

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E
DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei
Processi Industriali**

**MODELLO 2D DI UN REATTORE PER
STEAM REFORMING IN PRESSIONE**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Dott. Nicola Michelin

Laureando: MATTIA ZAMPIERI

ANNO ACCADEMICO 2014 – 2015

RIASSUNTO

In questa tesi viene presentato un modello 2D realizzato con codice CFD commerciale per la simulazione di un reattore per steam reforming in pressione, utilizzato nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale.

Il modello comprende la descrizione fluidodinamica, il trasferimento del calore e il trasporto di specie chimica con reazione; proprietà termodinamiche e di trasporto della miscela reagente sono ottenute attraverso Cantera e interpolando i risultati in modo da avere espressioni facilmente utilizzabili nel modello. Viene adottato un modello cinetico di letteratura, integrandolo con altre reazioni per poterlo confrontare in modo più adeguato con le prove sperimentali. I parametri cinetici delle reazioni aggiuntive sono stimati dal fitting dei dati sperimentali attraverso un modello 1D semplificato.

I risultati dei modelli sono confrontati con dati sperimentali disponibili, ottenuti con il reattore reale al variare della composizione in ingresso e della portata; i dati sperimentali sono però eccessivamente prossimi all'equilibrio, per cui l'utilizzo di un modello cinetico complesso è relativamente utile. La corrispondenza è comunque buona. Con questo strumento a disposizione, è quindi possibile avere una stima realistica dell'effetto di variazioni delle condizioni operative e/o della geometria sul reattore in questione; dall'altro lato rappresenta anche un buon punto di partenza per un'eventuale scale-up.

INDICE

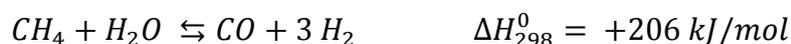
INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Modellazione di <i>steam reforming</i>: stato dell'arte.....	3
1.1 Meccanismo cinetico.....	3
1.2 Modellazione del reattore.....	19
CAPITOLO 2 – Dati sperimentali.....	25
2.1 Dati pubblicati.....	25
2.2 Consistenza termodinamica.....	43
CAPITOLO 3 – Sviluppo di un modello 2D per reattori a letto fisso.....	49
3.1 Reattore 1.....	25
3.1.1 Soluzione del modello	55
3.1.2 Conclusioni	61
3.1.3 Nota sul bilancio di quantità di moto	61
3.1.4 Nota sulla permeabilità della matrice	65
3.2 Reattore 2.....	67
3.2.1 Soluzione del modello	74
3.2.2 Conclusioni	77
CAPITOLO 4 – Reattore per <i>steam reforming</i> in pressione.....	79
4.1 Reattore reale e dati sperimentali.....	79
4.2 Premessa.....	80
4.3 Il modello.....	80
4.3.1 Proprietà dei fluidi	82
4.3.2 Proprietà dei solidi	85
4.3.3 Condizioni al contorno	86
4.3.4 Modello cinetico	86
4.3.5 Mesh e solutore	92
4.4 Soluzione del modello e risultati.....	93
4.4.1 Calcolo dell'equilibrio	98
4.4.2 Confronto con dati sperimentali, S/C variabile	99
4.4.3 Confronto con dati sperimentali, W/F variabile	103
CAPITOLO 5 – Conclusioni.....	109
Appendici.....	111

Bibliografia.....	121
--------------------------	------------

INTRODUZIONE

Lo *Steam Reforming* (in seguito indicato con SR) su Ni/Al₂O₃ è il principale processo utilizzato per la produzione di *syngas*, una miscela di CO e H₂ in rapporto variabile. È un'operazione condotta in larga scala, solitamente in reattori tubolari contenenti il catalizzatore sistemati all'interno di una fornace alimentata a gas. Nei tubi si raggiungono temperature che vanno dai 675 K ai 1000 K e pressioni dell'ordine dei 30 bar (Xu, Froment, 1989).

La reazione di SR di metano propriamente detta è la seguente:



Accanto a questa, possono essere considerate anche altre reazioni, come ad esempio la *water-gas-shift*, e il loro numero aumenta tanto più è complessa la miscela di reazione; basti pensare che industrialmente, difficilmente si lavora alimentando metano puro ma piuttosto con gas naturale o comunque con una miscela contenente anche idrocarburi superiori.

L'elevata pressione a cui la reazione è condotta è quindi sfavorevole dal punto di vista termodinamico (il numero di moli aumenta), abbassando la conversione del metano; i vantaggi riguardano invece la riduzione delle dimensioni del reformer e il risparmio nei costi di compressione del *syngas* poichè, nei successivi processi in cui è utilizzato, sono molto spesso richieste alte pressioni. Le principali applicazioni del *syngas* sono riportate in Tabella 1 (Moulijn).

Tabella 1. Applicazioni del *syngas*

Miscela	Applicazione
H ₂	Raffineria (hydrotreating, hydrocracking)
3 H ₂ : 1 N ₂	Ammoniaca
2 H ₂ : 1 CO	Fischer-Tropsch, Metanolo
1 H ₂ : 1 CO	Aldeidi (idroformilazione)
CO	Acidi (formico, acetico)

Lo scopo della tesi è l'impostazione di un modello con software CFD di un reattore utilizzato in esperimenti di steam reforming in pressione nei laboratori del DII, con lo scopo di ottenere uno strumento per la descrizione/studio del reattore stesso ed eventualmente una successiva ottimizzazione. Un altro aspetto di interesse riguarda la volontà di ottenere una migliore

comprensione dei fenomeni termici che avvengono all'interno del reattore, per capire se la forte endotermia che caratterizza la reazione di steam reforming sia efficacemente contrastata dal calore fornito o se al contrario si sviluppino nel reattore gradienti di temperatura importanti, che possono provocare problemi e malfunzionamenti (tipicamente la formazione di coke) o cali di prestazione più o meno sensibili. I risultati del modello saranno poi confrontati con dati sperimentali, per capire quanto le previsioni del modello si avvicinino alla realtà.

Questa tesi è strutturata in quattro capitoli.

Nel primo si riporta una panoramica dei modelli cinetici presenti in letteratura, quindi delle alternative possibili che possono essere adottate per la descrizione dei processi reattivi, seguiti da alcuni commenti.

Nel secondo capitolo continua la panoramica di ciò che è presente in letteratura, questa volta riguardante i dati sperimentali pubblicati, seguiti da un confronto con l'equilibrio alle stesse condizioni di temperatura e pressione.

Nel terzo capitolo vengono presentati gli step con cui si è giunti a definire il modello per reattori a letto fisso utilizzando il software CFD, analizzando casi semplificati ma utili per avere un riferimento da cui partire.

Nel quarto capitolo viene presentato il modello del reattore per steam reforming, presentando eventuali approssimazioni o integrazioni e giustificando le assunzioni fatte. Vengono inoltre fornite anche alcune indicazioni su metodi numerici e tecniche per raggiungere la convergenza quando si lavora con modelli relativamente complessi. Si passa poi alla presentazione dei risultati ottenuti dal confronto con i dati sperimentali, fornendo spiegazioni di eventuali discrepanze.

Capitolo 1

Modellazione di *Steam Reforming*: stato dell'arte

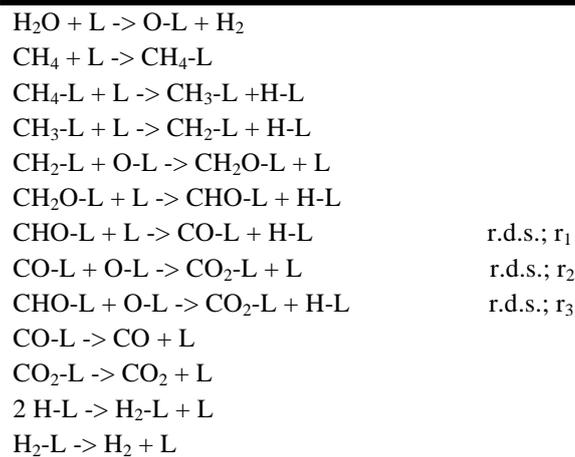
In questo capitolo vengono presentati i principali modelli utilizzati per la simulazione numerica dello SR; la prima parte riguarda la descrizione cinetica del meccanismo di reazione mentre la seconda riguarda la modellazione del reattore.

1.1 Meccanismo cinetico

In letteratura sono presenti molti lavori riguardanti la descrizione cinetica del meccanismo di reazione dello SR, con grave diverso dettaglio. In apparenza, tutti sono riconducibili a 2 studi fondamentali: quello di Xu, Froment (1989, a) e quello di Deutschmann *et al.* (2001).

Il meccanismo proposto da Xu, Froment è riportato in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Meccanismo di reazione dello SR di Xu, Froment



La notazione “-L” indica specie adsorbite.

Vengono derivate le velocità di reazione per gli step limitanti (r.d.s. in Tabella1) esprimendole in funzione delle sole pressioni parziali delle specie in fase gas (quelle adsorbite

vengono eliminate con l'utilizzo dell'isoterma di Langmuir) e di un bilancio sui siti superficiali. Le espressioni che si ottengono sono le seguenti per i tre step controllanti identificati nella tabella:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad (1.1)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{(DEN)^2} \quad (1.2)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2} \quad (1.3)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (1.4)$$

dove

$k_{1,2,3}$ = costanti cinetiche [$\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0.5} / (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ per 1 e 3; $\text{kmol} / (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ per 2]

$K_{1,2,3}$ = costanti di equilibrio [bar^2 per 1 e 3; adimensionale per 2]

K_{CO, H_2, CH_4, H_2O} = costanti di adsorbimento [adimensionale per H_2O ; bar^{-1} per le altre specie]

Le costanti cinetiche e di adsorbimento hanno la forma di Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.5)$$

$$K_j = A_j e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}} \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (1.6)$$

Gli esperimenti su cui è stata calibrata la cinetica sono stati condotti in un reattore tubolare: dettagli costruttivi, condizioni operative e risultati sono riportati nel capitolo 2.

I valori dei parametri, ottenuti dal fitting dei dati sperimentali, sono riportati in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 Parametri per le cinetiche di reazione/adsorbimento del meccanismo di Xu, Froment

A_1	A_2	A_3	A_{CO}	A_{H_2}	A_{CH_4}	A_{H_2O}
$4,225 \cdot 10^{15}$	$1,955 \cdot 10^6$	$1,020 \cdot 10^{15}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-9}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^5$
E_1	E_2	E_3	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_4}	ΔH_{H_2O}
240,1	67,13	243,9	(kJ/mol) -70,65	-82,90	-38,28	88,68

Tenendo poi conto dei bilanci materiali, risultano le seguenti velocità di produzione/consumo delle specie, di cui solo due sono indipendenti:

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (1.7)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (1.8)$$

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_3 \quad (1.9)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (1.10)$$

Successivamente, Aparicio (1997), conduce esperimenti di *steam reforming* con composti deuterati (CD_4 e D_2) in un reattore a ricircolazione, costituito da un tubo a “U” in acciaio inox, del diametro interno di 2,5 mm e contenente 200 mg di catalizzatore, Ni/MgO- Al_2O_4 , in particelle del diametro di 0.3 – 0.8 mm per una lunghezza complessiva del letto catalitico di 18 mm. Assumendo che gli isotopi si comportino come le specie stabili, propone un meccanismo a 13 reazioni elementari reversibili, riportato in Tabella 1.3.

Tabella 1.3 Meccanismo dello SR di Aparicio(1997)

		A_+	A_-	b_+	b_-	E_{a+} kJ/mol	E_{a-} kJ/mol
$CH_4 + 2* = *CH_3 + *H$	slow	$1.55 \cdot 10^7$	$2.50 \cdot 10^{10}$	0	0	53.9	95.9
$*CH_3 + * = *CH_2 + *H$	slow	$1.00 \cdot 10^{13}$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	115.4	75.4
$*CH_2 + * = *CH + *H$	slow	$1.00 \cdot 10^{13}$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	102.9	84.7
$*CH + * = *C + *H$		$1.00 \cdot 10^{13}$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	0	64.4
$H_2O + * = *H_2O$		$1.78 \cdot 10^6$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	0	64.4
$*H_2O + * = *OH + *H$		$4.15 \cdot 10^7$	$3.08 \cdot 10^{11}$	0	0	0	32.2
$*C + *OH = **CHO$	slow	$1.00 \cdot 10^{13}$	$2.12 \cdot 10^{19}$	0	-3.033	65.5	90.3
$CO_2 + 2* = **CO_2$		in equilibrio					
$**CO_2 + *H = **COOH + *$		in equilibrio					
$**COOH + H + 2* = **CHO + *OH + 2*$	slow	$34400^{(†)}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	-0.968	0	-50	0
$**CHO + 3* = **CO + *H + 2*$	slow	$5.14 \cdot 10^{19}$	$1.00 \cdot 10^7$	0	0	0	23.0
$**CO = CO + 2*$		$5.00 \cdot 10^{12}$	$1.00 \cdot 10^8$	0	0	115.0	0
$2*H = H_2 + 2*$		$1.00 \cdot 10^{13}$	$3.00 \cdot 10^8$	0	0	95.0	0

(†) Valori relativi al prodotto delle costanti di equilibrio delle due reazioni precedenti e della costante cinetica diretta della reazione in questione.

Le costanti cinetiche hanno la forma:

$$k = A T^b e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1.11)$$

Le dimensioni del fattore A sono [molecole bar⁻¹ sito⁻¹ s⁻¹] per le reazioni 1+, 5+, 10+, 12- e 13- ; [molecole sito⁻¹ s⁻¹] per le altre. La notazione “ * ” indica i siti di Ni.

I valori dei fattori pre-esponenziali e delle energie di attivazione sono ricavati in parte da dati sperimentali propri, in parte dai dati di altri autori (Xu, Froment (1989, a)), altri ancora dalla teoria dello stato di transizione. Il modello prevede diversi step lenti (Tabella 1.3), ossia quelli che coinvolgono l’adsorbimento e la dissociazione del metano e quelli in cui si ha formazione di legami C – O; a seconda delle condizioni lo step limitante può essere uno solo o una combinazione di questi. Il modello così ottenuto viene poi confrontato con i dati sperimentali di Xu, Froment (1989, a) ma lo stesso autore ammette che la corrispondenza non è molto buona (Figura 1.1).

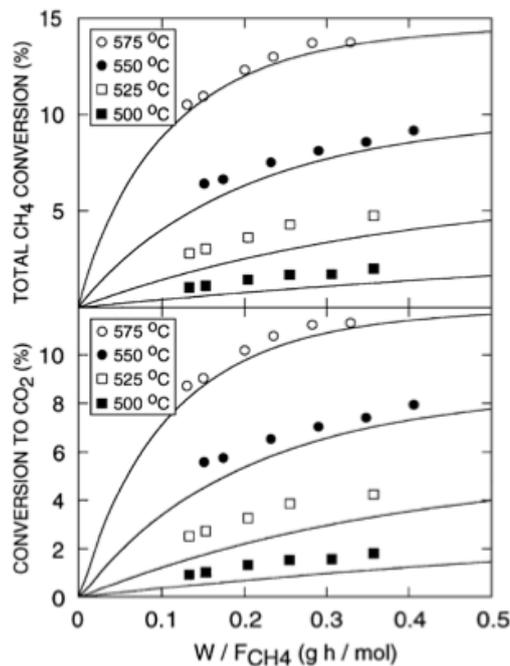
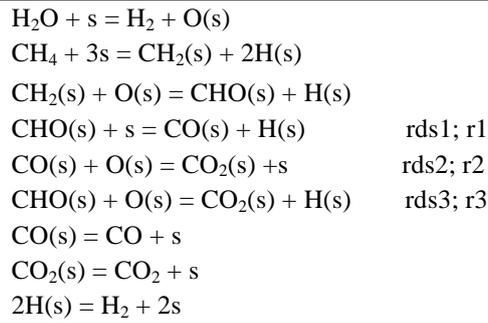


Figura 1.1 Confronto tra il modello sviluppato da Aparicio(1997)(linee continue) e i dati sperimentali di Xu, Froment(1989, a)(simboli). Da Aparicio(1997)

Hou e Hughes (2001), conducono esperimenti di SR e WGS inversa in un reattore integrale: dettagli costruttivi, condizioni operative e risultati sono riportati nel capitolo 2.

Il meccanismo proposto, molto simile a quello di Xu e Froment (1989, a), è riportato in Tabella 1.4.

Tabella 1.4 Meccanismo dello SR di Hou, Hughes (2001)



Il simbolo “s” indica i siti di Ni. Gli steps limitanti sono gli stessi di Xu, Froment (1989, a) e anche le espressioni delle velocità di reazione ottenute sono molto simili:

$$r_1 = \frac{k_1(P_{CH_4} P_{H_2O}^{0.5} / P_{H_2}^{1.25})(1 - (P_{CO} P_{H_2}^3 / K_{p1} P_{CH_4} P_{H_2O}))}{(den)^2} \quad (1.12)$$

$$r_2 = \frac{k_2(P_{CO} P_{H_2O}^{0.5} / P_{H_2}^{0.5})(1 - (P_{CO_2} P_{H_2} / K_{p2} P_{CO} P_{H_2O}))}{(den)^2} \quad (1.13)$$

$$r_3 = \frac{k_3(P_{CH_4} P_{H_2O} / P_{H_2}^{1.75})(1 - (P_{CO_2} P_{H_2}^4 / K_{p3} P_{CH_4} P_{H_2O}^2))}{(den)^2} \quad (1.14)$$

$$den = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_H P_H^{0.5} + K_{H_2O} (P_{H_2O} / P_{H_2}) \quad (1.15)$$

dove

$k_{1,2,3}$ = costanti cinetiche [$kmol \cdot kPa^{0.25} / (kg_{cat} \cdot s)$ per 1 e 3; $kmol / (kg_{cat} \cdot s \cdot kPa)$ per 2]

$K_{p1,p2,p3}$ = costanti di equilibrio [kPa^2 per 1 e 3; adm per 2]

K_{CO,H,H_2O,H_2} = costanti di adsorbimento [adm per H_2O ; kPa^{-1} per le altre specie]

In Tabella 1.5 si riportano i valori dei parametri delle costanti cinetiche e di adsorbimento. Le differenze con le (1.1), (1.2) e (1.3) si vedono sviluppando il prodotto al numeratore e consistono in tutti e tre i casi in variazioni dell'ordine di reazione di H_2 e H_2O . Anche il fattore “den” è leggermente diverso: qui non compare il metano ma l'idrogeno (come atomo).

Tabella 1.5 Parametri per le cinetiche di reazione/adsorbimento del meccanismo di Hou, Hughes

A_1	A_2	A_3	A_{CO}	A_H	A_{H_2O}
$5.922 \cdot 10^8$	$6.028 \cdot 10^{-4}$	$1,093 \cdot 10^3$	$5.127 \cdot 10^{-13}$	$5.68 \cdot 10^{-10}$	9.251
E_1	E_2	E_3	ΔH_{CO}	ΔH_H	ΔH_{H_2O}
209.2	15.4	109.4	(kJ/mol) -140.0	-93.4	15.9

L'accordo con i loro dati sperimentali è buono, come si nota in Figura 1.2.

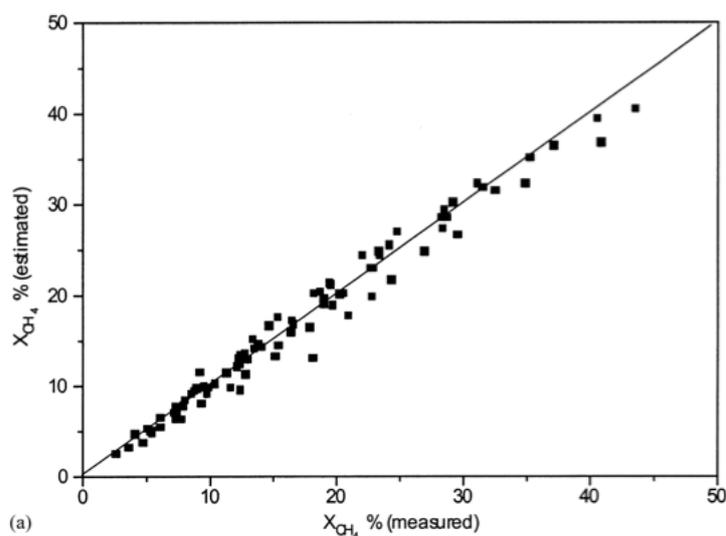


Figura 1.2 Confronto tra la conversione di CH₄ misurata e calcolata dal modello. Da Hou, Hughes (2001)

Il meccanismo di steam reforming su Ni proposto da Deutschmann *et al.* (2011) è invece molto più dettagliato, come riportato in Tabella 1.6.

