nella zona di reforming rispetto alla zona di ossidazione
- Le principali differenze nei profili di temperatura ottenuti sui catalizzatori al Rh e al Ni sono attribuibili alla diversa stratificazione che il Ni presenta in funzione della temperatura

✓ Campagna di prove sperimentali condotta su un reattore con unità di preriscaldamento integrato ottenute mediante un'inversione della direzione del flusso dei reagenti.

Le prove sono state condotte sul catalizzatore Rh/ Al₂O₃, con alimentazioni costituite da metano e aria. I parametri operativi investigati sono stati il periodo di inversione del flusso dei reagenti, la portata complessiva di alimentazione e la composizione dell'alimentazione. Le principali conclusioni ottenute sono di seguito sintetizzate:

- L'evoluzione della temperatura all'interno del letto catalitico presenta due differenti dinamiche: una prima dinamica dovuta alle veloci reazioni chimiche e una seconda dinamica dovuta alle lente variazioni di temperatura nella sezione inerte posizionata a monte del letto catalitico.
- Il preriscaldamento dei reagenti non comporta un abbassamento del gradiente di temperatura all'interno del letto catalitico.
- Un guadagno massimo dell'RFR rispetto all'SS è stato individuato, corrispondente al tempo necessario per la saturazione dei materiali inerti utilizzati.
- Il guadagno dell'RFR rispetto allo stazionario è funzione della portata complessiva dei reagenti.

- Le potenzialità dell'RFR sono superiori rispetto a quelle ottenute nel caso stazionario
- Gli stress termici che il preriscaldamento integrato comporta all'interno del letto catalitico quando la CPO viene condotta con una inversione del flusso dei reagenti crescono al crescere della portata. I valori di temperatura massima raggiunti nel range di portate di alimentazione investigato non supera i 950°C. Ulteriori investigazioni risultano essere necessarie per stabilire la fattibilità della CPO con preriscaldamento integrato per valori di portate superiori a quelle investigate sperimentalmente
- I guadagni che il RFR presenta rispetto al reattore operante in condizioni stazionarie decrescono al crescere del rapporto A/CH₄, mostrando che i reali vantaggi dell'internal heat recovery sono maggiormente evidenti quando le reazioni sono blandamente esotermiche
- Le prestazioni ottenute in un RFR sono uguali a quelle ottenute in un reattore operante in condizioni stazionarie con un preriscaldamento esterno, operante ad una temperatura tale da consentire il raggiungimento della stessa temperatura di ingresso al letto catalitico ottenuta nel reattore operante in regime dinamico

✓ Studio dell'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione in un RFR.

Uno studio sull'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione in un reattore con preriscaldamento integrato è stato condotto. Le principali conclusioni ottenute durante questo lavoro possono essere di seguito sintetizzate:

- L'effetto dell'aggiunta dell'acqua alla miscela di parziale ossidazione comporta un incremento delle prestazioni del reattore per valori di τ che consentono il raggiungimento di livelli termici all'interno del letto catalitico sufficientemente elevati

- L'entità dell'incremento del picco a seguito di uno stesso incremento della temperatura di ingresso al letto catalitico diminuisce quando l'acqua è presente all'interno dell'alimentazione
- L'aggiunta dell'acqua comporta un abbassamento del picco di temperatura che diminuiscono gli stress termici dei catalizzatori

In conclusione, la scelta di utilizzare un modulo per la produzione di syngas alimentato da metano, aria e acqua, che integri al suo interno l'operazione di preriscaldamento dei reagenti mediante una inversione periodica del flusso dei reagenti, è stata mostrata essere una soluzione fattibile per la produzione di idrogeno decentralizzata. Tale modulo consente di rispettare le specifiche di compattezza richieste dalla produzione di idrogeno su piccola scala, senza che ciò comporti il raggiungimento di picchi di temperatura all'interno del letto catalitico che compromettono la stabilità termica dei materiali utilizzati.

Bibliografia

- [1] Frank de Bruijn: “*The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications*”; Green Chem., 2005, 7, 132-150
- [1] Laosiripojana N., Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *App Cat. A Gen.* 2005: 290; 200-211.
- [2] A. Heinzl, B. Vogel, P. Hubner: “*Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems*”; Journal of Power Sources 105 (2002) 202-207
- [3] I. I. Bobrova, N. N. Bobrov, V. V. Chesnokov, and V. N. Parmon: “*Catalytic Steam Reforming of Methane: New Data on the Contribution of Homogeneous Radical Reactions in the Gas Phase: II. A Ruthenium Catalyst*”; Kinetics and Catalysis, Vol. 42, No. 6, 2001, pp. 805–812.
- [4] Vasant R. Choudhary, Subhabrata Banerjee, Amarjeet M. Rajput: “*Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst*”; Applied Catalysis A: General 234 (2002) 259–270 SR
- [5] Katsuki Kusakabe, Ken-Ichiro Sotowa: “*Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature*”; Fuel Processing Technology 86 (2004) 319–326 SR
- [6] D.L. Trimm: “*Catalysts for the control of coking during steam reforming*”; Catalysis Today 49 (1999) 3-10 sr
- [7] Yasuyuki Matsumura, Toshie Nakamori: “*Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature*”; Applied Catalysis A: General 258 (2004) 107–114
- [8] Troy A. Semelsberger, Lee F. Brown, Rodney L. Borup, Michael A. Inbody: “*Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds*”; International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 1047 – 1064
- [9] Y-S Seo; A. Shirley; S. T. Kolaczkowsky: “*Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*” Journal of Power sources, 108 (2002) 213-225
- [10] Bijan F. Hagh “*Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production*” International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1369 – 1377
- [11] Andrew E. Lutz; Robert W. Bradshaw, Leslie Bromberg, Alex Rabinovich: “*Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming*”; International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 809 – 816
- [12] Andrew E. Lutz, Robert W. Bradshaw, Jay O. Kellera, Dennis E. Witmer: “*Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming*”; International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 159 – 167
- [13] D.P.J. Barz, U.K. Tragner, V.M. Schmidt, M. Koschowitz: “*Thermodynamics of hydrogen generation from methane for domestic polymer electrolyte Fuel Cell Systems*” Fuel cell, 2003, 3

- [14] S.H. Chan., H.M. Wang : “ *Thermodynamic and kinetic modelling of an autothermal methanol reformer*”; Journal of Power Sources 126 (2004) 8–15.
- [15] S.H. Chan*, H.M. Wang: “*Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications*”; International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 441-449
- [16] A.E. Castro Luna , A.M. Becerra: “*Kinetic of methane steam reforming on Ni on Alumina titania catalyst*” Catalyst letters, 1997, Volume 61, N° 2, 369-374
- [17] Kaihu Hou, Ronald Hughes: “*The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al₂O₃ catalyst*”; Chemical Engineering Journal 82 (2001) 311–328
- [18] J. Xu, G.F. Froment: “*Methane Steam Reforming, Methanation and water Gas Shift: Intrinsic Kinetics*”; AIChE Journal, 35, 1989, N°1, 88-102
- [19] Wei and Enrique Iglesia: “*Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts*”; Journal of Catalysis 224 (2004) 370–383
- [20] R. Craciun, B. Shereck and R.J. Gorte:” *Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd*”; Catalysis Letters 51 (1998) 149–153
- [21] Yasuyuki Matsumura., Toshie Nakamori: “*Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature*”; Applied Catalysis A: General 258 (2004) 107–114
- [22] R. Craciun, B. Shereck and R.J. Gorte: “*Kinetic studies of methane steam reforming on ceria-supported Pd*”; Catalysis Letters 51 (1998) 149–153
- [24] Bizzi M., Saracco G., Schwiedernoch R., Deutschmann O. Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Fixed Bed with Detailed Chemistry. *AIChE J.* 2004; 50: 1289-1299.
- [25] Tavazzi I., Maestri M., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. Steady-State and Transient Analysis of a CH₄-Catalytic Partial Oxidation Reformer. *AIChE J.* 2006; 52: 3234-3244.
- [26] Schmidt L.D., Bharadwaj S.S. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel proces thecnology.* 1995; 42: 109-127.
- [27] L.Ma, D. Trimm: “*Alternative catalyst bed configurations for the autothermic conversion of methane to hydrogen*” Applied Catalyst A: General; 136 (1996) 265-273
- [28] L.V. Mattos , E.R. de Oliveira , P.D. Resende , F.B. Noronha , F.B. Passos: “*Partial oxidation of methane on Pt/Ce–ZrO₂ catalysts*”; Catalysis Today 77 (2002) 245–256
- [29] L.V. Mattos , E. Rodino , D.E. Resasco,, F.B. Passos , F.B. Noronha: “*Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts*”; Fuel Processing Technology 83 (2003) 147– 161
- [30] M.E.S. Hegarty*, A.M. O'Connor, J.R.H. Ross: “*Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals*”; Catalysis Today 42 (1998) 225-232
- [31] Satoshi Fukada., Nobuhiko Nakamura, Jungo Monden: “*Effects of temperature, oxygen-to-methane molar ratio and superficial gas velocity on partial oxidation of methane for hydrogen production*”; International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 619– 625
- [32] F.B. Noronha, A. Shamsi, C. Taylor, E.C. Fendley, S. Stagg-Williams, and D.E. Resasco: “*Catalytic performance of Pt-ZrO₂ and Pt-Ce-ZrO₂ catalysts on CO₂ reforming of CH₄ coupled with steam reforming or under high pressure*”; Catalysis Letters, 90, (2003), 1-2