Gli esperimenti sono condotti in un reattore in materiale ceramico e acciaio, contenente 3 monoliti a nido d'ape disposti in serie; il Nichel è depositato solamente sul monolita intermedio. Il reattore è esercito isotermicamente e a pressione atmosferica. La temperatura varia nell'intervallo 900÷1350K (627÷1077°C); i reagenti, metano e acqua, sono alimentati con rapporti steam/carbon nell'intervallo 1÷4 in presenza di inerte, Ar al 75%.

Le velocità di produzione/consumo delle specie superficiali per effetto delle reazioni eterogenee sono date da:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} (v''_{ik} - v'_{ik}) k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g + N_s} c_j^{v'_{jk}} \quad (1.16)$$

dove K_s è il numero di reazioni superficiali (compresi adsorbimento e desorbimento), v' e v'' sono i coefficienti stechiometrici di reagenti e prodotti rispettivamente, N_g e N_s il numero di specie in fase gas e superficiali, rispettivamente. Le costanti cinetiche hanno una forma di

Arrhenius modificata, che tiene conto del ricoprimento superficiale della specie i (Θ_i) attraverso un parametro ε_{ik} :

$$k_{fk} = A_k T^{b_k} e^{-\frac{E_{ak}}{RT}} \prod_{i=1}^{N_s} e^{\frac{\varepsilon_{ik}\Theta_i}{RT}} \quad (1.17)$$

Le reazioni di adsorbimento sono valutate utilizzando i coefficienti di sticking S_0 :

$$\dot{S}_i^{ads} = S_i^0 \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} c_i^{gas} \prod_{j=1}^{N_s} \Theta_j^{v'_{jk}} \quad (1.18)$$

Tabella 1.6 Meccanismo e parametri cinetici proposti da Deutschmann et al. (2011) per SR su Ni.

	Reaction	A (cm, mol, s)	E _a (kJ/mol)	β (-)
R1	H ₂ + 2Ni(s) → 2H(s)	1.000 × 10 ⁻⁰²	s.c.	0.0
R2	2H(s) → 2Ni(s) + H ₂	2.545 × 10 ⁺¹⁹	81.21	0.0
R3	O ₂ + 2 Ni(s) → 2O(s)	1.000 × 10 ⁻⁰²	s.c.	0.0
R4	2O(s) → 2Ni(s) + O ₂	4.283 × 10 ⁺²³	474.95	0.0
R5	CH ₄ + Ni(s) → CH ₄ (s)	8.000 × 10 ⁻⁰³	s.c.	0.0
R6	CH ₄ (s) → CH ₄ + Ni(s)	8.705 × 10 ⁺¹⁵	37.55	0.0
R7	H ₂ O + Ni(s) → H ₂ O(s)	1.000 × 10 ⁻⁰¹	s.c.	0.0
R8	H ₂ O(s) → H ₂ O + Ni(s)	3.732 × 10 ⁺¹²	60.79	0.0
R9	CO ₂ + Ni(s) → CO ₂ (s)	1.000 × 10 ⁻⁰⁵	s.c.	0.0
R10	CO ₂ (s) → CO ₂ + Ni(s)	6.447 × 10 ⁺⁰⁷	25.98	0.0
R11	CO + Ni(s) → CO(s)	5.000 × 10 ⁻⁰¹	s.c.	0.0
R12	CO(s) → CO + Ni(s)	3.563 × 10 ⁺¹¹	111.27 - 50θ _{CO(s)}	0.0
R13	CH ₄ (s) + Ni(s) → CH ₃ (s) + H(s)	3.700 × 10 ⁺²¹	57.7	0.0
R14	CH ₃ (s) + H(s) → CH ₄ (s) + Ni(s)	6.034 × 10 ⁺²¹	61.58	0.0
R15	CH ₃ (s) + Ni(s) → CH ₂ (s) + H(s)	3.700 × 10 ⁺²⁴	100.0	0.0
R16	CH ₂ (s) + H(s) → CH ₃ (s) + Ni(s)	1.293 × 10 ⁺²³	55.33	0.0
R17	CH ₂ (s) + Ni(s) → CH(s) + H(s)	3.700 × 10 ⁺²⁴	97.10	0.0
R18	CH(s) + H(s) → CH ₂ (s) + Ni(s)	4.089 × 10 ⁺²⁴	79.18	0.0
R19	CH(s) + Ni(s) → C(s) + H(s)	3.700 × 10 ⁺²¹	18.8	0.0
R20	C(s) + H(s) → CH(s) + Ni(s)	4.562 × 10 ⁺²²	161.11	0.0
R21	CH ₄ (s) + O(s) → CH ₃ (s) + OH(s)	1.700 × 10 ⁺²⁴	88.3	0.0
R22	CH ₃ (s) + OH(s) → CH ₄ (s) + O(s)	9.876 × 10 ⁺²²	30.37	0.0
R23	CH ₃ (s) + O(s) → CH ₂ (s) + OH(s)	3.700 × 10 ⁺²⁴	130.1	0.0
R24	CH ₂ (s) + OH(s) → CH ₃ (s) + O(s)	4.607 × 10 ⁺²¹	23.62	0.0
R25	CH ₂ (s) + O(s) → CH(s) + OH(s)	3.700 × 10 ⁺²⁴	126.8	0.0
R26	CH(s) + OH(s) → CH ₂ (s) + O(s)	1.457 × 10 ⁺²³	47.07	0.0
R27	CH(s) + O(s) → C(s) + OH(s)	3.700 × 10 ⁺²¹	48.1	0.0
R28	C(s) + OH(s) → CH(s) + O(s)	1.625 × 10 ⁺²¹	128.61	0.0
R29	H(s) + O(s) → OH(s) + Ni(s)	5.000 × 10 ⁺²²	97.9	0.0
R30	OH(s) + Ni(s) → H(s) + O(s)	1.781 × 10 ⁺²¹	36.09	0.0
R31	H(s) + OH(s) → H ₂ O(s) + Ni(s)	3.000 × 10 ⁺²⁰	42.7	0.0
R32	H ₂ O(s) + Ni(s) → H(s) + OH(s)	2.271 × 10 ⁺²¹	91.76	0.0
R33	OH(s) + OH(s) → H ₂ O(s) + O(s)	3.000 × 10 ⁺²¹	100.0	0.0
R34	H ₂ O(s) + O(s) → OH(s) + OH(s)	6.373 × 10 ⁺²³	210.86	0.0
R35	C(s) + O(s) → CO(s) + Ni(s)	5.200 × 10 ⁺²³	148.1	0.0
R36	CO(s) + Ni(s) → C(s) + O(s)	1.354 × 10 ⁺²²	116.12 - 50θ _{CO(s)}	-3.0
R37	CO(s) + O(s) → CO ₂ (s) + Ni(s)	2.000 × 10 ⁺¹⁹	123.6 - 50θ _{CO(s)}	0.0
R38	CO ₂ (s) + Ni(s) → CO(s) + O(s)	4.653 × 10 ⁺²³	89.32	-1.0
R39	CO(s) + H(s) → HCO(s) + Ni(s)	4.019 × 10 ⁺²⁰	132.23	-1.0
R40	HCO(s) + Ni(s) → CO(s) + H(s)	3.700 × 10 ⁺²¹	0.0 + 50θ _{CO(s)}	0.0
R41	HCO(s) + Ni(s) → CH(s) + O(s)	3.700 × 10 ⁺²⁴	95.8	-3.0
R42	CH(s) + O(s) → HCO(s) + Ni(s)	4.604 × 10 ⁺²⁰	109.97	0.0

dove s.c. = coefficiente di sticking.

In Stutz *et al.* (2006), viene simulato un microreattore a singolo canale, in cui il catalizzatore è depositato sulle pareti interne, usando il meccanismo di POX (ossidazione parziale) su Rh di Deutschmann (Tabella 1.7), che di fatto comprende anche gli step dello steam reforming. Si analizza l'effetto della GSV (*Gas Space Velocity*, definita come il rapporto tra portata volumetrica in ingresso e volume del reattore), della CSV (*Catalyst Space Velocity*, definita come il rapporto tra portata volumetrica in ingresso e moli di catalizzatore; bassi valori di CSV corrispondono quindi ad elevate quantità di catalizzatore) e della geometria del canale (in particolare del diametro). Lo studio è completamente numerico; non c'è nessun confronto con dati sperimentali. Le simulazioni sono svolte a 1 atm, 850K e alimentando 25% CH₄, 16% O₂, 59% N₂ (gli ultimi due alimentati insieme, come aria secca). Come ci si aspetta, i risultati mostrano che la conversione di metano e la selettività a idrogeno aumentano al diminuire di CSV (cioè c'è più catalizzatore). Un risultato meno ovvio invece, è che la conversione di metano e la selettività a idrogeno aumentano all'aumentare di GSV (cioè al diminuire del tempo medio di permanenza), a significare che le reazioni dominanti cambiano al variare di GSV: questo viene spiegato da una prevalenza della reazione di ossidazione parziale (che produce idrogeno) sulla reazione di "generazione di CO" che produce acqua.

Tabella 1.7 Meccanismo di steam reforming su Rh, da Stutz et al. (2006)

			7	
1. Adsorption				
H ₂ + Rh(s) + Rh(s)	→	H(s) + H(s)	0.01	
O ₂ + Rh(s) + Rh(s)	→	O(s) + O(s)	0.01	
CH ₄ + Rh(s)	→	CH ₄ (s)	0.008	
H ₂ O + Rh(s)	→	H ₂ O(s)	0.1	
CO ₂ + Rh(s)	→	CO ₂ (s)	1 × 10 ⁻⁵	
CO + Rh(s)	→	CO(s)	0.5	
			A (cm, mol, s)	E _a (kJ mol ⁻¹)
2. Desorption				
H(s) + H(s)	→	Rh(s) + Rh(s) + H ₂	3.0 × 10 ²¹	77.8
O(s) + O(s)	→	Rh(s) + Rh(s) + O ₂	1.3 × 10 ²²	355.2-280 θ _{O(s)}
H ₂ O(s)	→	H ₂ O + Rh(s)	3.0 × 10 ¹³	45.0
CO(s)	→	CO + Rh(s)	3.5 × 10 ¹³	133.4-15 θ _{CO(s)}
CO ₂ (s)	→	CO ₂ + Rh(s)	1.0 × 10 ¹³	21.7
CH ₄ (s)	→	CH ₄ + Rh(s)	1.0 × 10 ¹³	25.1
			A (cm, mol, s)	E _a (kJ mol ⁻¹)
3. Surface reactions				
H(s) + O(s)	→	OH(s) + Rh(s)	5.0 × 10 ²²	83.7
OH(s) + Rh(s)	→	H(s) + O(s)	3.0 × 10 ²⁰	37.7
H(s) + OH(s)	→	H ₂ O(s) + Rh(s)	3.0 × 10 ²⁰	33.5
H ₂ O(s) + Rh(s)	→	H(s) + OH(s)	5.0 × 10 ²²	104.7
OH(s) + OH(s)	→	H ₂ O(s) + O(s)	3.0 × 10 ²¹	100.8
H ₂ O(s) + O(s)	→	OH(s) + OH(s)	3.0 × 10 ²¹	171.8
C(s) + O(s)	→	CO(s) + Rh(s)	3.0 × 10 ²²	97.9
CO(s) + Rh(s)	→	C(s) + O(s)	2.5 × 10 ²¹	169.0
CO(s) + O(s)	→	CO ₂ (s) + Rh(s)	1.4 × 10 ²⁰	121.6
CO ₂ (s) + Rh(s)	→	CO(s) + O(s)	3.0 × 10 ²¹	115.3
CH ₄ (s) + Rh(s)	→	CH ₃ (s) + H(s)	3.7 × 10 ²¹	61.0
CH ₃ (s) + H(s)	→	CH ₄ (s) + Rh(s)	3.7 × 10 ²¹	51.0
CH ₃ (s) + Rh(s)	→	CH ₂ (s) + H(s)	3.7 × 10 ²⁴	103.0
CH ₂ (s) + H(s)	→	CH ₃ (s) + Rh(s)	3.7 × 10 ²¹	44.0
CH ₂ (s) + Rh(s)	→	CH(s) + H(s)	3.7 × 10 ²⁴	100.0
CH(s) + H(s)	→	CH ₂ (s) + Rh(s)	3.7 × 10 ²¹	68.0
CH(s) + Rh(s)	→	C(s) + H(s)	3.7 × 10 ²¹	21.0
C(s) + H(s)	→	CH(s) + Rh(s)	3.7 × 10 ²¹	172.8
CH ₄ (s) + O(s)	→	CH ₃ (s) + OH(s)	1.7 × 10 ²⁴	80.3
CH ₃ (s) + OH(s)	→	CH ₄ (s) + O(s)	3.7 × 10 ²¹	24.3
CH ₃ (s) + O(s)	→	CH ₂ (s) + OH(s)	3.7 × 10 ²⁴	120.3
CH ₂ (s) + OH(s)	→	CH ₃ (s) + O(s)	3.7 × 10 ²¹	15.1
CH ₂ (s) + O(s)	→	CH(s) + OH(s)	3.7 × 10 ²⁴	158.4
CH(s) + OH(s)	→	CH ₂ (s) + O(s)	3.7 × 10 ²¹	36.8
CH(s) + O(s)	→	C(s) + OH(s)	3.7 × 10 ²¹	30.1
C(s) + OH(s)	→	CH(s) + O(s)	3.7 × 10 ²¹	145.5

γ = coefficiente di sticking.

Interessante è l'approccio di Maestri *et al.* (2008), sebbene applicato a *Steam Reforming* e *Dry Reforming* su Rh invece che su Ni. La motivazione alla base dello studio infatti, è che se da un lato i meccanismi dettagliati aiutano a comprendere una reazione al suo livello fondamentale, tenendo conto del processo catalitico, dall'altro lato la loro implementazione in codici CFD (*Computational Fluid Dynamics*) o per il controllo di processo risulta onerosa e lenta in termini computazionali per cui in questi casi sono necessarie espressioni di velocità di reazione globali. Partendo da un meccanismo completo di 41 reazioni reversibili (Maestri et al. (2009), Tabella 1.8) infatti, con tecniche di analisi delle componenti principali (PCA), esso viene ridotto a 19 reazioni reversibili (riportate in Tabella 1.9), utilizzate poi nella scrittura dei bilanci materiali fino alla determinazione delle velocità di reazione globali:

$$r_{SR} = \frac{k_{55} c_{CH_4}}{(1 + \frac{k_{56}}{k_{57}} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} c_{H_2}) (1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} c_{H_2} + \frac{k_{19}}{k_{20}} c_{CO})^2} (1 - \eta_{SR}) \quad (1.19)$$

$$r_{DR} = \frac{k_{55} c_{CH_4}}{(1 + \frac{k_{56}}{k_{57}} \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} c_{H_2}) (1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} c_{H_2} + \frac{k_{19}}{k_{20}} c_{CO})^2} (1 - \eta_{DR}) \quad (1.20)$$

$$r_{WGS} = \frac{k_7 \frac{k_{13}}{k_{14}} c_{H_2O}}{(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} c_{H_2} + \frac{k_{19}}{k_{20}} c_{CO})^2} (1 - \eta_{WGS}) \quad (1.21)$$

dove η è il fattore di equilibrio, definito per lo SR (e analogamente per le altre reazioni):

$$\eta_{SR} = \frac{K_{SR}}{K_{eq,SR}} \quad (1.22)$$

$$K_{SR} = \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{p_{CH_4} p_{H_2O}} \quad (1.23)$$

Tabella 1.8 Meccanismo completo proposto da Maestri et al. (2009)