- [33] Mariana M.V.M. Souza and Martin Schmal: "Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming over supported platinum catalysts"; *Catalysis Letters* 91, (2003), 1-2
- [34] M. Bizzi, L. Basini, G. Saracco, V. Specchia: "Short contact time catalytic partial oxidation of methane: analysis of transport phenomena effects"; *Chemical Engineering Journal* 90 (2002) 97-106
- [35] Wei Wanga, Susan M. Stagg-Williams, Fabio B. Noronha, Lisiane V. Mattos, Fabio B. Passos: "Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts"; *Catalysis Today* 98 (2004) 553-563
- [36] Joelmir A.C. Dias, José M. Assaf: "The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/Al₂O₃"; *Journal of Power Sources* 137 (2004) 264-268
- [37] A.M. De Grotee; G. F. Froment: "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to syngas"; *Applied Catalysis A: General* 138 (1996) 245-264
- [38] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari: "Partial oxidation of methane. Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution"; *Catalysis Today* 64 (2001) 21-30
- [39] Prettre M., Eichner C., Perrin M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Chem. Rev.* 1940; 27; 1.
- [40] Schmidt L.D., Hickman D.A. Steps in CH₄ Oxidation on Pt and Rh surfaces: High temperatures reactor simulations. *AIChE J.* 1993; 39: 7.
- [41] L.Ma, D. Trimm, C. Jiang: "The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I The Kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons" *Applied Catalysis A: General*; 138 (1996) 275-283
- [42] A. K. Avcm, D. L. Trimm, Z. Isen Onsan: "Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane"; *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 641-649
- [43] Jianjun Zhu, Jan G. van Ommen, and Leon Lefferts: "Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia"; *Journal of Catalysis* 225 (2004) 388-397
- [44] Paloma Hurtado, Salvador Ordóñez, Herminio Sastre, Fernando V. Diez: "Development of a kinetic model for the oxidation of methane over Pd/Al₂O₃ at dry and wet conditions"; *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 229-238
- [45] Y. H. Hu and E. Ruckenstein: "Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH₄"; *Journal of Catalysis* 158, 260-266 (1996)
- [46] Costas Elmasides and Xenophon E. Verykios: "Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Modified Ru/TiO₂ Catalyst"; *Journal of Catalysis* 203, 477-486 (2001)
- [47] Q.G. Yan, T.H. Wub, W.Z. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L. Wan, C.U. Pittman Jr.: "Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts"; *Journal of Catalysis* 226 (2004) 247-259
- [48] Wei Zheng Weng, Chun Rong Luo, Ju Jun Huang, Yuan Yan Liao and Hui Lin Wan: "Comparative study on the mechanisms of partial oxidation of methane to syngas over rhodium supported on SiO₂ and Al₂O₃"; *Topics in Catalysis* Vol. 22, Nos. 1/2, January 2003 (2003)

- [49] Wei ZhengWeng, Qian Gu Yan, Chun Rong Luo, Yuan Yan Liao and Hui Lin Wan: "The concentration of oxygen species over SiO₂-supported Rh and Ru catalysts and its relationship with the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas" *Catalysis Letters* Vol. 74, No. 1–2, 2001
- [50] Ya. Q.G., Wu T.H., Weng W.Z., Toghiani H., Toghiani R.K., Wan H.L., Pittman Jr. C.U. Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts. *J. Catalysis.* 2004: 226; 247-259.
- [51] G. Vesper, J. Frauhammer, U. Friedle: "Syngas formation by direct oxidation of methane Reaction mechanisms and new reactor concepts"; *Catalysis Today* 61 (2000) 55–64
- [52] Horn R., Williams K.A., Degenstein N.J., Bitsch-Larsen A., Dalle Nogare D., Tupy S.A., Schmidt L.D. Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium. *J. Catalysis.* 2007: 249; 380-393.
- [53] A.G. Steghuis*, J.G. van Ommen, J.A. Lercher: "On the reaction mechanism for methane partial oxidation over yttria/zirconia" *Catalysis Today* 46 (1998) 91-97
- [54] Jianjun Zhu, Jan G. van Ommen, and Leon Lefferts: "Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia" ; *Journal of Catalysis* 225 (2004) 388–397
- [55] J. Zhua, D. Zhanga,*, K.D. King: "Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses"; *Fuel* 80 (2001) 899-905
- [56] Bijan F. Hagh.: "Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing"; *Journal of Power Sources* 130 (2004) 85–94
- [57] C. R. H. de Smet , M. H. J. M. de Croon, R. J. Berger , G. B. Marin , J. C. Schouten : "Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells"; *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 4849–4861
- [58] Dias J.A.C., Assaf J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/Al₂O₃. *J. Power Sources.* 2004: 137; 264-268.
- [59] Dupont V., Ross A.B., Hanley I., Twigg M.CV. Unmixed steam reforming of methane and sunflower oil: A single-reactor process for H₂-rich gas. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2006: 32; 67-79.
- [60] Grigorios Kolios*, JoK rg Frauhammer, Gerhart Eigenberger: "A simplified procedure for the optimal design of autothermal reactors for endothermic high-temperature reactions" *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 351 }357
- [61] Tatsuya Takeguchi., Shin-Nosuke Furukawa, Masashi Inoue, Koichi Eguchi: "Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution"; *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 223–233
- [62] S. Ayabe , H. Omotoa, T. Utaka , R. Kikuchi , K. Sasaki , Y. Teraoka, K. Eguchi: "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts"; *Applied Catalysis A: General* 241 (2003) 261–269
- [63] Anca Faur Ghenciu: "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems"; *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 389–399
- [64] Katsuomi Takehira, Tetsuya Shishido, Peng Wang, Tokuhisa Kosaka, and Ken Takaki: "Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni catalysts prepared from Mg–Al hydrotalcite-like anionic clay" *Journal of Catalysis* 221 (2004) 43–54

- [65] V.R. Choudhary , B.S. Uphade, A.S. Mamman: “*Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous CO₂ and steam reforming reactions over Ni/AlPO₄*”; *Microporous and Mesoporous Materials* 23 (1998) 61–66
- [66] A. Ersoza, H. Olguna, S. Ozdoganb, C. Gungora, F. Akguna, M. Týrýs: “*Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing optino for PEM fuel cell*”; *Journal of Power Sources* 118 (2003) 384–392
- [67] Sheldon H.D. Lee, DanielV. Applegatea, Shabbir Ahmeda, Steven G. Calderoneb, Todd L. Harvey,: “*Hydrogen from natural gas: part I—autothermal reforming in an integrated fuel processor*”; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 829 – 842
- [68] Hoang D.L., Chan S.H., Ding O.L. Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulphide nickel catalyst on a gamma alumina support. *J. Power Sources*. 2006: 159; 1248-1257.
- [69] Hoang D.L., Chan S.H. experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007: 32; 548-556.
- [70] Tomishige K., Kanazawa S., Suzuki K., Asadullah M., Sato M., Ikushima K., Kunimori K. Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂ comparison between Ni and Pt catalysts. *App Cat. A Gen..* 2002: 233; 35-44.
- [71] Tomishige K., Nurunnabi M., Maruyama K., Kunimori K. Effect of oxygen addition to steam and dry reforming of methane on bed temperature profile over Pt and Ni catalysts. *App Cat. A Gen..* 2004: 85; 1103-1120.
- [72] D.L. Hoang, S.H. Chan: “*Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications*”; *Applied Catalysis A: General* 268 (2004) 207–216
- [73] P. Maarten Biesheuvel and Gert Jan Kramer: “*Two-Section Reactor Model for Autothermal Reforming of Methane to Synthesis Gas*”; *AIChE Journal* 2003 ; 49, 7
- [74] Mariana M.V.M. Souzaa,b, Martin Schmal: “*Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts*”; *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 19–24[36] Li B., Kado S.,
- [75] Li B., Maruyama K., Nurunnabi M., Kunimori K., Tomishige K. Temperature profile of alumina-supported noble metal catalyst in autothermal reforming of methane. *App Cat. A Gen..* 2004: 275; 157-172.
- [76] Mukainakano Y.,Nurunnabi M., Miyao T., Naito S., Kunimori K., Tomishige K. Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts. *App Cat. A Gen..* 2006: 304; 62-71.
- [77] Li B., Kado S., Mukainakano Y.,Miyazawa T., Miyao T., Naito S., Okumura K. Kunimori K., Tomishige K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane. *J. Catalysis..* 2007: 245; 144-155.
- [78] Mukainakano Y., Li B., Kado S., Miyazawa T., Okumura K., Miyao T., Naito S., Kunimori K., Tomishige K. Surface modification of Ni catalysts with trace Pt and Rh for oxidative steam reforming of methane. *App Cat. A Gen..* 2007: 318; 252-264.
- [79] Dissanayake D., Rosynek P., Kharas K.C.C., Lunsford J.H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and Hydrogen over a Ni/Al₂O₃. *J. Catalysis..* 1991: 132; 117-127.
- [80] Dias J.A.C., Assaf J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *J. Power Sources*. 2004: 130; 106-110.