No.	Reaction	A (unitless or s ⁻¹)	beta	Bond index	Activation Energy [kcal/mol] and [typical estimations for $\theta_O = 0.9$ and for $\theta_H = 0.1$ and $\theta_{CO} = 0.05$ at 1173.15K]
1	H ₂ + 2* → 2H*	7.73 × 10 ⁰¹	0.9387	0.5	0.0
2	2H* → H ₂ + 2*	5.56 × 10 ⁻¹¹	-0.4347	0.5	20.4 - 5 θ_H - 7.4 θ_{CO} + f(T) {12.7; 11.7}
3	O ₂ + 2* → 2O*	4.81 × 10 ⁻⁰²	1.9965	0.5	0.0
4	2O* → O ₂ + 2*	4.31 × 10 ⁻¹²	1.1995	0.5	80.9 - 52.0 θ_O + f(T) {27.0; 73.8}
5	OH* + * → H* + O*	5.20 × 10 ⁻¹²	-0.2659	0.3	14.5 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {12.3; 15.4}
6	H* + O* → OH* + *	4.69 × 10 ⁻¹²	-0.8196	0.3	4.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {4.4; 0.48}
7	H ₂ O* + * → H* + OH*	5.74 × 10 ⁻¹¹	0.0281	0.55	16.9 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {31.9; 18.7}
8	H* + OH* → H ₂ O* + *	1.80 × 10 ⁻⁰⁹	1.2972	0.55	19.1 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 16.0}
9	H ₂ O* + O* → 2OH*	2.08 × 10 ⁻¹³	-2.1130	0.3	6.9 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {24.0; 6.4}
10	2OH* → H ₂ O* + O*	7.22 × 10 ⁻¹⁰	-0.2902	0.3	19.0 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {19.0; 18.3}
11	OH + * → OH*	2.66 × 10 ⁻⁰¹	-0.2891	0.5	0.0
12	OH* → OH + *	1.14 × 10 ⁻¹³	-0.9500	0.5	70.0 - 33.0 θ_O - 25.0 θ_{H_2O} + f(T) {36.8; 66.5}
13	H ₂ O + * → H ₂ O*	7.72 × 10 ⁻⁰²	1.4067	0.5	0.0
14	H ₂ O* → H ₂ O + *	2.06 × 10 ⁻¹³	-1.8613	0.5	10.8 - 25.0 θ_{OH} - 4.5 θ_{H_2O} + f(T) {6.5; 6.5}
15	H + * → H*	1.93 × 10 ⁻⁰¹	1.5313	0.5	0.0
16	H* → H + *	2.40 × 10 ⁻¹²	1.3208	0.5	62.3 - 2.5 θ_H - 3.7 θ_{CO} + f(T) {59.7; 59.2}
17	O + * → O*	4.46 × 10 ⁻⁰²	-1.9236	0.5	0.0
18	O* → O + *	9.74 × 10 ⁻¹²	-1.9701	0.5	100.0 - 26.0 θ_O + f(T) {74.0; 97.4}
19	CO + * → CO*	5.00 × 10 ⁻⁰¹	-2.0000	0.5	0.0
20	CO* → CO + *	5.65 × 10 ⁻¹²	1.9879	0.5	38.5 - 3.7 θ_H - 15.0 θ_{CO} + f(T) {35.0; 34.3}
21	CO ₂ + * → CO ₂ *	3.67 × 10 ⁻⁰¹	-2.3294	0.5	0.0
22	CO ₂ * → CO ₂ + *	7.54 × 10 ⁻¹⁰	2.1831	0.5	5.2 + f(T) {1.7; 1.7}
23	CO ₂ * + * → CO* + O*	4.12 × 10 ⁻⁰⁹	1.9698	0.9	19.5 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, T$) {40.0; 21.0}
24	CO* + O* → CO ₂ * + *	3.27 × 10 ⁻⁰⁹	1.3560	0.9	25.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, T$) {19.3; 23.0}
25	COOH + * → COOH*	5.34 × 10 ⁻⁰¹	-1.0767	0.5	0.0
26	COOH* → COOH + *	1.12 × 10 ⁻¹¹	1.6803	0.5	62.2 + f(T) {57.9; 57.9}
27	HCOO + 2* → HCOO**	1.89 × 10 ⁻⁰²	-0.5548	0.5	0.0
28	HCOO** → HCOO + 2*	3.74 × 10 ⁻¹³	0.5548	0.5	69.2 + f(T) {64.9; 64.9}
29	CO ₂ * + H* → CO* + OH*	7.99 × 10 ⁻¹³	0.0301	0.7	6.1 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {21.5; 4.1}
30	CO* + OH* → CO ₂ * + H*	7.02 × 10 ⁻¹³	-0.0301	0.7	22.2 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {8.7; 20.9}
31	COOH* + * → CO* + OH*	1.07 × 10 ⁻¹²	-0.4123	0.5	6.2 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {20.0; 6.8}
32	CO* + OH* → COOH* + *	9.37 × 10 ⁻¹¹	0.4123	0.5	18.6 + f($\theta_O, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 15.8}
33	COOH* + * → CO ₂ * + H*	1.00 × 10 ⁻¹⁰	-0.4424	0.5	4.23 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {7.3; 7.8}
34	CO ₂ * + H* → COOH* + *	9.99 × 10 ⁻⁰⁹	0.4424	0.5	0.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.0; 0.0}
35	CO* + H ₂ O* → COOH* + H*	3.34 × 10 ⁻¹¹	-0.2222	0.5	20.7 + f($\theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {20.6; 20.5}
36	COOH* + H* → CO* + H ₂ O*	1.20 × 10 ⁻⁰⁹	0.2223	0.5	10.5 + f($\theta_{OH}, \theta_H, \theta_{CO}, \theta_{H_2O}, T$) {8.7; 8.8}
37	CO ₂ * + OH* → COOH* + O*	1.05 × 10 ⁻¹¹	0.7192	0.5	22.3 + f(θ_O, θ_{OH}, T) {16.5; 21.6}
38	COOH* + O* → CO ₂ * + OH*	9.51 × 10 ⁻¹⁰	-0.7192	0.5	16.0 + f(θ_O, θ_{OH}, T) {15.9; 16.0}
39	CO ₂ * + H ₂ O* → COOH* + OH*	1.78 × 10 ⁻¹²	-0.1922	0.5	13.5 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {24.6; 12.9}
40	COOH* + OH* → CO ₂ * + H ₂ O*	5.60 × 10 ⁻⁰⁹	0.1922	0.5	19.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 18.0}
41	CO ₂ * + H* → HCOO**	1.04 × 10 ⁻⁰⁹	1.1254	0.5	4.2 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.2; 4.2}
42	HCOO** → CO ₂ * + H*	3.86 × 10 ⁻¹³	-1.1253	0.5	0.0 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {0.0; 0.3}
43	CO ₂ * + OH* + * → HCOO** + O*	1.09 × 10 ⁻⁰⁹	1.4022	0.5	27.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {21.3; 26.7}
44	HCOO** + O* → CO ₂ * + OH* + *	3.67 × 10 ⁻¹³	-1.4022	0.5	13.4 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {13.2; 12.3}
45	CO ₂ * + H ₂ O* + * → HCOO** + OH*	9.24 × 10 ⁻⁰⁹	0.4908	0.5	18.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {32.1; 17.6}
46	HCOO** + OH* → CO ₂ * + H ₂ O* + *	1.08 × 10 ⁻¹²	-0.4908	0.5	16.4 + f($\theta_O, \theta_{OH}, \theta_{H_2O}, T$) {0.0; 16.4}
47	C + * → C*	4.98 × 10 ⁻⁰²	-1.8618	0.5	0.0
48	C* → C + *	1.42 × 10 ⁻¹³	1.8618	0.5	159.0 + f(T) {156.4; 156.4}
49	CH + * → CH*	2.29 × 10 ⁻⁰²	-1.0798	0.5	0.0
50	CH* → CH + *	3.08 × 10 ⁻¹³	1.0798	0.5	151.2 + f(T) {147.7; 147.7}
51	CH ₂ + * → CH ₂ *	4.09 × 10 ⁻⁰²	-0.4265	0.5	0.0
52	CH ₂ * → CH ₂ + *	1.73 × 10 ⁻¹³	0.4265	0.5	109.3 + f(T) {105.0; 105.0}
53	CH ₃ + * → CH ₃ *	1.35 × 10 ⁻⁰¹	0.0326	0.5	0.0
54	CH ₃ * → CH ₃ + *	5.22 × 10 ⁻¹²	-0.0325	0.5	42.4 + f(T) {38.1; 38.1}
55	CH ₃ + 2* → CH ₃ * + H*	5.72 × 10 ⁻⁰¹	0.7883	0.5	9.8 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {15.3; 15.6}
56	CH ₃ * + H* → CH ₃ + 2*	7.72 × 10 ⁻¹⁰	-0.7883	0.5	9.5 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {5.4; 5.1}
57	CH ₃ * + * → CH ₂ * + H*	2.49 × 10 ⁻¹⁰	0.0862	0.5	10.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {12.2; 12.3}
58	CH ₂ * + H* → CH ₃ * + *	2.57 × 10 ⁻⁰⁹	-0.0862	0.5	29.1 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {25.9; 25.5}
59	CH ₂ * + * → CH* + H*	5.50 × 10 ⁻¹⁰	-0.1312	0.5	20.5 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {21.7; 21.8}
60	CH* + H* → CH ₂ * + *	7.27 × 10 ⁻⁰⁹	0.1312	0.5	23.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {20.9; 20.5}
61	CH* + * → C* + H*	4.58 × 10 ⁻¹²	-0.2464	0.5	27.6 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {28.9; 29.0}
62	C* + H* → CH* + *	2.18 × 10 ⁻¹¹	0.2464	0.5	17.1 + f(θ_H, θ_{CO}, T) {14.3; 14.0}
63	CH ₃ * + O* → CH ₃ * + OH*	2.96 × 10 ⁻¹¹	-0.1906	0.5	7.1 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {2.9; 6.4}
64	CH ₃ * + OH* → CH ₃ * + O*	3.38 × 10 ⁻¹⁰	0.1906	0.5	35.5 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {24.4; 34.3}
65	CH* + OH* → CH ₂ * + O*	3.83 × 10 ⁻¹⁰	-0.4081	0.5	32.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {25.2; 31.9}
66	CH ₂ * + O* → CH* + OH*	2.61 × 10 ⁻¹¹	-0.4081	0.5	19.6 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {18.2; 18.6}
67	C* + OH* → CH* + O*	2.30 × 10 ⁻¹⁰	0.5232	0.5	29.8 + f($\theta_O, \theta_{H_2O}, T$) {21.3; 29.2}

Tabella 1.8 Meccanismo completo proposto da Maestri et al. (2009) (continua)

No.	Reaction	A (unitless or s ⁻¹)	beta	Bond index	Activation Energy [kcal/mol] and (typical estimations for $\theta_O = 0.9$ and for $\theta_H = 0.1$ and $\theta_{CO} = 0.05$ at 1173.15K)
68	CH* + O* → C* + OH*	4.35 × 10 ⁻¹¹	-0.5232	0.5	30.4 + f(θ _O , θ _H , O, T) {28.0; 29.5}
69	CH ₂ * + H ₂ O* → CH ₃ * + OH*	5.73 × 10 ⁻¹⁰	-0.7208	0.5	21.3 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {45.6; 20.0}
70	CH ₃ * + OH* → CH ₂ * + H ₂ O*	1.74 × 10 ⁻⁰⁹	0.7208	0.5	5.1 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {0.0; 4.2}
71	CH* + H ₂ O* → CH ₂ * + OH*	6.49 × 10 ⁻¹¹	-0.5033	0.5	21.8 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {31.1; 21.1}
72	CH ₂ * + OH* → CH* + H ₂ O*	1.54 × 10 ⁻¹⁰	0.5033	0.5	20.9 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {0.0; 19.7}
73	C* + H ₂ O* → CH* + OH*	9.74 × 10 ⁻¹¹	-0.3882	0.5	17.6 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {23.4; 16.8}
74	CH* + OH* → C* + H ₂ O*	6.41 × 10 ⁻¹⁰	0.3882	0.5	30.3 + f(θ _O , θ _{OH} , θ _H , O, T) {6.1; 30.3}
75	CO* + * → C* + O*	1.25 × 10 ⁻⁰⁹	0.5712	0.5	49.1 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , T) {64.1; 49.1}
76	C* + O* → CO* + *	7.22 × 10 ⁻⁰⁹	-0.5712	0.5	12.3 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , T) {0.0; 10.0}
77	CO* + H* → CH* + O*	9.07 × 10 ⁻⁰⁹	0.8176	0.8	69.1 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , T) {79.1; 66.9}
78	CH* + O* → CO* + H*	1.10 × 10 ⁻¹²	-0.8176	0.8	42.9 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , T) {29.5; 42.0}
79	CO* + H* → C* + OH*	1.18 × 10 ⁻¹²	0.2944	0.15	26.8 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , θ _H , O, T) {56.2; 25.3}
80	C* + OH* → CO* + H*	7.60 × 10 ⁻¹²	-0.2944	0.15	0.0 + f(θ _O , θ _H , θ _{CO} , θ _H , O, T) {0.0; 0.0}
81	2CO* → C* + CO ₂ *	1.11 × 10 ⁻⁰⁹	0.2644	0.5	42.9 + f(θ _O , θ _{CO} , T) {43.5; 41.2}
82	C* + CO ₂ * → 2CO*	8.10 × 10 ⁻⁰⁹	-0.2644	0.5	0.0 + f(θ _O , θ _{CO} , T) {0.0; 0.0}

Tabella 1.9 Meccanismo ridotto proposto da Maestri et al. (2008)

No.	Reaction	Sticking coefficient (unitless) or pre-exponentials (s ⁻¹)	Temperature exponent β	Bond index φ	Activation energy dependency and typical estimates at θ _H = 0.2 and θ _{CO} = 0.15 at 700 °C (kcal/mol)
R1	H ₂ + 2* → 2H*	7.73E-01	0.9387	0.50	0.0
R2	2H* → H ₂ + 2*	5.56E+11	-0.4347	0.50	20.0 - 5.0θ _H - 7.4θ _{CO} + f(T) {12.3}
R7	H ₂ * + * → H* + OH*	5.74E+11	0.0281	0.55	f _{2,f} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {18.6}
R8	H* + OH* → H ₂ O* + *	1.80E+09	1.2972	0.55	f _{2,b} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {16.3}
R13	H ₂ O + * → H ₂ O*	7.72E-02	1.4067	0.50	0.0
R14	H ₂ O* → H ₂ O + *	2.06E+13	-1.8613	0.50	10.8 - 4.5θ _{H₂O} + 25.0θ _H + f(T) {7.5}
R19	CO + * → CO*	5.00E-01	-2.0000	0.50	0.0
R20	CO* → CO + *	5.65E+12	1.9879	0.50	38.5 - 3.7θ _H - 15.0θ _{CO} + f(T) {32.8}
R21	CO ₂ + * → CO ₂ *	3.67E-01	-2.3294	0.50	0.0
R22	CO ₂ * → CO ₂ + *	7.54E+10	2.1831	0.50	5.2 + f(T) {2.8}
R29	CO ₂ * + H* → CO* + OH*	4.00E+14	0.0301	0.70	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {5.2}
R30	CO* + OH* → CO ₂ * + H*	3.51E+14	-0.0301	0.70	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {19.9}
R31	COOH* + * → CO* + OH*	1.07E+12	-0.4123	0.50	f _{2,f} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {7.5}
R32	CO* + OH* → COOH* + *	9.37E+11	0.4123	0.50	f _{2,b} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {14.6}
R33	COOH* + * → CO ₂ * + H*	1.00E+10	-0.4424	0.50	f _{2,f} (θ _H , θ _{CO} , T) {7.6}
R34	CO ₂ * + H* → COOH* + *	9.99E+09	0.4424	0.50	f _{2,b} (θ _H , θ _{CO} , T) {0.0}
R35	CO* + H ₂ O* → COOH* + H*	3.34E+11	-0.2222	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {19.5}
R36	COOH* + OH* → CO* + H ₂ O*	1.20E+09	0.2223	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {0.0}
R39	CO ₂ * + H ₂ O* → COOH* + OH*	1.78E+12	-0.1922	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {13.1}
R40	COOH* + OH* → CO ₂ * + H ₂ O*	5.60E+09	0.1922	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {18.3}
R55	CH ₄ + 2* → CH ₃ * + H*	5.72E-01	0.7883	0.50	f _{1,f} (θ _H , θ _{CO} , T) {14.7}
R56	CH ₃ * + H* → CH ₄ + 2*	7.72E+10	-0.7883	0.50	f _{1,b} (θ _H , θ _{CO} , T) {5.5}
R57	CH ₃ * + * → CH ₂ * + H*	2.49E+10	0.0862	0.50	f _{2,f} (θ _H , θ _{CO} , T) {12.2}
R58	CH ₂ * + H* → CH ₃ * + *	2.57E+09	-0.0862	0.50	f _{2,b} (θ _H , θ _{CO} , T) {25.7}
R59	CH ₂ * + * → CH* + H*	5.50E+10	-0.1312	0.50	f _{2,f} (θ _H , θ _{CO} , T) {21.7}
R60	CH* + H* → CH ₂ * + *	7.27E+09	0.1312	0.50	f _{2,b} (θ _H , θ _{CO} , T) {20.6}
R61	CH* + * → C* + H*	4.58E+12	-0.2464	0.50	f _{2,f} (θ _H , θ _{CO} , T) {28.9}
R62	C* + H* → CH* + *	2.18E+11	0.2464	0.50	f _{2,b} (θ _H , θ _{CO} , T) {14.1}
R63	CH ₃ * + O* → CH ₂ * + OH*	2.96E+11	-0.1906	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {6.7}
R64	CH ₂ * + OH* → CH ₃ * + O*	3.38E+10	0.1906	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {34.5}
R69	CH ₂ * + H ₂ O* → CH ₃ * + OH*	5.73E+10	-0.7208	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {20.3}
R70	CH ₃ * + OH* → CH ₂ * + H ₂ O*	1.74E+09	0.7208	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {4.4}
R71	CH* + H ₂ O* → CH ₂ * + OH*	6.49E+11	-0.5033	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {21.2}
R72	CH ₂ * + OH* → CH* + H ₂ O*	1.54E+10	0.5033	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {19.9}
R73	C* + H ₂ O* → CH* + OH*	9.74E+11	-0.3882	0.50	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {17.0}
R74	CH* + OH* → C* + H ₂ O*	6.41E+10	0.3882	0.50	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _{OH} , T) {29.3}
R79	CO* + H* → C* + OH*	1.18E+12	0.2944	0.15	f _{3,f} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {22.6}
R80	C* + OH* → CO* + H*	7.60E+12	-0.2944	0.15	f _{3,b} (θ _{H₂O} , θ _H , θ _{OH} , θ _{CO} , T) {0.0}

In Figura 1.3 è riportato il confronto tra il modello completo (linea rossa continua), il modello ridotto (linea blu discontinua) e i punti sperimentali (simboli), ottenuti in due lavori precedenti: Donazzi et al. (2008, a) per steam reforming, Donazzi et al. (2008, b) per dry reforming. Nel primo caso l'alimentazione è costituita da 1% CH₄, 2% H₂O e 97% N₂, con portata di 2*10⁶ NI/kg/h; nel secondo caso è costituita da 1% CH₄ 2% CO₂ e 97% N₂, con portata di 2*10⁶ NI/kg/h; le temperature sono quelle riportate in Figura 1.3.

Si può notare che la corrispondenza tra dati e modello è abbastanza buona per quanto riguarda lo SR; è invece peggiore per il DR.

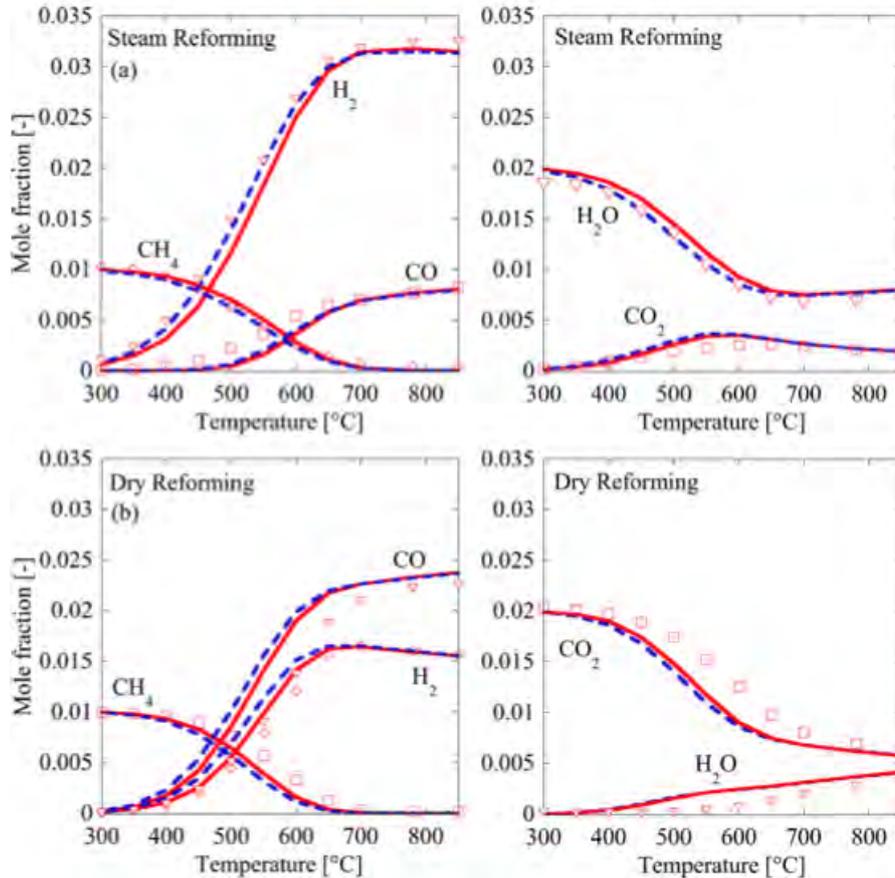


Figura 1.3 Confronto tra dati sperimentali, modello completo e modello ridotto. Da Maestri *et al.* (2008)

Alla luce di tutti questi meccanismi, è evidente che non c'è ancora una ben precisa e soprattutto univoca comprensione dei fenomeni alla base dello steam reforming. Una questione aperta è la determinazione dei possibili step limitanti, problema affrontato in maniera diversa nei diversi studi presentati fin qui. Xu, Froment (1989, a) e Hou, Hughes (2001) assumono come r.d.s. reazioni superficiali tra specie adsorbite parzialmente ossidate (CHO-L, CO-L, O-L). Aparicio (1997) conclude che lo step limitante non sia sempre lo stesso in ogni condizione, ma possa essere uno o una combinazione di più step lenti, identificati nell'adsorbimento e dissociazione del metano e nella reazione con specie adsorbite contenenti ossigeno. Maestri *et al.*, (2008) utilizza un approccio sicuramente più sistematico, libero da assunzioni, adottando un metodo statistico (PCA) per individuare quali siano effettivamente le reazioni elementari che determinano le velocità delle reazioni globali. Deutschmann *et al.*

(2001), non affronta neppure il problema degli step limitanti, considerando nel modello una gran mole di reazioni elementari.

Un altro aspetto importante di cui tener conto nello steam reforming, è il problema della formazione di carbone, che comporta perdita di selettività poiché parte del metano (o gas naturale, a seconda di cosa viene usato) non porta a prodotti (syngas), perdita di reattività poiché il deposito solido può occludere i pori del catalizzatore e diminuire la superficie attiva disponibile e, diminuendo il grado di vuoto, portare anche a un incremento delle perdite di carico lungo il reattore. Ovviamente nella pratica industriale si cerca di lavorare in condizioni tali da evitare la formazione di carbone, ma imprevisti e malfunzionamenti possono comunque verificarsi. Sarebbe dunque auspicabile possedere informazioni anche riguardo la formazione del carbone, per tenerne conto in fase di progettazione o, durante l'esercizio, per avere almeno un'idea di quanto carbone si possa formare e con quale velocità. Negli studi presentati finora, benché il carbone sia presente in alcuni meccanismi, ne viene sempre negata la formazione durante gli esperimenti: questo fatto però non dovrebbe stupire, dal momento che i dati sono ottenuti in condizioni operative "ideali", con alti rapporti steam/carbon, abbondante idrogeno in ingresso, assenza di idrocarburi superiori e miscele molto diluite, condizioni quindi poco favorevoli alla formazione di carbone. Benché plausibili su scala sperimentale, difficilmente un impianto industriale potrebbe lavorare in questi regimi.

Nella letteratura comunque, si trovano anche studi sulla cinetica di formazione del carbone che, eventualmente con qualche adattamento, potrebbe essere "accoppiata" ai modelli visti finora per dare una descrizione più completa dello steam reforming.

Un esempio è riportato in Snoeck, Froment, Fowles (1997), in cui è proposto un meccanismo per la formazione di carbone su Ni dal cracking del metano. Gli esperimenti sono condotti in un reattore contenente un catalizzatore a base di nichel, nel range di temperature 500÷550°C, con pressione parziale di metano 1÷10 bar e pressione parziale di idrogeno 0÷1.65 bar; la determinazione della quantità di carbone prodotto avviene attraverso il monitoraggio del peso del catalizzatore mentre la velocità di produzione è data dalla variazione di questa massa nel tempo. Il meccanismo proposto è riportato in Tabella 1.10.

Tabella 1.10 Meccanismo proposto per la formazione di carbone. Da Snoeck, Froment, Fowles (1997).

Reazioni superficiali		
$\text{CH}_4 + \text{L} = \text{CH}_4\text{-L}$	K_{CH_4}	
$\text{CH}_4\text{-L} + \text{L} = \text{CH}_3\text{-L} + \text{H-L}$	rds / k_M^+ & k_M^-	
$\text{CH}_3\text{-L} + \text{L} = \text{CH}_2\text{-L} + \text{H-L}$	K_3	
$\text{CH}_2\text{-L} + \text{L} = \text{CH-L} + \text{H-L}$	K_4 K_r	
$\text{CH-L} + \text{L} = \text{C} + \text{H-L}$	K_5	
$2\text{H-L} = \text{H}_2 + 2\text{L}$	$1/K_H$	
Dissoluzione / segregazione		
$\text{C-L} = \text{C}_{\text{Ni,f}} + \text{L}$	$1/K_c$	
Diffusione di C in Ni		
$\text{C}_{\text{Ni,f}} \rightarrow \text{C}_{\text{Ni,r}}$		
Precipitazione di C		
$\text{C}_{\text{Ni,r}} = \text{C}_w$	K_w	

Come si può vedere, ci sono le reazioni superficiali con le relative costanti (“L” indica un sito di Ni), la segregazione del carbone dallo stato adsorbito a quello “disciolto” nella particella di Ni ($\text{C}_{\text{Ni,f}}$), la diffusione di questo verso il supporto ($\text{C}_{\text{Ni,r}}$) e la precipitazione. [Non è spiegato cosa sono C_w e K_w e nelle equazioni non sono mai menzionati]. Viene derivata l’equazione della velocità di reazione utilizzando l’approccio di Hougen-Watson, le concentrazioni delle specie adsorbite sono poi scritte in funzione di quelle in fase gas mediante l’isoterma di Langmuir; infine, tenendo conto che durante la crescita stazionaria del filamento di carbone, la velocità di produzione è pari alla diffusione, si giunge alla forma semplificata:

$$r_{c,M} = \frac{k_M^+ K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} - \frac{k_M^-}{K_r''} p_{\text{H}_2}^2}{\left(1 + \frac{1}{K_r''} p_{\text{H}_2}^{3/2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4}\right)^2} \quad (1.24)$$

dove

$r_{c,M}$ = velocità di produzione di carbone filamentoso [$\text{mol}_C / \text{g}_{\text{cat}} \text{h}$]

k_M^+ = costante cinetica diretta del r.d.s [$\text{mol}_C / \text{g}_{\text{cat}} \text{h}$]

K_{CH_4} = costante di adsorbimento del metano [bar^{-1}]

p_{CH_4} = pressione parziale di metano [bar]

$k_M^- = k_M^- K_H^{1/2} = [\text{mol}_C / \text{g}_{\text{cat}} \text{bar}^{1/2} \text{h}]$

$K_r'' = K_r / K_H^{3/2} = K_3 K_4 K_5 / K_H^{3/2} = [\text{bar}^{3/2}]$

p_{H_2} = pressione parziale di idrogeno [bar]

Con questa espressione viene poi fatto il fitting dei dati sperimentali, ottenendo i valori dei parametri riportati in Tabella 1.11.

Tabella 1.11. Parametri fittati per il meccanismo di formazione di carbone. Da Snoeck, Froment, Fowles (1997).

	Parametro	Stima
k_M^+	A [mol/g _{cat} h]	23444
	E [J/mol]	59033
k_M^-	A [mol/g _{cat} bar ^{1/2} h]	4389
	E [J/mol]	60522
K_{CH_4}	A [bar ⁻¹]	0.21
	ΔH^0 [J/mol]	143
K_r	A [bar ^{3/2}]	1.109 10 ⁸
	ΔH^0 [J/mol]	137314

I risultati dello studio sono poi confrontati con altri presenti in letteratura, ottenendo una buona corrispondenza.

1.2 Modellazione del reattore

Per quanto riguarda la modellazione di un reattore, in generale sono possibili modelli 0D, 1D, 2D e 3D. Nei modelli 0D si assume che le grandezze fisiche siano omogeneamente distribuite in tutti i punti del reattore e che quindi non ci siano direzioni preferenziali; negli altri casi invece, esse manifestano gradienti in 1, 2 o in tutte e 3 le direzioni. Solitamente, con modelli 0D e 1D è sufficiente sviluppare codici di calcolo propri, ad esempio con software come MatLab mentre nei casi 2D e 3D è meglio appoggiarsi a codici di CFD (es COMSOL).

Un lavoro importante è quello di Xu, Froment (1989, b) in cui, sfruttando le espressioni delle velocità di reazione ricavate nel loro lavoro precedente, Xu, Froment (1989, a), viene applicato un modello 1D eterogeneo di un reattore tubolare, regolato dalle seguenti equazioni:

$$\frac{dx_{CH_4}}{dz} = \Omega \rho_B \eta_{CH_4} r_{CH_4} / F_{CH_4}^0 \quad (1.25)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \Omega \rho_B \eta_{CO_2} r_{CO_2} / F_{CH_4}^0 \quad (1.26)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p \rho_g u_s} \left[\rho_B \sum (-\Delta H_i) r_i \eta_i - 4 \frac{U}{d_{ti}} (T - T_r) \right] \quad (1.27)$$

$$-\frac{dp_t}{dz} = \frac{f \rho_g u_s^2}{g d_p} \quad (1.28)$$

assieme alle

$$D_{e,i} \frac{d^2 p_{s,i}}{d\xi^2} = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r_i(P_s) \rho_s \quad (1.29)$$

$$\eta = \frac{\int_0^V r_i(P_s) \rho_s \frac{dV}{V}}{r_i(P_s^s) \rho_s} \quad (1.30)$$

per il bilancio di materia alla superficie catalitica (assimilata a una lastra piana) e per l'efficienza delle reazioni,

dove

x_{CH_4, CO_2} = conversione di CH_4 , CO_2

z = coordinata del reattore [m]

Ω = sezione del reattore [m²]

ρ_B = densità del letto catalitico [kg_{cat} / m³_r]

η_{CH_4, CO_2} = fattore di efficienza per la scomparsa di CH_4 / formazione di CO_2

$F_{CH_4}^0$ = portata molare di CH_4 in alimentazione [kmol/h]

T = temperatura del gas [K]

c_p = calore specifico del gas [kJ / kg·K]

ρ_g = densità del gas [kg / m³]

u_s = velocità superficiale [m³ / m²_r · h]

ΔH_i = entalpia della reazione i [kJ / kmol]

η_i = fattore di efficienza della reazione i

U = coefficiente di scambio termico globale [kJ / m² · h · K]

d_{ti} = diametro interno del tubo [m]

p_t = pressione totale [bar]

f = fattore d'attrito

d_p = diametro del pellet di catalizzatore [m]

$D_{e,i}$ = coefficiente di diffusione efficace [m²/h]

$p_{s,i}$ = pressione parziale della specie i sulla superficie [bar]

ξ = posizione radiale nella particella

R_p = raggio equivalente della particella [m]

P_s = vettore delle pressioni parziali delle specie sulla superficie

ρ_s = densità del catalizzatore [kg_{cat}/m³_{cat}]

In Figura 1.4 sono riportati i risultati della loro simulazione che però non sono confrontati con dati sperimentali: la loro simulazione è invece stata fatta con dati di input caratteristici di un reformer commerciale, in particolare nel modello è usato gas naturale, costituito da metano, etano, propano, butano, pentano; questi idrocarburi superiori vengono poi considerati come metano equivalente. Il brusco decremento di temperatura alla fine del reattore risiede nel fatto che esso non è riscaldato esternamente per l'intera lunghezza.

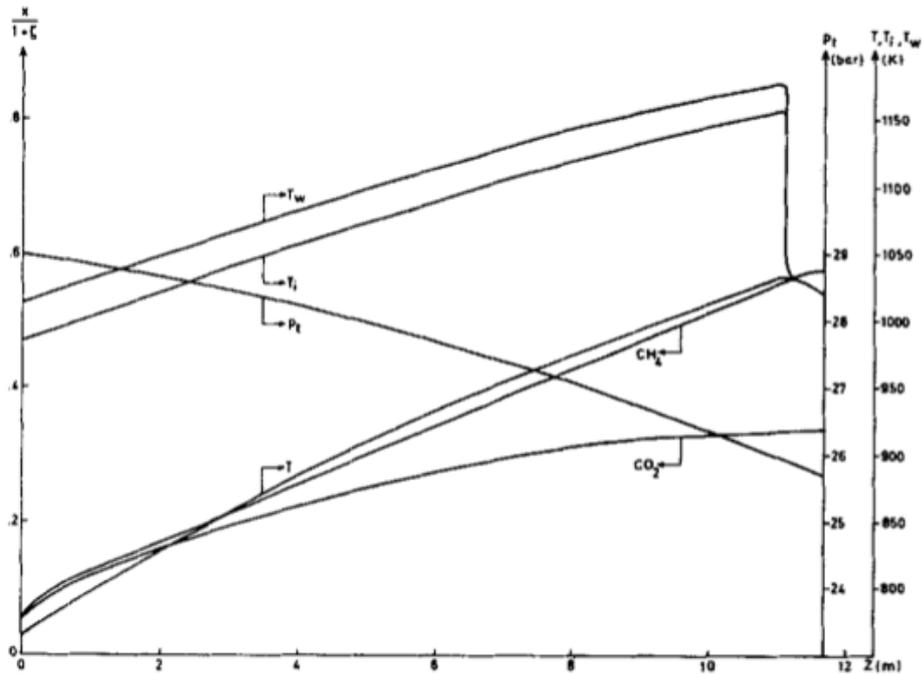


Figura 1.4 Profili simulati di conversione, pressione totale e temperatura in un reformer industriale. Da Xu, Froment (1989, b)

In Zanfir, Graviilidis (2003) viene modellato in 2D un reattore a piastre (CPR, *Catalytic Plate Reactor*) ossia un reattore planare costituito da due diversi canali separati da uno strato metallico: in un lato avviene la combustione il cui calore generato alimenta l'altro lato dove avviene il reforming (schematizzazione in Figura 1.5).

La cinetica è modellata con le espressioni di Xu, Froment (1989, a) mentre per il reattore vengono utilizzate le seguenti equazioni:

per la fase gas

$$\rho_j u_{zj} \frac{\partial \omega_{i,j}^g}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x_j^g} \left(\rho_j D_{i-mixj} \frac{\partial \omega_{i,j}^g}{\partial x_j^g} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_j D_{i-mixj} \frac{\partial \omega_{i,j}^g}{\partial z} \right) \quad (1.31)$$

$$\rho_j u_{zj} c_{pj} \frac{\partial T_j^g}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x_j^g} \left(k_j \frac{\partial T_j^g}{\partial x_j^g} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_j \frac{\partial T_j^g}{\partial z} \right) \quad (1.32)$$

$$\frac{\partial \rho_j u_{zj}}{\partial z} = 0 \quad (1.33)$$

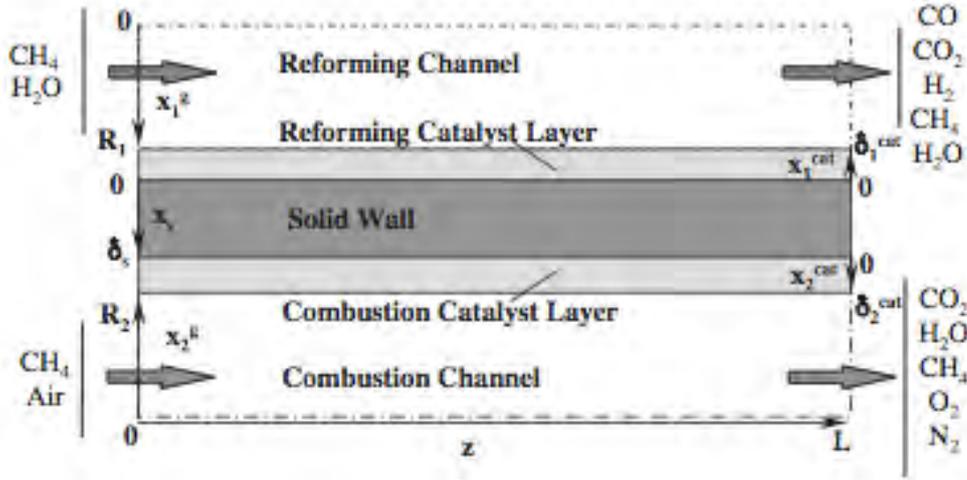


Figura 1.5 Schematizzazione del CPR. Da Zanfir, Graviilidis (2003)

per lo strato catalitico

$$\frac{\partial}{\partial x_j^{cat}} (\rho_j D_{eff-i,j} \frac{\partial \omega_{i,j}^{cat}}{\partial x_j^{cat}}) = - \sum_k (v_{i,k,j} r_{k,j} M_{i,j}) \quad (1.34)$$

$$\eta_{eff-k,j} = \frac{\frac{1}{\delta^{cat}} \int_0^{\delta^{cat}} r_{k,j} dx_j^{cat}}{r_{k,j}|_{x_j^{cat}=\delta^{cat}}} \quad (1.35)$$

$$H_j = \sum_k (-\Delta H_{k,j} \int_0^{\delta^{cat}} r_{k,j} dx_j^{cat}) \quad (1.36)$$

dove

ρ = densità [kg / m³]

u_z = velocità assiale [m/s]

$\omega_{i,j}$ = frazione massiva della specie i nel canale j

z = coordinata assiale [m]

x_j = coordinata trasversale [m] (j=1 per canale reforming; j=2 per canale combustione)

c_{pj} = calore specifico [J / kg K]

T_j^g = temperatura del gas nel canale j [K]

k_j = conduttività termica del gas [W / m K]

$v_{i,k,j}$ = coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione k nel canale j

$r_{k,j}$ = velocità di reazione [mol / kg³_{cat} s]

M_i = peso molecolare [kg / mol]

$\eta_{k,j}$ = fattore di efficienza della reazione k nel canale j

δ^{cat} = spessore dello strato catalitico [m]

H_j = flusso termico di reazione [W / m^2]

ΔH = calore di reazione [J / mol]

Mentre le fasi gassose e lo strato metallico sono modellati in 2D, i due strati catalitici vengono considerati superfici senza spessore; come si vede dalle equazioni precedenti, le reazioni avvengono solo negli strati catalitici e non in fase gas. Lo studio è completamente teorico: non c'è alcun confronto con dati sperimentali, ma i risultati vengono paragonati ai reformer industriali usuali, le cui prestazioni sono riportate in Xu, Froment (1989, a); dal confronto risulta come questo tipo di geometria sia molto interessante poiché permette differenze di temperatura tra fase gas e parete molto più ridotte rispetto ai reattori convenzionali (40K contro 250K) e un trasferimento di materia molto più efficiente, consentendo una riduzione del volume del catalizzatore necessario e del volume del reattore stesso.

In Dixon *et al.* (2007) viene simulato un reattore a letto impaccato per steam reforming con un modello 3D, facendo uso del software di CFD Fluent[®]. Le equazioni utilizzate sono riportate in un precedente lavoro, Dixon *et al.* (2006) e consistono nel modello $k - \epsilon$ RNG (Renormalization Group) per la turbolenza e nei bilanci di materia ed energia; le espressioni delle velocità di reazione sono quelle di Hou e Hughes (2001). Le simulazioni mostrano come i gradienti di composizione e temperatura siano molto deboli nel "bulk" del reattore, ma siano piuttosto marcati all'interno delle particelle a contatto con la parete, dove si hanno una maggiore temperatura e maggiore conversione di metano, come riportato in Figura 1.6.

Nello studio non c'è nessun confronto con dati sperimentali, ma quello che si vuol dimostrare è che l'assunzione che il campo di temperatura all'interno delle particelle sia simmetrico (o addirittura uniforme) non è sempre valida per cui, una simulazione il più possibile realistica, deve tener conto degli effetti intraparticellari di conduzione, diffusione di specie chimica e reazione anche se questo, ovviamente, complica notevolmente le cose dal punto di vista numerico.

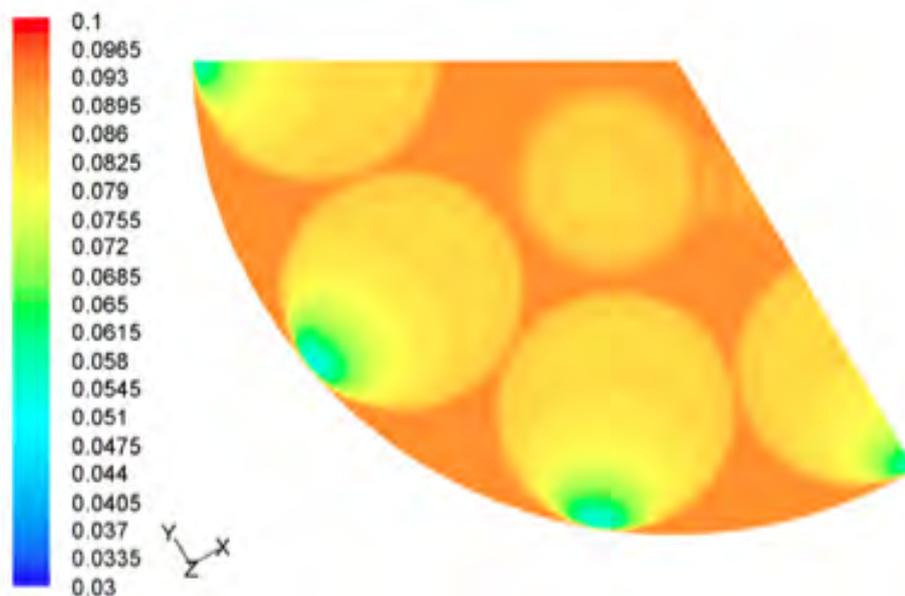


Figura 1.6 *Frazione massiva di CH₄ in un piano orizzontale a metà del tubo. Da Dixon et al (2007)*

Alcune considerazioni. Industrialmente, la geometria di reattore per steam reforming più utilizzata è quella tubolare, riscaldato esternamente da dei bruciatori e con il catalizzatore caricato sotto forma di particelle più o meno grandi. È abbastanza risaputo che queste soluzioni, viste anche le notevoli dimensioni (ordine di grandezza dei metri), facilmente soffrono di limitazioni da trasferimento di materia e/o energia e che i profili radiali di concentrazione/temperatura difficilmente sono “piatti”. Al contrario, soluzioni come il reattore a piastre descritto in Zafir, Graviilidis (2003) o reattori di tipo monolitico, sembrano essere più refrattari a questo tipo di problemi, anche se, al momento, sono molto diffusi a livello di sperimentazione o in applicazioni particolari ma non altrettanto a livello di grandi impianti industriali. Probabilmente in futuro i reattori a piastre/monolitici diventeranno la norma ma, per il momento, lo standard rimane il reattore tubolare a letto fisso di pellets; è chiaro dunque che bisogna cercare di migliorare l’esercizio di questi reattori al fine di raggiungere prestazioni migliori a costi ancora inferiori.

Capitolo 2

Dati sperimentali

Nella prima parte di questo capitolo vengono presentati alcuni lavori sperimentali sullo *steam reforming* presenti in letteratura nei quali siano pubblicati anche i dati ottenuti nelle prove, riportati direttamente sotto forma di tabelle oppure come grafici, dai quali è comunque possibile estrarre i valori numerici, così da poterli eventualmente utilizzare nelle simulazioni. Nel caso dei grafici, viene mantenuta anche la didascalia originale, per favorire la comprensione della simbologia utilizzata nei grafici stessi. Nella seconda parte viene invece verificata la consistenza termodinamica dei dati stessi, mediante il confronto con i risultati di calcoli di equilibrio termodinamico effettuati in MatLab con l'ausilio del software Cantera.

2.1 Dati pubblicati

Xu e Froment (1989, a) conducono esperimenti di steam reforming in un reattore tubolare in acciaio al Ni-Cr riscaldato esternamente, della lunghezza di 10 cm e diametro interno di 1,07 cm in cui è disperso il catalizzatore Ni-MgAl₂O₄ macinato in particelle del diametro medio di 2 mm; il contenuto totale di catalizzatore è di 0,4 g. Le condizioni delle prove per *Steam Reforming*, *Water-Gas-Shift* inversa e Metanazione sono riportate nelle Tabelle 2.1 e 2.2. I composti utilizzati sono acqua deionizzata, metano puro al 99.95%, idrogeno al 99.99% e anidride carbonica al 99.5%.