- [81] Dias J.A.C., Assaf J.M. Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane. *J. Power Sources*. 2005: 139; 176-181.
- [82] James R. Lattner, Michael P. Harold.: "Comparison of conventional and membrane reactor fuel processors for hydrocarbon-based PEM fuel cell systems"; *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 393–417
- [83] Kim Aasberg-Petersen, Charlotte Stub Nielsen, Susanne Legsgaard Jorgensen: "Membrane reforming for hydrogen"; *Catalysis Today* 46 (1998) 193-201
- [84] Angelo Basile., Luca Paturzo, Fortunato Laganà: "The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies"; *Catalysis Today* 67 (2001) 65–75
- [85] Yu-Ming Lin , Shu-Ling Liu , Chen-Hsien Chuang, Yao-Tung Chu: "Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming: Experimental and modelling"; *Catalysis Today* 82 (2003) 127–139
- [86] J. Galuszkaa, R.N. Pandey, S. Ahmed: "Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor"; *Catalysis Today* 46 (1998) 83-89
- [87] B. Balasubramanian, A. Lopez Ortiz, S. Kaytakoglu, D.P. Harrison: "Hydrogen from methane in a single-step process"; *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3543-3552
- [88] K. Hou, M. Fowles, R. Hughes: "Potential catalyst deactivation due to hydrogen removal in a membrane reactor used for methane steam reforming"; *Chemical Engineering Science* 54 (1999) 3783-3791
- [89] K. Venkataraman, E. C. Wanat, and L. D. Schmidt: "Steam Reforming of Methane and Water-Gas Shift in Catalytic Wall Reactors"; *AIChE Journal*, 49, (2003), 5
- [90] Z.R. Ismagilov , V.V. Pushkarev , O.Yu. Podyacheva , N.A. Koryabkina , H. Veringa: "A catalytic heat-exchanging tubular reactor for combining of high temperature exothermic and endothermic reactions"; *Chemical Engineering Journal* 82 (2001) 355–360
- [91] Pierre Reuse a, Albert Renken a., Katja Haas-Santo b, Oliver Görke b, Klaus Schubert: "Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor"; *Chemical Engineering Journal* 101 (2004) 133–141
- [92] J.M. Bae., S. Ahmedb, R. Kumar, E. Doss: "Microchannel development for autothermal reforming of hydrocarbon fuels"; *Journal of Power Sources* 139 (2005) 91–95
- [93] Grigorios Kolios ., J'org Frauhammer, Gerhart Eigenberger: "Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions"; *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 1505 – 1510
- [94] 10. Friedle U, Vesper G. Counter-current heat-exchange reactor for high temperature partial oxidation reactions. *Chemical Engineering Science*. 54; (1999):1325–1332.
- [95] Dirk Neumanna, Mark Kirchhoffb, Gotz Vesper: "Towards an efficient process for small-scale, decentralized conversion of methane to synthesis gas: combined reactor engineering and catalyst synthesis"; *Catalysis Today* 98 (2004) 565–574
- [96] Dirk Neumann and Gotz Vesper: "Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Hineruigh-Temperature Reverse-Flow Reactor"; *AIChE Journal* 51, 2005, 1
- [97] Dirk Neumann; Vanessa Gepert; Gotz Vesper "Some Considerations on the Design and Operation of High-Temperature Catalytic Reverse-Flow Reactors" *Ind. Eng. Chem. Res.*(2004), 43, 4657-4667

- [98] Bernd Glockler, Grigorios Kolios, Gerhart Eigenberger: “ *Analysis of a novel reverse-flow reactor concept for autothermal methane steam reforming*”; Chemical Engineering Science 58 (2003) 593 – 601
- [99] Boreskov G, Matros Y. “*Unsteady-state performance of heterogeneous catalytic reactions*”. Catalysis Reviews—Science and Engineering.;25; (1983):551–578.
- [100] Eigenberger G, Nieken U. “*Catalytic combustion with periodic flow reversal*”. Chemical Engineering Science.43; (1988);2109 –2115.
- [101] Nieken U, Kolios G, Eigenberger G. “*Fixed-bed reactors with periodic flow reversal: Experimental results for catalytic combustion*”. Catalysis Today. 20; (1994):335–350.
- [102] Kolios G, Eigenberger G. “*Styrene synthesis in a reverse-flow reactor*”. Chemical Engineering Science. 54; (1999):2637–2646.
- [103] Neophydes S.G., and Froment G.G., “*A Bench Scale Study of Reversed Flow Methanol Synthesis*”, Ind. Eng. Chem. Res.,31,1583 (1992).
- [104] Van de Bussche K.M., Neophydes S.G., Zolotarskii I.A. and Froment G.F., “*Modelling and Simulation of the Reversed Flow Operation of Fixed Bed Reactor for Methanol Synthesis*”, Chem. Eng. Sc.,48,3335 (1993).
- [105] Krylova A.V., “*Specific features of ammonia synthesis reaction under non-stationary conditions*”, in Unsteady State Processes in Catalysis , Matros Y.S ed., VPS BV, Utrecht,(1990).
- [106] Gerasev A.P., Matros Yu. Sh., “*Nonstationary method for ammonia synthesis*”,Theoret. Foundation Chem. Engng., 25, 680 (1991).
- [107] Snyder J.D. and Subramanian S., “*Numerical Simulation of a Periodic Flow Reversal Reactor for Sulfur Dioxide Oxidation*”, Chem. Eng. Sci.,48,4051, (1993).
- [108] Xiao W.D.,Yuan W.K., ”*Modelling and Simulation for Adiabatic Fixed Bed Reactor with Flow Reversal*”, Chem. Eng. Sc.,21,3631 (1994).
- [109]. Blanks RF, Wittrig TS, Petersen DA. “*Bidirectional adiabatic synthesis gas generator*”. Chemical Engineering Science. 1990;45:2407–2413.
- [110] De Groote AM, Froment GF. “*Synthesis gas production from natural gas in a fixed bed reactor with reversed flow*”. Canadian Journal of Chemical Engineering. 74; (1996):735–741.
- [111] Gosiewski K, Bartmann U, Moszczynski M, Mleczko L. “*Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas*”. Chemical Engineering Science. 54; (1999):4589–4595.
- [112] Gosiewski K. “*Simulations of non-stationary reactors for the catalytic conversion of methane to synthesis gas*”. Chemical Engineering Science. 56; (2001):1501–1510
- [113] Heitnes K., Lindberg S., Rokstad O.A., Holmen A. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*. 1995; 24; 211-216