Tabella 2.1 Condizioni sperimentali per la reazione di SR. Da Xu, Froment (1989, a)

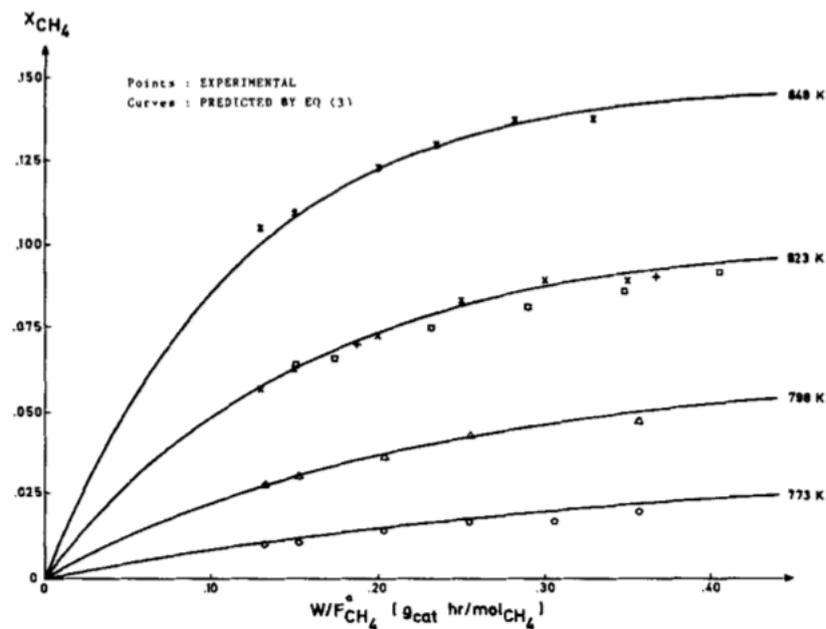
P [bar]	H ₂ O/CH ₄ molar	H ₂ /CH ₄ molar	T [K]
5.0	5.0		
5.0	3.0		
10.0	3.0	1.25	773,798,823,848
15.0	5.0		
3.0	5.0		
3.0	3.0		

Tabella 2.2 Condizioni sperimentali per le reazioni di WGS inversa e Metanazione

P	H ₂ /CO ₂	T
[bar]	molar	[K]
8.0		
10.0	1.0, 0.5	573,598,623,648,673
3.0		
10.0		

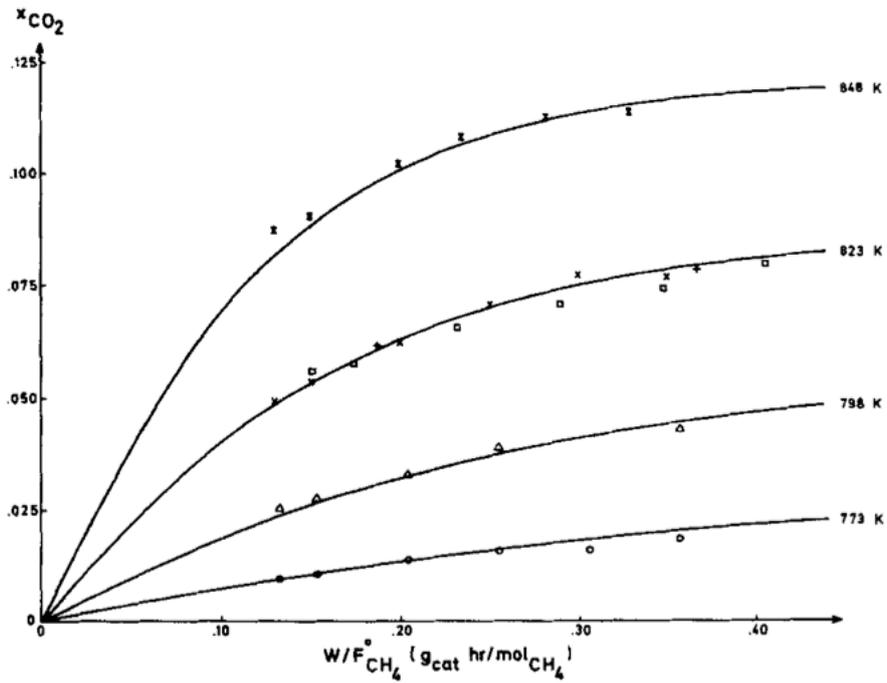
Come si può notare in Tabella 2.1, in tutte le prove di SR viene alimentato idrogeno in rapporto 1.25 rispetto al metano: spesso l'idrogeno è alimentato anche in impianti industriali, ma sicuramente non in quantità così elevate.

I dati sperimentali ottenuti sono riportati nelle seguenti figure (2.1 e 2.2 per SR, dove il reagente principale è il metano; 2.3 e 2.4 per WGS e metanazione dove il reagente è la CO₂). [Purtroppo, essendo l'articolo datato, la qualità delle immagini non è molto buona].



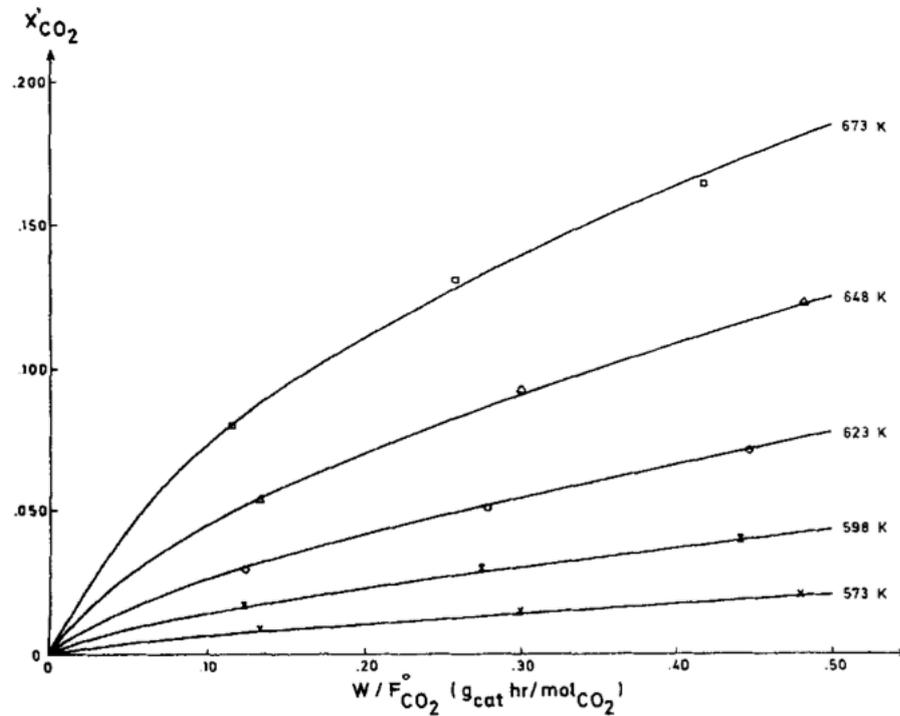
**Total conversion of methane vs. space time:
W/F_{CH₄}, p_t = 10 bar, steam to methane molar ratio = 3.**

Figura 2.1 Conversione di metano contro space time a varie temperature. Da Xu, Froment (1989, a).



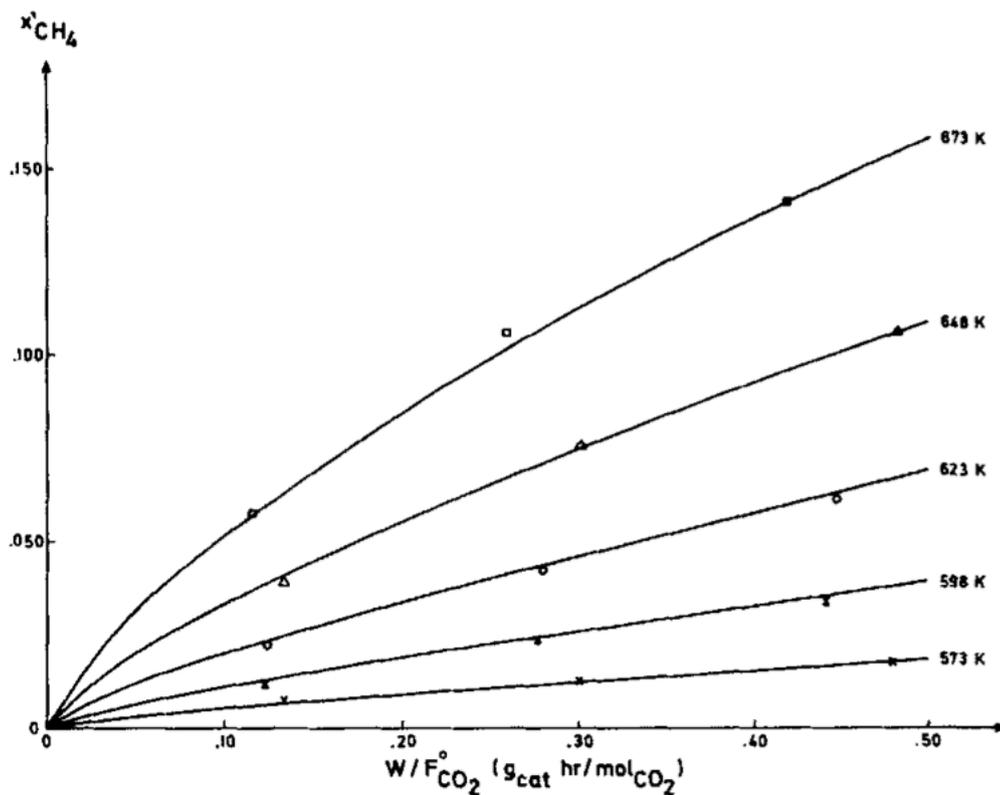
Conversion of methane into CO₂ vs. space time:
 W/F_{CH_4} , $p_t = 10$ bar, steam to methane molar ratio = 3.

Figura 2.2 Conversione del metano in anidride carbonica contro space time a varie temperature. Da Xu, Froment (1989, a).



Total conversion of CO₂ vs. space time:
 W/F_{CO_2} , $p_t = 10$ bar, molar H₂/CO₂ = 1.0.

Figura 2.3 Conversione dell'anidride carbonica contro space time a varie temperature. Da Xu, Froment (1989, a).



**Conversion of CO₂ into methane vs. space time:
 W/F'_{CO_2} , $p_t = 10$ bar, molar $H_2/CO_2 = 1.0$.**

Figura 2.4 Conversione dell'anidride carbonica in metano contro space time a varie temperature. Da Xu, Froment (1989, a).

Il lavoro di Hou e Hughes (2001), nasce dalla tesi di dottorato di Hou (1998), in cui vengono condotti esperimenti di SR e WGS inversa in un reattore integrale, costituito da un tubo in acciaio inossidabile del diametro interno di 1 cm e lunghezza 33.8 cm; il catalizzatore è Ni/a-Al₂O₃ macinato in particelle del diametro medio di 0.15 mm, per una massa di 0.1/0.3 g per SR e WGS rispettivamente. I gas utilizzati negli esperimenti sono metano, anidride carbonica e idrogeno, tutti con purezza superiore al 99%; l'idrogeno è alimentato in rapporto molare 1:1 con il metano (anche in questo caso è una quantità eccessiva, impraticabile industrialmente) per evitare una disattivazione troppo rapida del catalizzatore. Le condizioni sperimentali sono riportate nelle Tabelle 2.3 e 2.4.

Tabella 2.3 Condizioni sperimentali per SR

P [kPa]	T [K]	H₂O:CH₄:H₂ molar ratio
120	748,773,798,823	4:1:1
120	748,773,798,823	5.5:1:1
300	748,773,798,823	5.5:1:1
450	798,823	5.5:1:1
600	748,773,798,823	5.5:1:1
120	748,773,798,823	7:1:1

Tabella 2.4 Condizioni sperimentali per WGS inversa

P [kPa]	T [K]	H₂/CO₂ molar
120	598,623,648,673	0.75
120	598,623,648,673	0.5

Nelle successive figure (da 2.5 a 2.11) si riportano i valori numerici dei dati sperimentali ottenuti in Hou (1998), ricordando che le concentrazioni di metano, anidride carbonica e monossido di carbonio sono *misurate* mentre la concentrazione di idrogeno e il consumo di vapore d'acqua sono *calcolati* attraverso un bilancio di materia sugli atomi di idrogeno e di ossigeno rispettivamente. Infine, una nota per la lettura dei dati: con X_{CH_4} si intende la conversione del metano nella reazione di SR e la conversione dell'anidride carbonica in metano nella WGS inversa; con X_{CO_2} si intende la conversione dell'anidride carbonica nella WGS inversa e la conversione di metano in anidride carbonica nella reazione di *steam reforming*. S_{CO_2} è la selettività verso l'anidride carbonica ma l'espressione usata per calcolarla (ed è ben noto che si usano diverse definizioni di selettività per cui si dovrebbe sempre riportare l'espressione utilizzata) non è indicata; da una rapida analisi dei dati comunque, si nota che con buona approssimazione, risulta $X_{CO_2} = S_{CO_2} * X_{CH_4}$. Per quanto riguarda invece gli esperimenti di WGS inversa, si nota che risulta $X_{CO_2} = X_{CH_4} + X_{CO}$.

W/ F _{CH4} kgcat. s/kmol	2160	4320	65161	8712	10872	13356
T K	X _{CH4} %					
748	2.65	5.36	7.45	9.56	12.14	14.06
773	4.17	8.54	12.25	16.62	20.25	22.94
798	7.36	13.55	19.05	23.48	28.35	31.56
823	12.80	22.80	29.61	34.92	40.87	43.53
	X _{CO2} %					
748	2.55	5.13	7.12	9.10	11.56	13.32
773	3.99	8.1	11.48	15.63	18.9	21.33
798	6.86	12.56	17.35	21.16	25.56	28.23
823	11.43	20.24	25.68	30.10	35.11	37.42
	S _{CO2}					
748	.9626	.9566	.9554	.9517	.9525	.9484
773	.9517	.9475	.9382	.9407	.9329	.9297
798	.9322	.9269	.9109	.9012	.9016	.8946
823	.8928	.8878	.8671	.8620	.8591	.8597

P_r=120 kPa, H₂O/CH₄/H₂= 4/1/1

Figura 2.5 Dati sperimentali di SR (I). Da Hou(1998).

W/ F _{CH4} kgcat s/kmol	2880	4320	6576	8712	10872	13356
T K	X _{CH4} %					
748	2.18	3.46	5.43	7.36	9.36	11.67
773	3.86	6.13	9.92	13.00	16.44	19.72
798	6.24	9.24	14.67	19.48	24.20	28.54
823	10.59	15.37	22.09	29.20	35.28	40.58
	X _{CO2} %					
748	2.13	3.36	5.26	7.10	9.00	11.25
773	3.71	5.83	9.40	12.39	15.57	18.79
798	5.96	8.68	13.75	18.21	22.89	26.45
823	9.82	14.13	19.88	26.46	31.92	36.26
	S _{CO2}					
748	.9662	.9699	.9681	.9643	.9625	.9634
773	.9606	.9506	.9542	.9533	.9471	.9529
798	.9542	.9398	.9372	.9346	.9276	.9268
823	.9276	.9200	.9001	.8888	.9050	.8927

P_r=120 kPa, H₂O/CH₄/H₂= 5.5/1/1

Figura 1.6 Dati sperimentali di SR (II). Da Hou(1998).

W/ F _{CH4} kgcat s/kmol	1.2	1.81	2.42	3.02	3.71
T K	X _{CH4} %				
748	3.61	5.64	7.89	9.87	12.10
773	5.50	8.50	11.67	14.50	17.19
798	8.13	12.61	16.45	20.23	24.50
823	13.50	20.50	28.08	33.76	38.33
	X _{CO2} %				
748	3.52	5.58	7.69	9.58	11.76
773	5.34	8.21	11.24	13.93	16.54
798	7.83	12.09	15.68	19.08	23.13
823	12.67	19.06	25.82	30.73	34.87
	S _{CO2}				
748	.9775	.9762	.9737	.9713	.9713
773	.9718	.9643	.9643	.9605	.9625
798	.9620	.9592	.9528	.9456	.9430
823	.9394	.9301	.9190	.9105	.9102

P_r=120 kPa, H₂O/CH₄/H₂= 7/1/1

Figura 2.7 Dati sperimentali di SR (III). Da Hou(1998).

W/ F _{CH4} Kgcat s/kmol	2880	4320	6576	8712	10872	13356
T K	X _{CH4} %					
748	3.08	5.06	7.91	10.45	12.39	15.43
773	5.57	8.80	12.78	16.50	18.75	22.75
798	8.79	13.85	20.53	23.38	28.72	32.55
823	11.64	18.32	24.85	31.11	37.18	39.84
	X _{CO2} %					
748	3.00	4.93	7.78	10.11	11.94	14.79
773	5.37	8.49	12.22	15.71	17.83	21.53
798	8.16	12.85	19.08	21.69	26.51	29.84
823	10.79	16.85	22.65	27.91	33.32	35.45
	S _{CO2}					
748	.9732	.9751	.9710	.9670	.9635	.9584
773	.9635	.9653	.9560	.9520	.9507	.9465
798	.9284	.9279	.9289	.9279	.9232	.9167
823	.9271	.9195	.9114	.8972	.8962	.8899

P_r= 300 kPa, H₂O/CH₄/H₂= 5.5/1/1

Figura 2.8 Dati sperimentali di SR (IV). Da Hou(1998).

W/ F _{CH4} Kgcats/kmol	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75
T K	X _{CH4} %					
748	3.68	4.75	6.14	7.23	8.07	9.00
773	5.55	7.81	9.78	11.36	12.44	13.40
798	8.22	12.41	15.20	17.93	19.05	19.58
823	13.90	18.15	20.98	24.41	26.96	28.39
	X _{CO2} %					
748	3.56	4.67	6.00	7.06	7.85	8.76
773	5.36	7.53	9.42	10.91	11.93	12.81
798	7.47	11.52	14.16	16.71	17.81	18.26
823	12.10	16.17	18.72	21.96	24.40	25.74
	S _{CO2}					
748	.9674	.9832	.9778	.9765	.9727	.9733
773	.9658	.9641	.9632	.9604	.9590	.9560
798	.9088	.9283	.9316	.9320	.9349	.9326
823	.8705	.8909	.8923	.8996	.9050	.9067

P_T= 600 kPa, H₂O/CH₄/H₂= 5.5/1/1

Figura 2.9 Dati sperimentali di SR (V). Da Hou(1998).

W/ F _{CO2} Kgcats/kmol	720	900	1080	1440	1800
T K	X _{CO2} %				
598	2.30	2.57	2.81	3.24	3.77
623	4.17	4.58	4.99	5.75	6.30
648	7.16	7.84	8.29	8.93	9.64
673	10.36	11.07	11.60	12.00	12.48
	X _{CH4} %				
598	0.45	0.51	0.61	0.76	1.11
623	0.88	1.04	1.22	1.56	1.88
648	1.59	1.89	2.16	2.62	3.20
673	2.45	2.81	3.19	3.85	4.88
	X _{CO} %				
598	1.85	2.06	2.20	2.48	2.60
623	3.29	3.54	3.77	4.19	4.42
648	5.57	5.95	6.13	6.31	6.44
673	7.91	8.26	8.41	8.15	7.60

P_T=120 kPa, H₂/CO₂ = 0.50/1

Figura 2.10 Dati sperimentali di WGS inversa (I). Da Hou(1998).

W/ F _{CO2} kgcat s/kmol	720	900	1080	1440	1800
T K	X _{CO2} %				
598	2.54	2.84	3.12	3.50	3.91
623	4.46	5.07	5.54	6.26	6.98
648	8.15	8.77	9.32	10.45	11.16
673	12.16	13.00	14.36	15.06	15.66
	X _{CH4} %				
598	0.54	0.65	0.75	0.94	1.16
623	1.06	1.28	1.51	1.86	2.29
648	2.04	2.36	2.67	3.39	4.14
673	3.18	3.74	4.93	5.86	6.98
	X _{CO} %				
598	2.00	2.19	2.37	2.56	2.75
623	3.40	3.79	4.03	4.40	4.69
648	6.11	6.41	6.65	7.06	7.32
673	8.98	9.26	9.43	9.20	8.68

P_t=120 kPa, H₂/CO₂= 0.75/1

Figura 2.11 Dati sperimentali di WGS inversa (II). Da Hou(1998).

Hu *et al.* (2003) conducono esperimenti di SR in un reattore tubolare in quarzo di diametro interno pari a 8mm, con catalizzatore Ni/ZrO₂ caricato come letto fisso in quantità di 0.2 – 0.5 g. La pressione è atmosferica e l'alimentazione è costituita da CH₄/H₂O/N₂. Anche in questo caso la selettività non è definita esplicitamente; si suppone sia calcolata come rapporto tra moli di prodotto ottenute e moli di prodotto ottenibili se tutto il reagente reagito avesse dato quell'unico prodotto. In questo lavoro i dati sperimentali sono riportati sotto forma di grafici (figure da 2.12 a 2.15).