Indice delle Figure

Figura 1: <i>Reattore di Steam Reforming</i>	12
Figura 2: <i>Effetto della T sulla composizione dei prodotti e conversione all'equilibrio in un processo di SR. P = 1 bar; S/C = 1</i>	13
Figura 3: <i>Effetto del rapporto S/C sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di SR. P = 1 bar; (---) 600°C (— · — · —) 700°C (——) 800°C</i>	13
Figura 4: <i>Effetto del rapporto aria/metano sulle composizioni dei prodotti all'equilibrio in un reattore di PO. Temperatura di preriscaldamento dei reagenti: 200°C; P = 1 bar</i>	18
Figura 5: <i>Temperatura adiabatica, conversione del metano e resa in idrogeno nella PO in funzione del rapporto aria/metano. Temperatura di preriscaldamento dei reagenti: 200°C; P = 1 bar</i>	19
Figura 6: <i>Diagramma dell'energia potenziale sul platino e sul rodio</i>	22
Figura 7: <i>Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla T adiabatica e sulla conversione del metano nell'AR. T di preriscaldamento: 400°C; P = 1 bar</i>	25
Figura 8: <i>Effetto del rapporto aria/metano e steam/metano sulla formazione di C nell'AR. T di preriscaldamento: 400°C; P = 1 bar</i>	26
Figura 9: <i>Effetto del rapporto aria/metano steam/metano sulla frazione molare dell'H₂ e del CO nell'ATR. T di preriscaldamento: 400°C; P = 1 bar</i>	26
Figura 10: <i>Rappresentazione schematica del catalizzatore al Ni/Al₂O₃ durante reazione di ossidazione di metano a differenti temperature</i>	29
Figura 11: <i>Reattore a Membrana</i>	31
Figura 12: <i>Sistemi a : (a) un passaggio e 3 canali; (b) un passaggio e 5 canali; (c) 2 passaggi e 3 canali; (d) configurazione estesa del sistema a 2 passaggi e 3 canali</i> .	34
Figura 13: <i>Effetto della Temperatura di preriscaldamento dei reagenti sulla conversione del metano e selettività a syngas nella PO su un catalizzatore al platino. CH₄/O₂ = 1.6 e N₂/O₂ = 4</i>	36
Figura 14: <i>Schema del Reattore – Scambiatore con alimentazione separata F1 e F2 : (a) zona di premiscelazione; (b) mixer statici; (c) zona catalitica; (d) disco di rottura</i>	36
Figura 15: <i>Profili di Temperatura lungo l'asse del reattore</i>	37
Figura 16: <i>Confronto tra selettività a gas di sintesi e conversione del metano ottenute in un reattore a letto fisso (linee tratteggiate) e in un reattore scambiatore (simboli e linee piene)</i>	38

Figura 17: Reverse Flow Reactor	38
Figura 18: Andamento della selettività a idrogeno in funzione del rapporto CH_4/O_2 in condizioni stazionarie (SS) e dinamiche (RFR)	41
Figura 19: Profili di temperatura misurati nei reattori a letto fisso e nei reattori con inversione del flusso dei reagenti ($\tau=30s$; $CH_4/O_2 = 2$)	41
Figura 20: Apparato Sperimentale.....	46
Figura 21: Mass Flow Controller	47
Figura 22: Disegno tecnico dell'Evaporatore	48
Figura 23: Blocco ceramico.....	51
Figura 24: Forno programmabile apribile.....	52
Figura 25: Elettrovalvola.....	53
Figura 26: Disegno del Condensatore.....	55
Figura 27: Scheda di acquisizione	58
Figura 29: Andamento della temperatura della piastra e di quella di uscita dei gas. Tdi setpoint = 250 °C Portata di aria: 3 l/min.....	63
Figura 30: Andamento della temperatura del vapor d'acqua in funzione del tempo, in condizioni stazionarie.....	64
Figura 31: Apparato sperimentale per lo studio delle prestazioni della torcia catalitica	65
Figura 32: Andamento del grado di conversione al variare della portata gassosa in ingresso.....	66
Figura 33: Confronto tra i risultati sperimentali ottenuti in questo lavoro e quelli di Vesper.....	67
Figura 34: Interfaccia del programma Aspen Plus.....	70
Figura 35: Acquisizione Immagine IR.....	75
Figura 36: Immagine IR.....	76
Figura 37: Calibrazione effettuata sul catalizzatore al Ni e al Rh	76
Figura 38: Confronto IR-Guaina	80
Figura 39: Conversione del metano in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = 350°C.....	82
Figura 40: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = 350°C.	82
Figura 41: Conversione del CH_4 in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NI/min; Temperatura del forno: 350°C.....	84

Figura 42: Resa in idrogeno in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NL/min; Temperatura del forno = 350°C.	85
Figura 43: Moli di CO per mole di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Q : 4 NL/min; Temperatura del forno = 350°C.	85
Figura 44: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Q : 4 NL/min; Temperatura del forno = 350°C.	86
Figura 45: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Q : 4 NL/min; Temperatura del forno = 350°C.	87
Figura 46: Immagini IR.....	88
Figura 47: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.5$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.	89
Figura 48: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	90
Figura 49: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	90
Figura 50: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.6$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	91
Figura 51: T_{Max} (sinistra) e $T_{Max} - T_{Out}$ (destra) in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	92
Figura 52: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione del rapporto A/CH_4 parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	92
Figura 53: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto A/CH_4 . Condizioni di reazione: $H_2O /CH_4 = 0$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = 350°C.....	93
Figura 54: Confronto tra i dati sperimentali e quelli termodinamici.....	94
Figura 55: Profilo di temperatura del letto catalitico al variare della temperatura del forno. Condizioni di reazione: $H_2O /CH_4 = 0.25$; $A /CH_4 = 2.78$, $Q = 4$ NL/min.	96
Figura 56: Profilo di temperatura del letto catalitico al variare del rapporto H_2O /CH_4 . Condizioni di reazione: $A /CH_4 = 2.78$, $Q = 4$ NL/min.	96
Figura 57: Conversione del metano e moli di syngas per moli di metano in funzione del rapporto H_2O /CH_4 a $T_{Forno} = 350^\circ C$ e $T_{Max} = 780^\circ C$. Condizioni di reazione: $Q = 4$ NL/min, $A/CH_4 = 2.78$	97

Figura 58: Condizioni operative ottimali	98
Figura 59: Distribuzione di temperatura lungo il letto catalitico. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$, $Q = 4$ NL/min. Temperatura del forno = $350^\circ C$	99
Figura 60: Confronto tra i profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore ridotto e non ridotto. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$, $Q = 4$ NL/min; $T_{Oven} = 350^\circ C$	100
Figura 61: Profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore non ridotto, al variare del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.6$, $Q = 4$ NL/min; $T_{Oven} = 350^\circ C$	101
Figura 62: Profili di temperatura del letto catalitico ottenuti sul catalizzatore non ridotto, al variare del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$, $Q = 4$ NL/min; $T_{Oven} = 350^\circ C$	103
Figura 63: Conversione del metano in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 3.13$; Temperatura del forno = $350^\circ C$	104
Figura 64: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione della portata totale di reagenti. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $H_2O/CH_4 = 3.13$; Temperatura del forno = $350^\circ C$	105
Figura 65: Conversione del metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	106
Figura 66: Moli di idrogeno per moli di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: Portata totale dei reagenti: 4 NL/min; Temperatura del forno: $350^\circ C$	107
Figura 67: Moli di syngas per mole di metano in funzione del rapporto A/CH_4 , parametrico nel rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	107
Figura 68: Immagini IR	108
Figura 69: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.5$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	109
Figura 70: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	109
Figura 71: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.13$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	110
Figura 72: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 3.6$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$	110

Figura 73: T_{Max} (sinistra) e $T_{Max} - T_{Out}$ (destra) in funzione del rapporto H_2O/CH_4 . Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NL/min; Temperatura del forno = $350^\circ C$ 111

Figura 74: T_{Max} in funzione della portata di alimentazione Q sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$ 113

Figura 75: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione della portata di alimentazione Q sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$ 113

Figura 76: T_{Max} in funzione del rapporto A/CH_4 sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $Q = 4$ NL/min; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$ 115

Figura 77: $T_{Max} - T_{Out}$ in funzione del rapporto A/CH_4 sul Ni e sul Rh. Condizioni di reazione: $Q = 4$ NL/min; $H_2O/CH_4 = 1.2$; Temperatura del forno = $350^\circ C$ 115

Figura 78: Profili di temperatura all'interno del letto catalitico per diversi istanti di tempo. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NL/min; $\tau = 50$ s..... 118

Figura 79: Andamento nel tempo della temperatura in corrispondenza delle posizioni X1 e X2. Condizioni di reazione: $A/CH_4 = 2.78$; $Q = 4$ NL/min; $\tau = 50$ s..... 119

Figura 80: Immagini IR durante il semiciclo diretto; $t=0$ è la fine del ciclo inverso. Condizioni di reazione: $\tau = 1200$ s; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 120