Si osserva che in generale la temperatura favorisce sia una maggiore conversione di metano sia una maggiore selettività a CO; questo potrebbe essere spiegato dal fatto che la WGS, che consuma CO, è favorita dalle basse temperature (è esotermica). Al crescere del rapporto steam/carbon invece, la conversione di metano è ancora crescente, mentre la selettività a CO decresce, molto probabilmente in favore di una maggior produzione di CO₂, vista la maggior disponibilità di atomi di ossigeno. In figura 2.14 questo fatto è lampante poichè a steam/carbon pari a 4 e 600°C si nota un brusco decremento, ma gli autori non danno nessuna spiegazione particolare. In Figura 2.15 l'effetto della velocità spaziale. Si nota che al crescere della velocità spaziale (ossia al diminuire del tempo di contatto con il catalizzatore) la

conversione di metano diminuisce, a causa della maggiore difficoltà delle specie ad adsorbirsi sulla superficie e quindi reagire.

Scopo del lavoro era di testare l'attività del catalizzatore Ni/ZrO₂ nello steam reforming, motivato dal fatto che in base ad altri studi il supporto ZrO₂ si è dimostrato essere molto stabile alle alte temperature e molto resistente alla formazione di coke e conseguente disattivazione. I dati sperimentali riportati nelle figure confermano effettivamente questo buon comportamento; resta il dubbio su quanto il supporto in questione possa essere economicamente competitivo con l'usuale allumina.

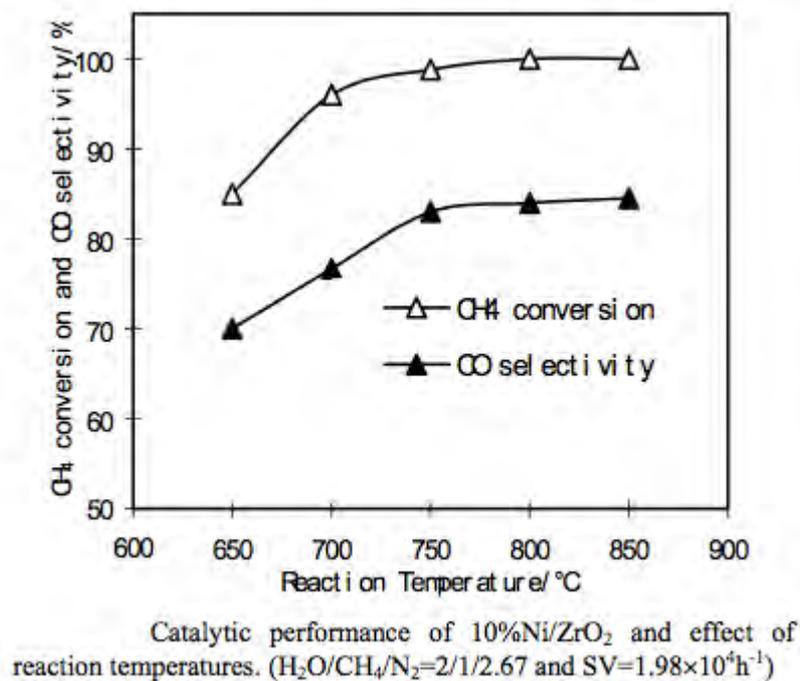


Figura 2.12 Conversione di metano e selettività verso il monossido di carbonio contro temperatura. Da Hu et al(2003).

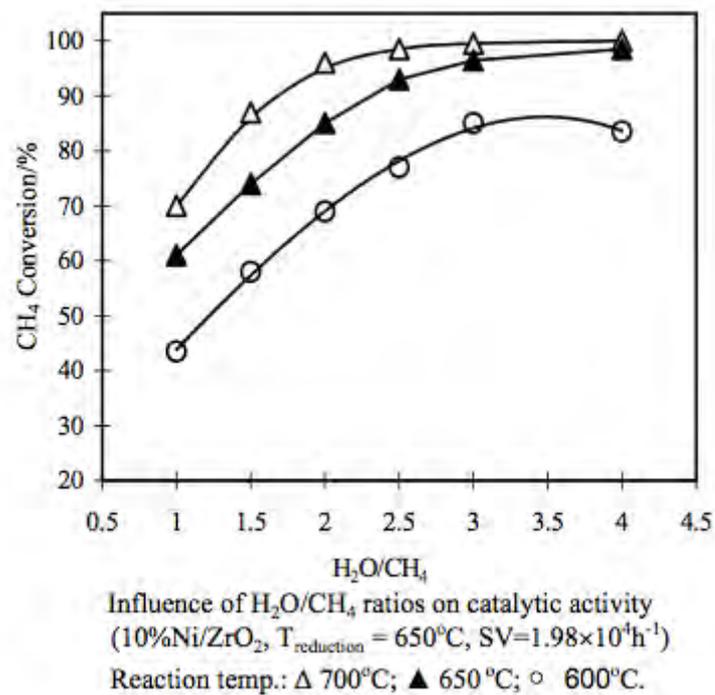


Figura 2.13 Conversione di metano contro rapporto steam:carbon a varie temperature. Da Hu et al. (2003).

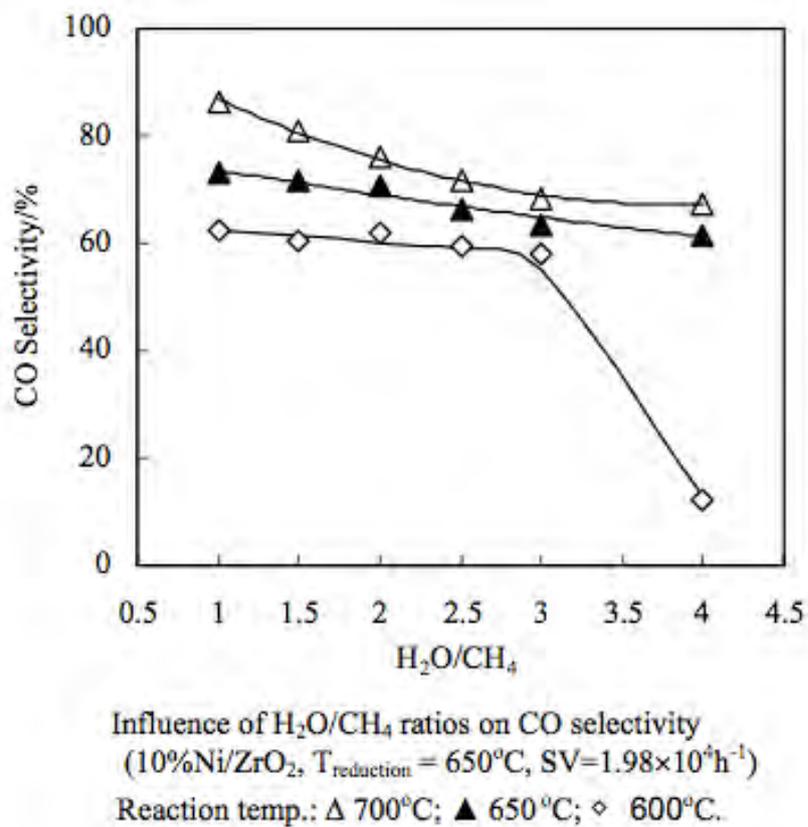


Figura 2.14 Selettività verso il monossido di carbonio contro rapporto steam:carbon a varie temperature. Da Hu et al. (2003).

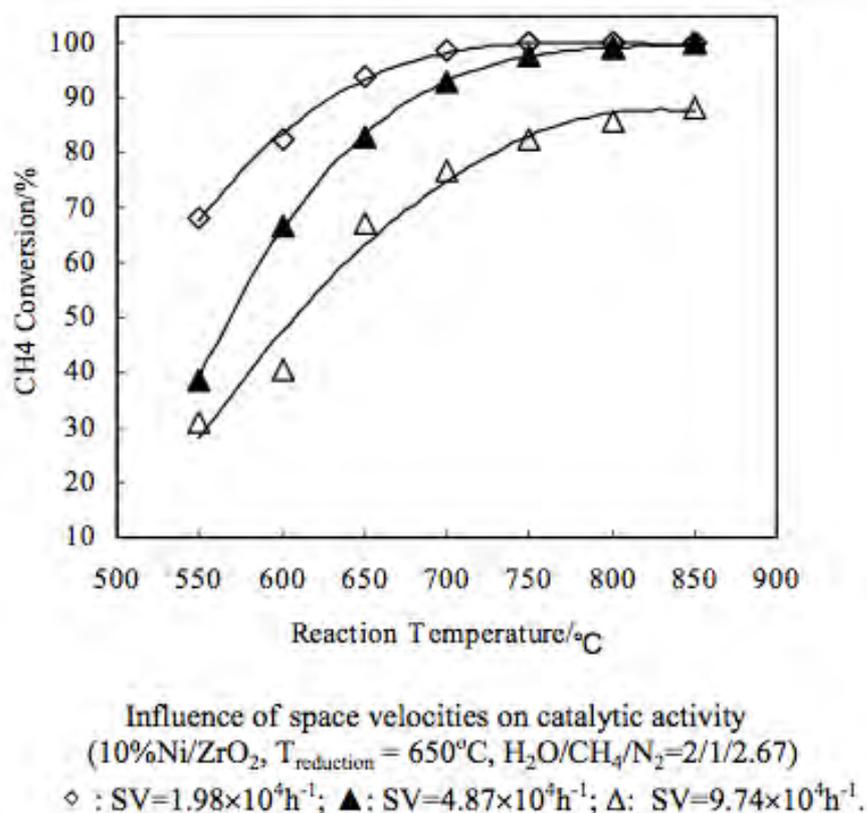
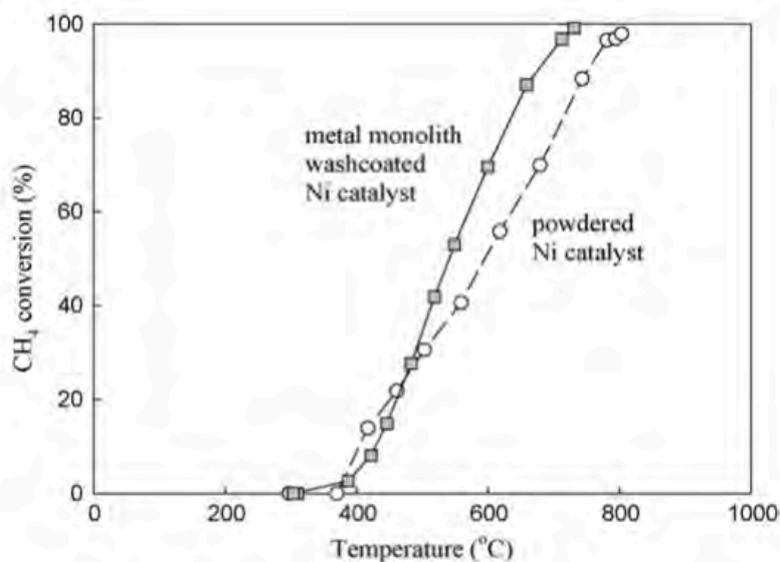


Figura 2.15 Conversione di metano contro temperatura a varie velocità spaziali. Da Hu et al. (2003)

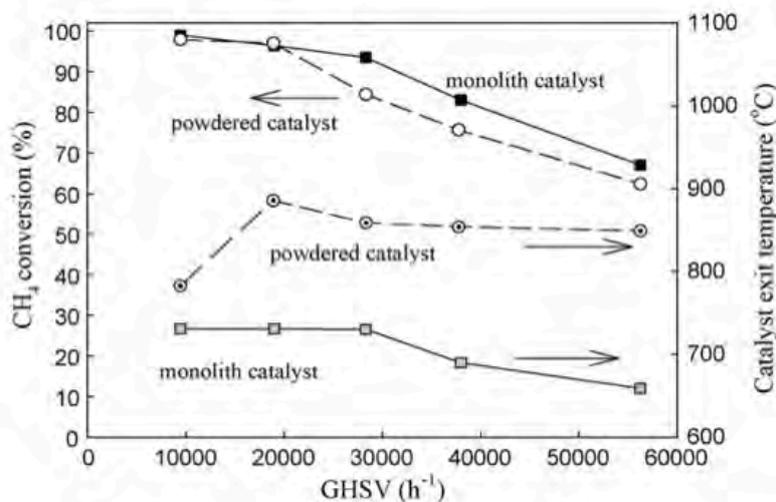
Ryu *et al.* (2007) conducono esperimenti di SR in un reattore tubolare in quarzo, di diametro interno pari a 2.22 cm e a pressione atmosferica. Il catalizzatore adottato è Ni su MgO/Al₂O₃ ma viene utilizzato in due forme diverse: nella prima è depositato su un monolita metallico (FeCr) con densità di celle di 640 cpi, diametro 2.2 cm e altezza 2 cm; nella seconda si trova sotto forma di polvere, con particelle del diametro medio di 3-4 mm. Il confronto tra le due forme di catalizzatore è condotto a parità di volume (15.2 cm³) ma, mentre nella forma in polvere questo corrisponde a 17 g di catalizzatore, nel monolita questo volume ne contiene solamente 3 g. L'alimentazione al reattore è costituita da H₂O/CH₄ in rapporto (S/C) pari a 3, costante in tutte le prove. I dati sperimentali sono riportati sotto forma di grafici (figure 2.16 e 2.17).

Come si può vedere dalle figure, la configurazione a monolita offre prestazioni migliori in termini di conversione del metano, nonostante la minore quantità di catalizzatore, principalmente grazie alle migliori capacità di trasferimento di materia e calore. Come in altri casi, le condizioni operative adottate (rapporto steam/carbon pari a 3) sono eccessivamente lontane dalla pratica industriale.



Comparison of temperature-programmed steam methane reforming reactions; powdered Ni catalyst vs. metal monolith wash-coated Ni catalyst, catalyst volume: 15.2 cm³, GHSV = 9443 h⁻¹.

Figura 2.16 Conversione di metano contro temperatura per entrambe le forme di catalizzatore. Da Ryu et al. (2007).



Change in methane conversion of steam reforming reaction as function of GHSV (powdered Ni catalyst vs. metal monolith wash-coated Ni catalyst).

Figura 2.17 Conversione di metano e temperatura all'uscita del catalizzatore contro GHSV per entrambe le forme di catalizzatore. Da Ryu et al. (2007).

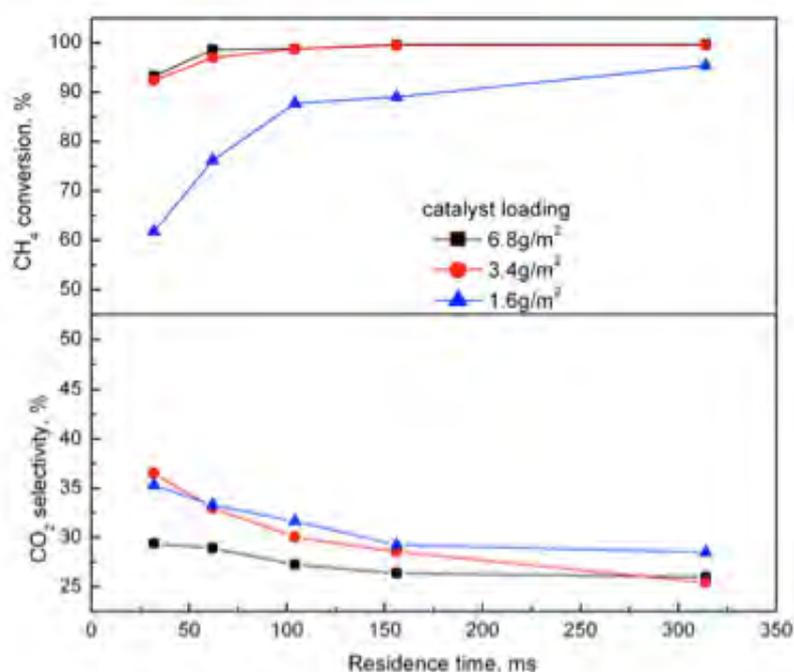
Zhai et al. (2011) conducono esperimenti di SR in un reattore a microcanali, costituito da due piastre metalliche sovrapposte, lontane 0.4 cm, larghe 1.8 cm e lunghe 5.5 cm (in realtà quindi c'è un solo canale). Il catalizzatore, Ni/a-Al₂O₃, è depositato sulle facce interne delle piastre. L'alimentazione è costituita da H₂O/CH₄ con portate totali nel range 16-360 mL/min. I dati

sperimentali sono riportati come grafici (figure da 2.18 a 2.20). Alcune note per l'interpretazione dei grafici: il tempo di residenza è definito come il rapporto tra il volume del microcanale e la portata volumetrica totale alle condizioni d'ingresso (temperatura della prova e $P = 101 \text{ kPa}$); per quanto riguarda invece la conversione del metano e la selettività verso l'anidride carbonica, esse sono definite dalle seguenti equazioni 2.1 e 2.2:

$$X_{CH_4} = \left(1 - \frac{f_{CH_4}}{f_{CH_4} + f_{CO} + f_{CO_2}}\right) \times 100\% \quad (2.1)$$

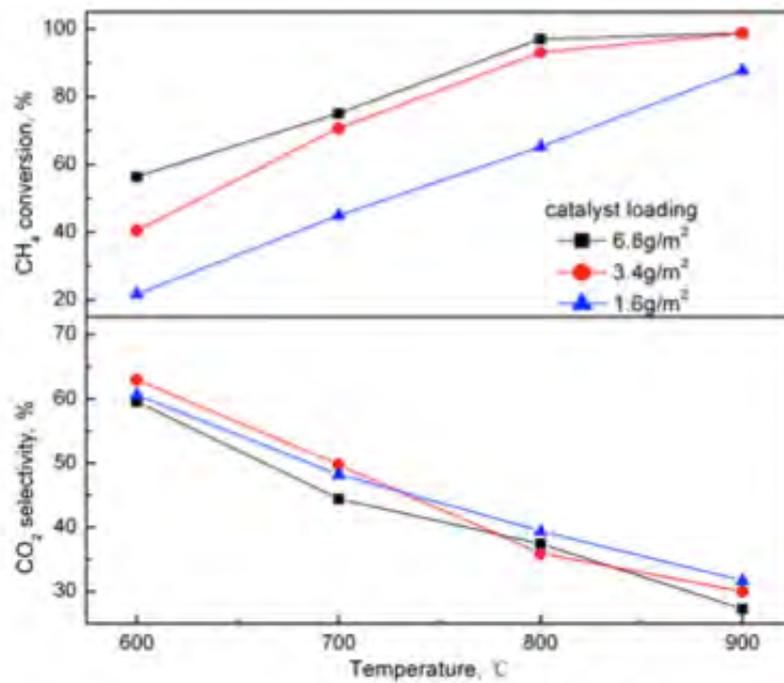
$$S_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{f_{CO} + f_{CO_2}} \times 100\% \quad (2.2)$$

dove con f_i si intende la frazione molare del componente "i" nei gas di uscita.



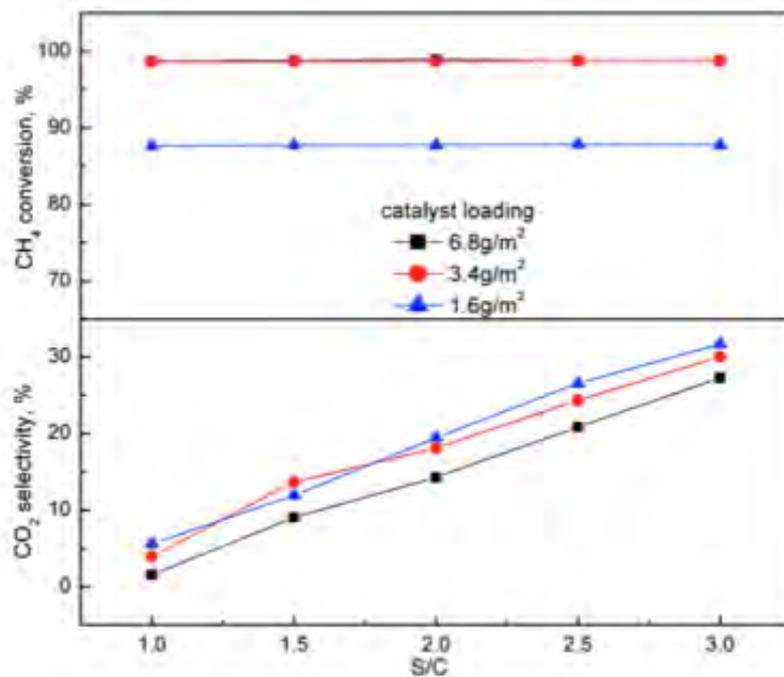
Influence of residence time on catalytic performance of Ni catalyst plate in reactor-II ($T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $S/C = 3.0$).

Figura 2.18 Conversione di metano e selettività verso la CO₂ contro il tempo di residenza a varie densità superficiali di catalizzatore. Da Zhai et al. (2011).



Influence of oven temperature on catalytic performance of Ni catalyst plate in reactor-II (residence time = 100 ms, S/C = 3.0).

Figura 2.19 Conversione di metano e selettività verso la CO₂ contro la temperatura a varie densità superficiali di catalizzatore. Da Zhai et al. (2011).



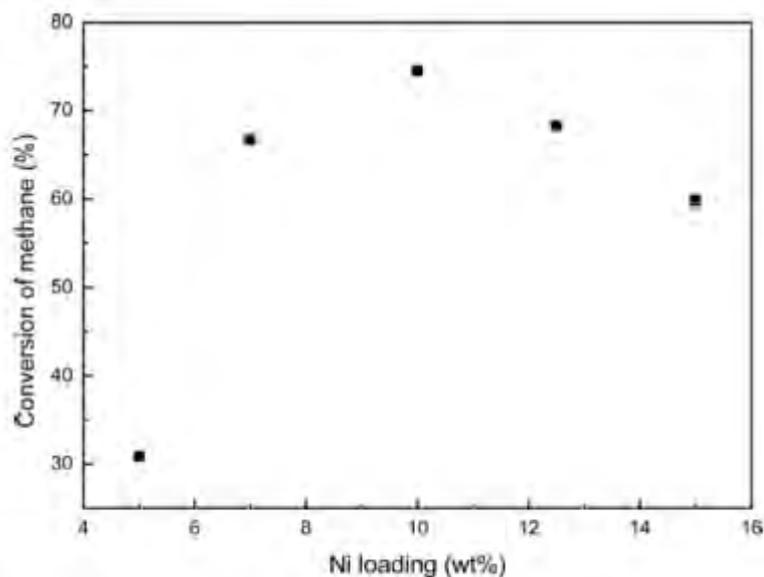
Influence of S/C ratio on catalytic performance of Ni catalyst plate in reactor-II (residence time = 100 ms, T = 900 °C).

Figura 2.20 Conversione di metano e selettività verso la CO₂ contro rapporto steam:carbon a varie densità superficiali di catalizzatore. Da Zhai et al. (2011).

Dalla Figura 2.18 si può notare l'effetto del tempo di residenza sulle prestazioni del reattore. La conversione di metano rimane molto alta (>90%) nell'intervallo considerato nei casi a maggior contenuto di catalizzatore mentre, nel caso a 1.6 g/m^2 si vede un evidente calo della conversione al diminuire del tempo di permanenza. Essa rimane comunque elevata, intorno al 60%: probabilmente ciò è dovuto alle condizioni operative di $T=900^\circ\text{C}$ e $S/C=3$, molto favorevoli all'avvicinamento all'equilibrio. In Figura 2.19 si nota l'effetto della temperatura. Benché nuovamente si lavori a $S/C=3$, si vede in modo chiaro la forte dipendenza delle prestazioni dalla temperatura, soprattutto nel caso a minor contenuto di catalizzatore dove, si passa da una conversione del 20% a 600°C al 90% circa a 900°C . Più interessante è notare la diminuzione di selettività a CO_2 all'aumentare della temperatura. Questo si spiega osservando che la conversione di metano aumenta con la temperatura e quindi aumenta la produzione di idrogeno il quale, a sua volta, consuma CO_2 nella water-gas-shift causando l'abbassamento della CO_2 in favore del CO. In figura 2.20 l'effetto del rapporto steam/carbon. I profili di conversione del metano, perfettamente piatti, non lasciano margini di dubbio: sicuramente si è raggiunto l'equilibrio termodinamico (si ricordi che è $T=900^\circ\text{C}$), altrimenti un aumento dello S/C avrebbe portato a un aumento della conversione. Anche l'effetto sulla selettività a CO_2 è chiaro: più acqua (vapore) in ingresso significa una maggiore disponibilità di ossigeno e quindi una preferenza per la formazione di CO_2 . In conclusione si può dire che effettivamente il reattore a microcanali si comporta bene anche a bassi tempi di residenza (Figura 2.18) ma che, come è intuibile, il vero ago della bilancia è la temperatura (Figura 2.19).

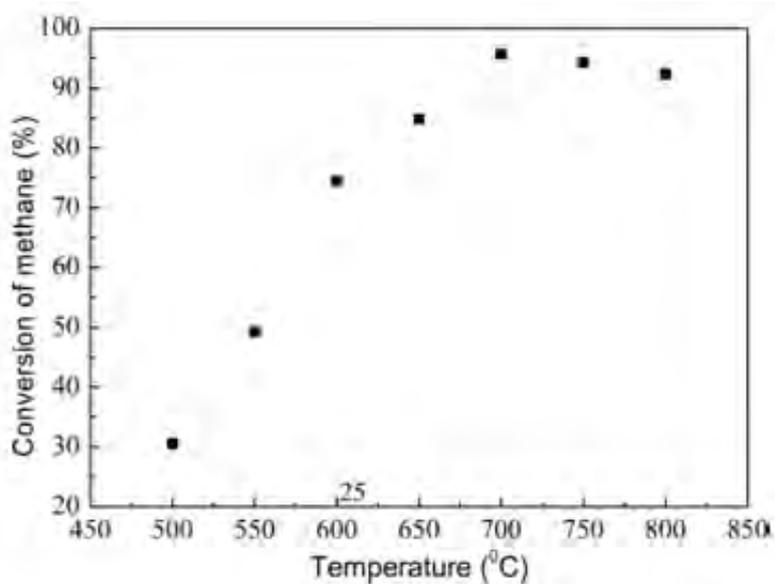
Barnali *et al.* (2013) conducono esperimenti di SR in un reattore tubolare del diametro interno di 10mm, inserito verticalmente all'interno di un forno cilindrico. Le particelle di catalizzatore, $\text{NiO-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, sono caricate assieme a particelle inerti nel reattore come letto fisso, per un'altezza del letto di 80 mm e una massa catalitica di 1 g. Le prove sono condotte in modo isoterma e a pressione atmosferica. I dati sono riportati sotto forma di grafici (figure da 2.21 a 2.24). Dalla Figura 2.21 si vede che la conversione di metano non è monotona con il contenuto di Ni, principalmente a causa di una peggiore dispersione del metallo e quindi di una minore area superficiale. In Figura 2.22 l'effetto della temperatura. Si nota un massimo di conversione di metano a 700°C e poi un leggero decremento verso gli 800°C . Questo viene spiegato con un abbassamento dell'attività a causa della formazione di coke che si è verificata; sembra un po' strano come ciò sia possibile visto l'elevato rapporto steam/carbon utilizzato, pari a 3.5. Tale valore è veramente molto alto e farebbe pensare che il coke eventualmente formatosi venisse rapidamente gassificato e quindi rimosso. In Figura 2.23

l'effetto di S/C. Anche qui l'andamento della conversione di metano non è monotono come ci si aspetterebbe e gli autori non danno nessuna spiegazione. Una possibilità potrebbe essere una maggiore saturazione dei siti di Ni da parte del vapore (vista l'abbondanza) e quindi una minore disponibilità di siti per il metano. L'andamento di Figura 2.24 è quello che ci si aspetta: a pari portata di alimentazione, una maggior quantità di catalizzatore aumenta la conversione dei reagenti.



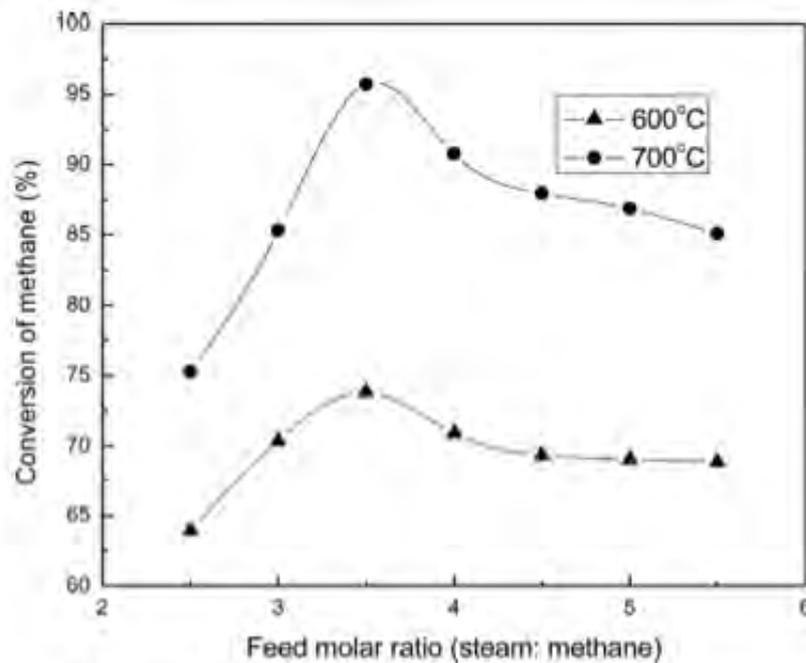
Effect of Ni loading on conversion of methane. Conditions: temperature, 600 °C; space-time, 11.31 kg cat h/kmol of CH₄; H₂O/CH₄ mole ratio, 3.5.

Figura 2.21 Conversione di metano contro massa di Ni. Da Barnali et al. (2013).



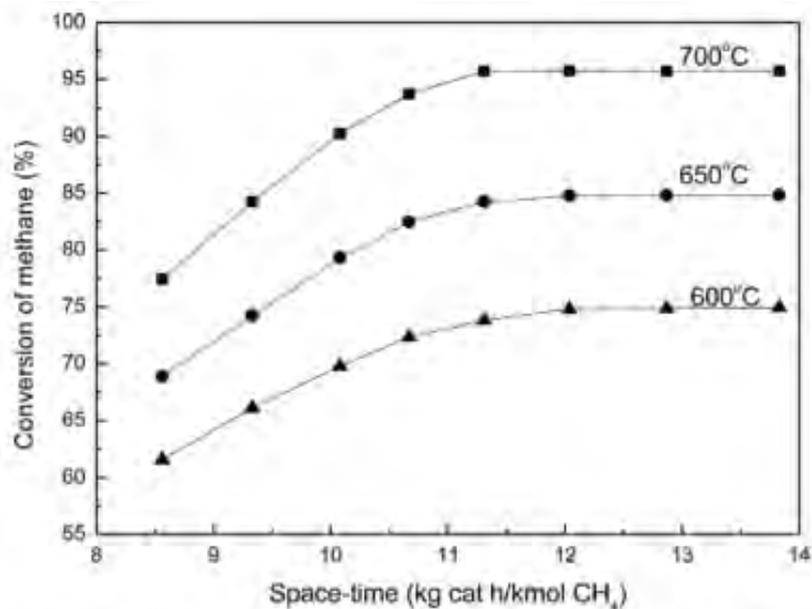
Effect of temperature on conversion of methane. Conditions: H₂O/CH₄ ratio, 3.5; space-time, 11.31 kg cat h/kmol of CH₄.

Figura 2.22 Conversione di metano contro temperatura. Da Barnali et al. (2013).



Effect of feed composition on methane conversion. Condition: space-time, 11.31 kg cat h/kmol of CH₄.

Figura 2.23 Conversione di metano contro rapporto steam:carbon a diverse temperature. Da Barnali et al. (2013).



Effect of space-time on conversion of methane. Condition: H₂O/CH₄ mole ratio, 3.5.

Figura 2.24 Conversione di metano contro space-time a diverse temperature. Da Barnali et al. (2013).

Alcune considerazioni generali sui dati sperimentali presentati.

Negli esperimenti di steam reforming di Xu, Froment (1989, a) e Hou, Hughes (2001), l'alimentazione al reattore è costituita non solo da acqua/metano ma anche da idrogeno,

utilizzato per evitare la rapida diminuzione di attività del catalizzatore a causa della deposizione di coke, prodotto dal cracking del metano a causa delle elevate temperature di reazione. Con analogo scopo, è anche comune la pratica di utilizzare elevati rapporti steam to carbon, così da gassificare l'eventuale carbone depositato sul catalizzatore; questo aspetto si ritrova in tutti gli altri lavori presentati in cui, ad ovvia esclusione dei casi in cui il rapporto S/C è la variabile indipendente dell'esperimento, le prove sono condotte a rapporti S/C piuttosto elevati, ossia $S/C \geq 2$, quando il valore teorico (stechiometrico) è pari a 1. Senza nulla togliere alla serietà dei vari autori, è inevitabile interrogarsi alla lettura di espressioni del tipo "... alle condizioni delle prove, non si è verificata la deposizione di coke..." poiché non è il frutto di qualche miglioramento nella tecnologia dello steam reforming, ma è il risultato dell'alimentazione utilizzata negli esperimenti. Dal punto di vista industriale infatti, è ovvia la volontà di lavorare senza alimentare idrogeno e a bassi rapporti S/C per limitare il consumo di vapore; condizioni queste, non adottate negli studi presentati. Per una panoramica più completa sullo steam reforming, sarebbe dunque stato più interessante se in questi lavori fossero state condotte anche prove in condizioni meno "ideali", in cui si fosse verificata deposizione di coke così da osservarne la produzione al variare delle condizioni operative e confrontarla con la produzione dei prodotti principali di reazione.

2.2 Consistenza termodinamica

Nei seguenti grafici sono riportati i dati sperimentali presentati nel paragrafo precedente (simboli) e l'equilibrio termodinamico alle stesse condizioni in cui i dati sono stati ottenuti (linea continua). Questa verifica serve per assicurarsi che i dati siano fisicamente accettabili e quindi utilizzabili. Nel caso in cui ci fossero discrepanze eccessive con la termodinamica, tali dati sarebbero da considerarsi privi di significato poiché, come è noto, la termodinamica fissa la condizione "ultima" di una reazione, un limite che non può essere oltrepassato.

I dati sperimentali sono stati estratti dai grafici con l'utilizzo di un programma MatLab mentre i calcoli di equilibrio sono svolti, sempre via MatLab, attraverso il software Cantera.

Hu *et al.* (2003)

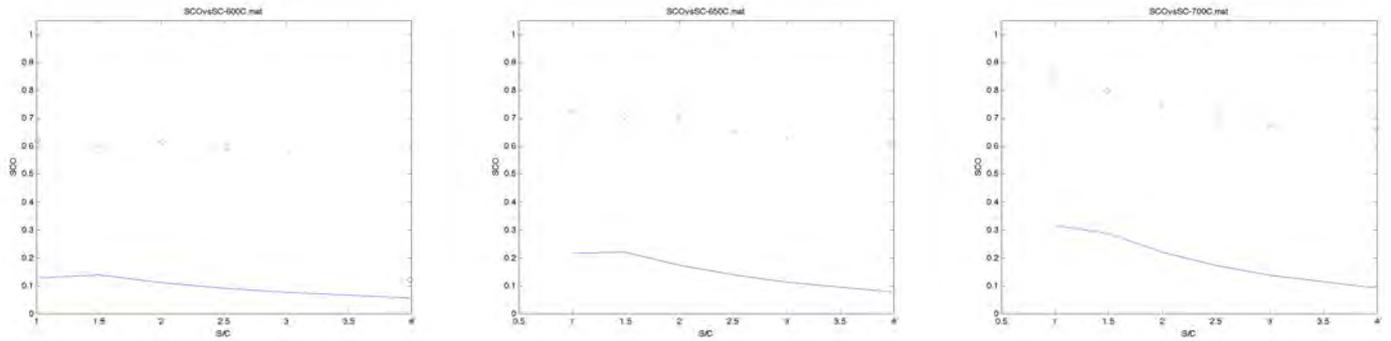


Figure 2.25, 2.26, 2.27 Selettività al CO contro steam:carbon a 600°C, 650°C, 700°C.

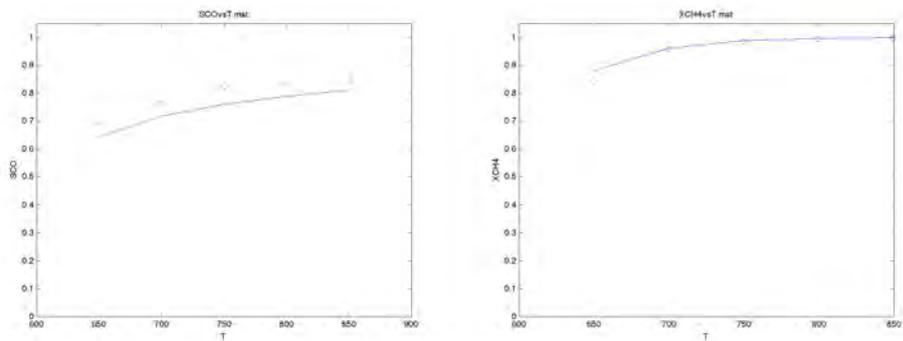


Figure 2.28, 2.29 Selettività al CO e conversione di metano contro temperatura [°C] a H₂O/CH₄/N₂ = 2/1/2.67

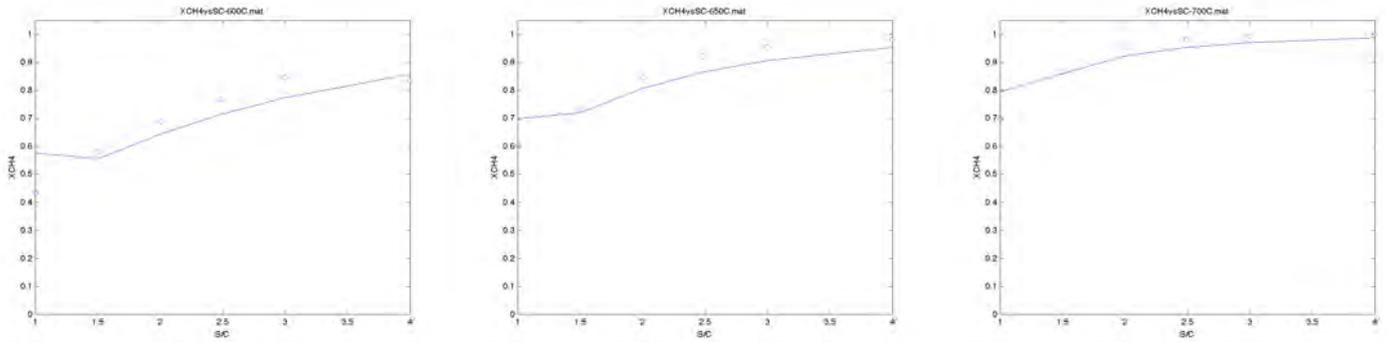
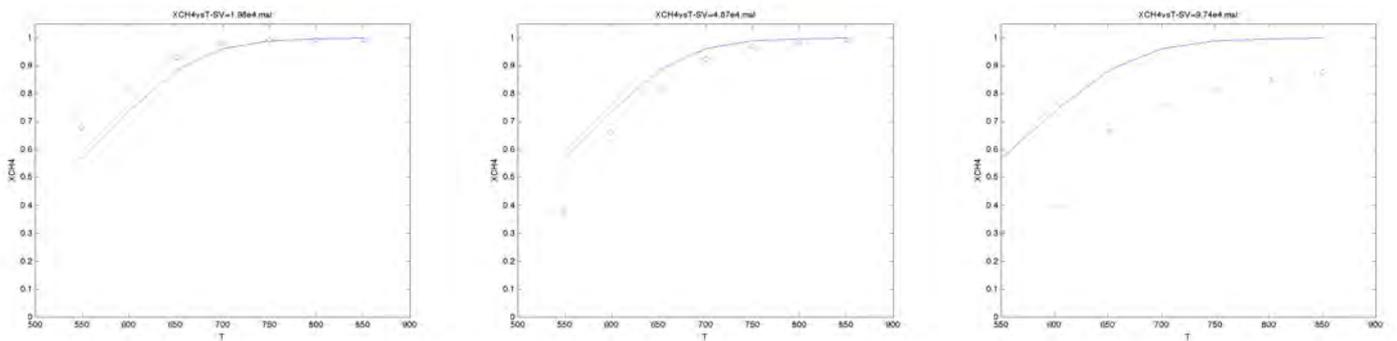


Figure 2.30, 2.31, 2.32 Conversione di metano contro steam:carbon a 600°C, 650°C, 700°C.