Figura 81: Profili di temperatura durante il semiciclo diretto; $t=0$ è la fine del ciclo inverso. Condizioni di reazione: $\tau=1200$ s; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 121

Figura 82: Andamento della temperatura massima (a) e della temperatura di ingresso al letto catalitico (b) in funzione del tempo. Condizioni di reazione: $\tau=1200$ s; $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 122

Figura 83: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del periodo di inversione τ . Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 124

Figura 84: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione all'inizio del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 126

Figura 85: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione alla fine del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $Q=4$ NL/min..... 126

Figura 86: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $\tau=350$ s 127

Figura 87: Profili di temperatura al variare della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: $A/CH_4=2.78$; $\tau=350$ s..... 128

Figura 88: Confronto tra l'andamento della temperatura di ingresso (a) e la temperatura di uscita (b) del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia nel caso stazionario (SS) che dinamico (RFR)..... 129

Figura 89: Confronto tra l'andamento della temperatura massima del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia nel caso stazionario (SS) che dinamico (RFR) 131

Figura 90: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del rapporto A/CH₄ sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: Q=4NL/min; τ=350s 132

Figura 91: Profili di temperatura al variare del rapporto A/CH₄ sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: Q=4 NL/min; τ=350s 133

Figura 92: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della lunghezza della zona inerte sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: Q=4NL/min; τ=350s; A/CH₄ =2.78..... 134

Figura 93: Profili di temperatura al variare della lunghezza della zona inerte all'inizio nel caso stazionario. Condizioni di reazione: Q=4 NL/min; τ=350s; A/CH₄ =2.78..... 135

Figura 94: Profili di temperatura al variare della lunghezza della zona inerte all'inizio del semiciclo diretto (a) e alla fine del semiciclo diretto (b). Condizioni di reazione: Q=4 NL/min; τ=350s; A/CH₄ =2.78 135

Figura 95: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del periodo di inversione τ. Condizioni di reazione ATR: A/CH₄=2.78; H₂O/CH₄ =1.2 Q=4 NL/min; Condizioni di reazione CPO: A/CH₄=2.78; Q=4 NL/min; 136

Figura 96: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione all'inizio del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78, H₂O/CH₄=1.2; Q=4 NL/min 137

Figura 97: Profili di temperatura al variare del periodo di inversione alla fine del semiciclo diretto. Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78, H₂O/CH₄=1.2; Q=4 NL/min 137

Figura 98: Confronto tra il profilo di temperatura in reattore operante in regime dinamico alla fine del semiciclo diretto e quello ottenuto in un reattore operante in condizioni stazionarie. (a) PO; Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4 NL/min; (b) ATR Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78, H₂O/CH₄=1.2; Q=4 NL/min 138

Figura 99: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; H₂O/CH₄=1.2 τ=350s 139

Figura 100: Profili di temperatura al variare della portata complessiva dei reagenti Q sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; H₂O/CH₄=1.2; τ=350s 140

Figura 101: Confronto tra l'andamento della temperatura massima del letto catalitico in funzione della portata complessiva di reagenti sia in assenza (CPO) che in presenza di acqua (ATR) 141

Figura 102: Grado di conversione del metano (a) e moli di syngas per moli di metano alimentate (b) in funzione del rapporto H₂O/CH₄ sia nel caso stazionario (SS) che nel caso dinamico (RFR). Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min τ=350s 142

Figura 103: Profilo di temperatura all'interno del letto catalitico nel caso stazionario (a) dinamico (b) in funzione del rapporto H₂O/CH₄. Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min τ=350s..... 142

Figura 104: Grado di conversione del metano in funzione della temperatura del forno. Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min 143

Figura 105: Profilo di temperatura all'interno del reattore per il caso stazionario con preriscaldatore esterno operante alla temperatura di 500°C e per il caso dinamico con τ=350s.(dopo 170s dall'inizio del semiciclo diretto) Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; Q=4Nl/min 144

Figura 106: Profilo di temperatura all'interno del reattore per il caso stazionario con preriscaldatore esterno operante alla temperatura di 500°C e per il caso dinamico con τ=350s.(dopo 170s dall'inizio del semiciclo diretto) Condizioni di reazione: A/CH₄=2.78; H₂O/CH₄=1.2; Q=4Nl/min..... 145

Indice delle tabelle

Tabella 1: Confronto tra cinque tipi di fuel cell..... 6

Tabella 2: Reazioni e costanti di equilibrio nello Steam Reforming..... 15

Tabella 3: Parametri cinetici 16

Tabella 4: Fattori di efficienza 16

Tabella 5: Step elementari nella diretta ossidazione del Metano a syngas 20

Tabella 6: (a) Proprietà del catalizzatore al Ni; (b) Proprietà del catalizzatore al Rh 59

Tabella 7: Risultati delle prove sperimentali al variare del rapporto di diluizione.. 66

Tabella 8: Range di parametri investigati per il confronto 71

Tabella 9: Confronto con i dati di letteratura..... 71