44 Figure 2.33, 2.34, 2.35 Conversione di metano contro temperatura [°C] a SV=1.98 10⁴, SV=4.87 10⁴, SV=9.74 10⁴ h⁻¹.

Ryu *et al.* (2007)

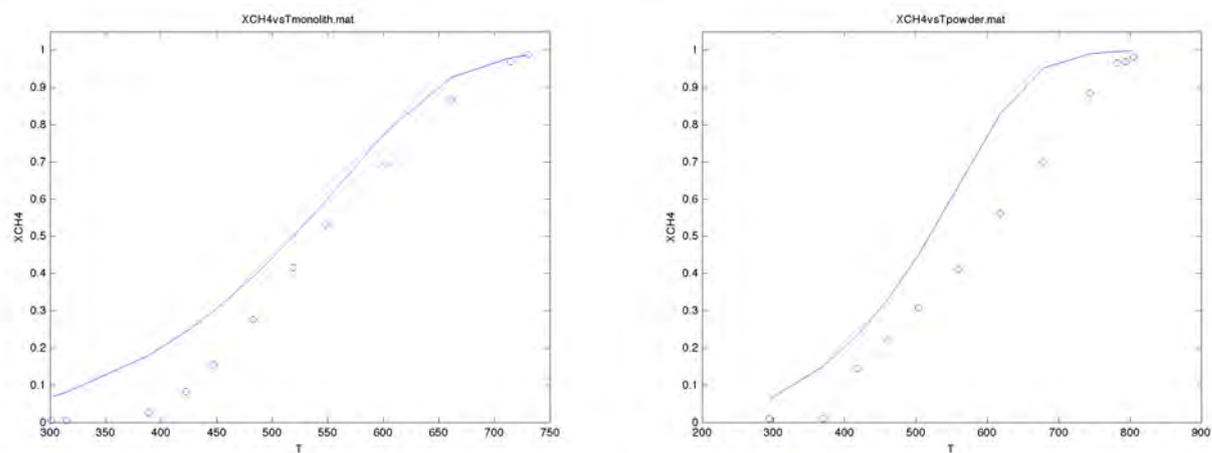


Figure 2.36, 2.37 Conversione di metano contro temperatura [$^{\circ}\text{C}$] per catalizzatore a monolita e in polvere.

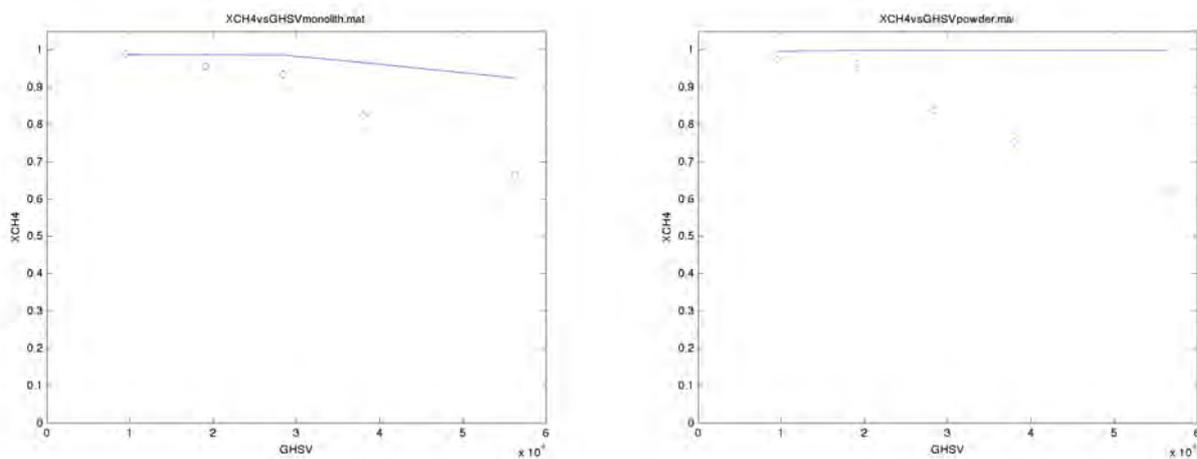


Figure 2.38, 2.39 Conversione di metano contro GHSV [h^{-1}] per catalizzatore a monolita e in polvere (N.B. T non costante)

Zhai *et al.* (2011)

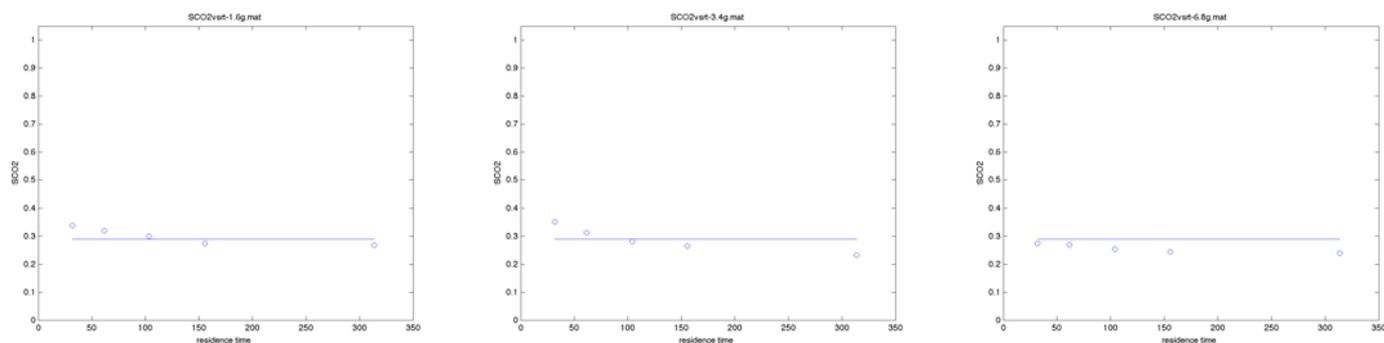


Figure 2.40, 2.41, 2.42 Selettività verso CO_2 contro tempo di residenza [ms] con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g ($S/C=3$, $T=900^{\circ}\text{C}$)

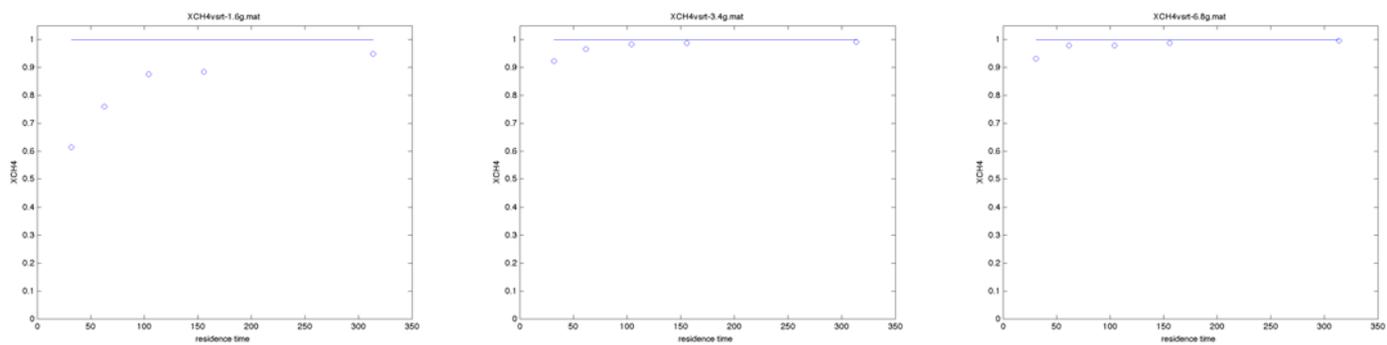


Figure 2.43, 2.44, 2.45 Conversione di metano contro tempo di residenza [ms] con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g (S/C=3, T=900°C)

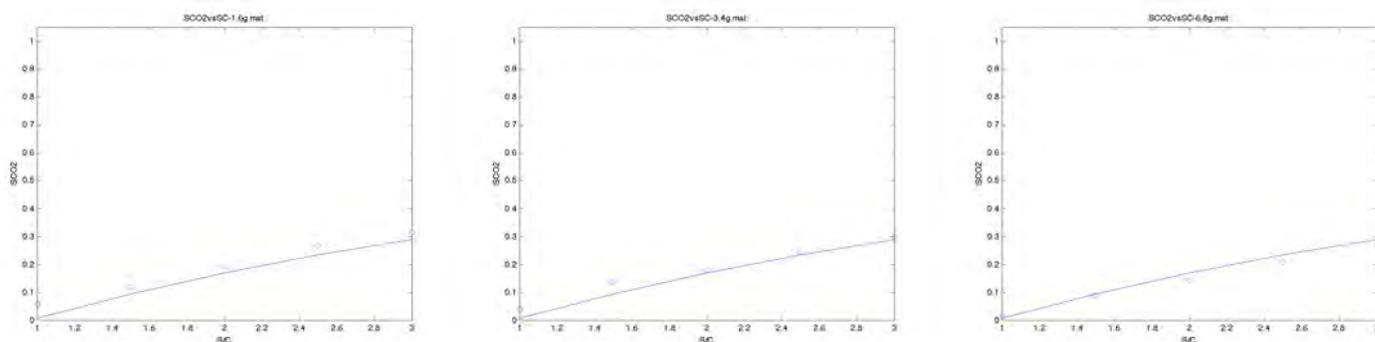


Figure 2.46, 2.47, 2.48 Selettività verso CO₂ contro steam:carbon con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g (t_{res}=100ms, T=900°C)

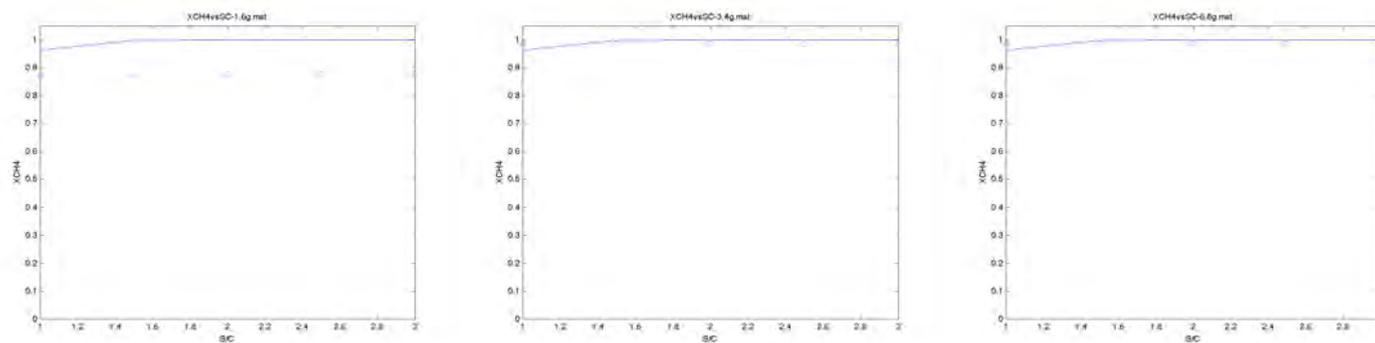


Figure 2.49, 2.50, 2.51 Conversione di metano contro steam:carbon con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g (t_{res}=100ms, T=900°C)

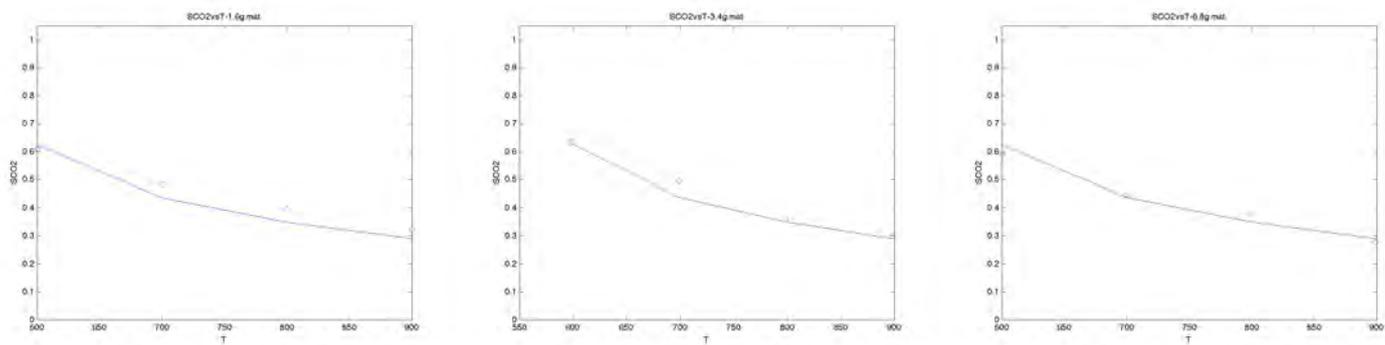


Figure 2.52, 2.53, 2.54 Selettività verso CO₂ contro temperatura [°C] con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g ($t_{res}=100ms$, $S/C=3$)

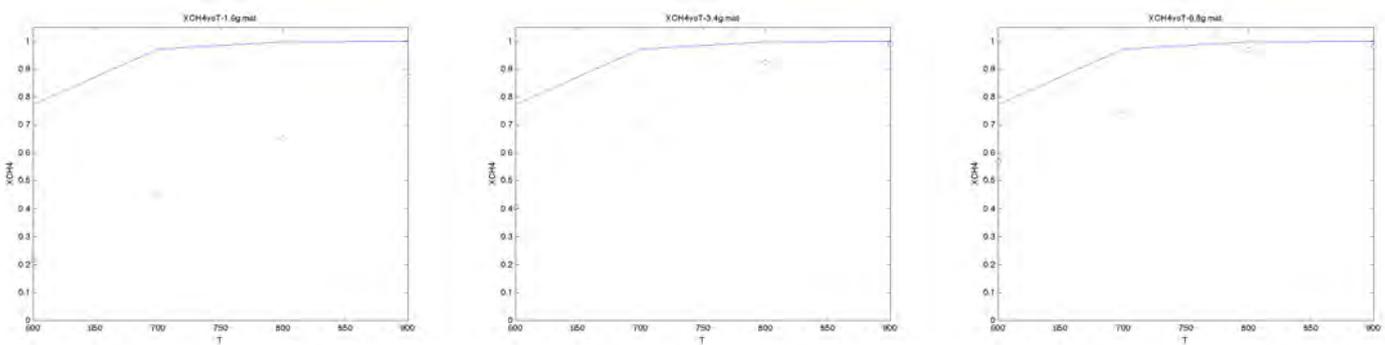


Figure 2.55, 2.56, 2.57 Conversione di metano contro temperatura [°C] con massa catalitica = 1.6g, 3.4g, 6.8g ($t_{res}=100ms$, $S/C=3$)

Barnali *et al.* (2013)

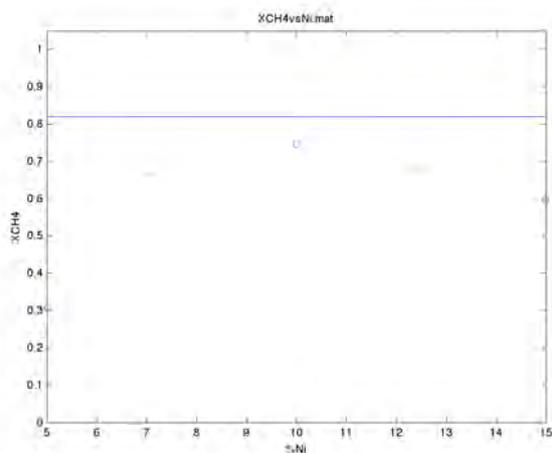


Figura 2.58 Conversione di metano contro %Ni ($T=600^{\circ}C$, $W/F=11.31kg\ h/kmol$, $S/C=3.5$)

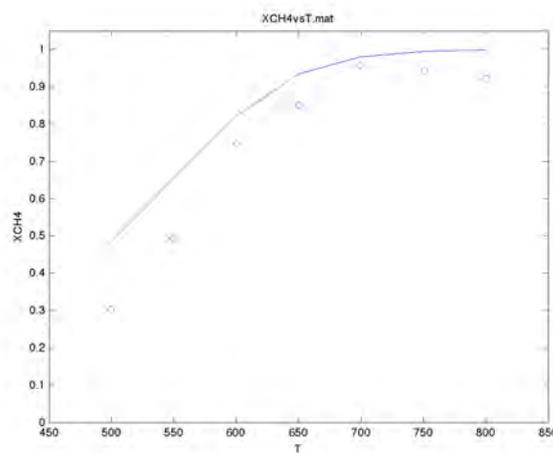


Figura 2.59 Conversione di metano contro T [°C] ($S/C=3.5$, $W/F=11.31kg\ h/kmol$)

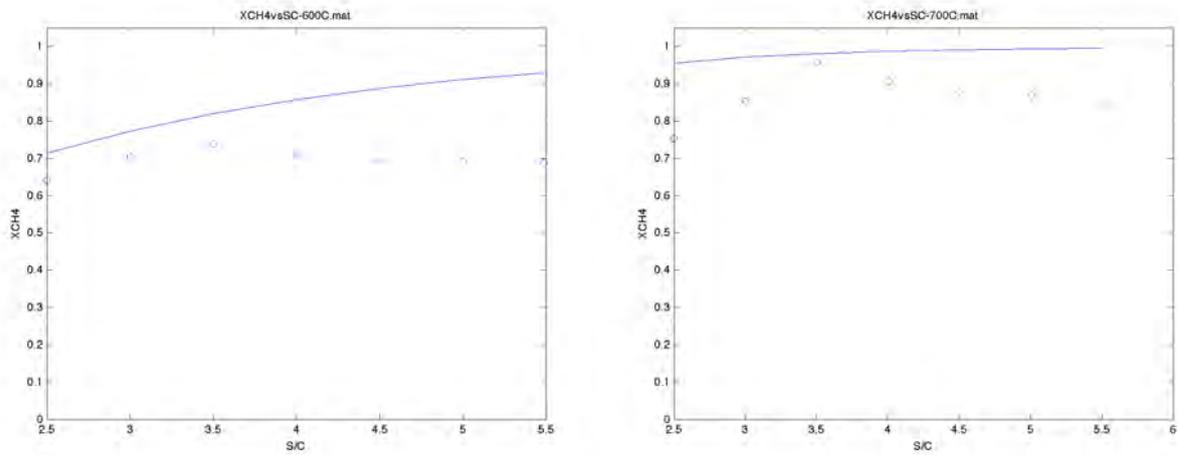


Figura 2.20 Conversione di metano contro steam:carbon a $T=600^{\circ}\text{C}$, 700°C ($W/F=11.31\text{kg h/kmol}$)

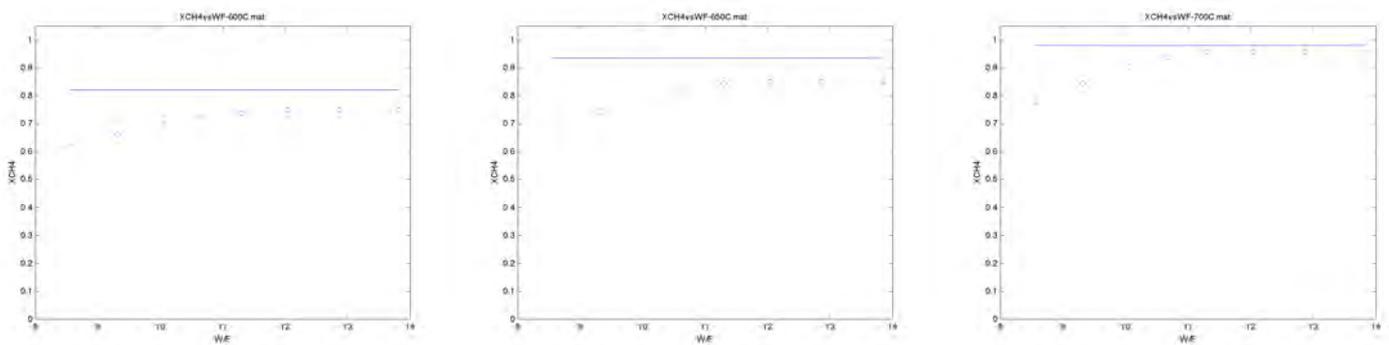


Figure 2.61, 2.62, 2.63 Conversione di metano contro space-time (W/F) [kg h/kmol] a $T=600^{\circ}\text{C}$, 650°C , 700°C ($S/C=3.5$)

Alcune osservazioni generali sono d'obbligo. I dati di selettività verso il CO riportati in Hu *et al.* (2003) risultano essere di molto superiori ai valori teorici di equilibrio. Nel lavoro in questione però non è riportata l'equazione che definisce la selettività; sono stati fatti diversi tentativi con possibili definizioni, ma nessuna sembra essere quella corretta. Ciò non rappresenta comunque un grave problema. In tutti gli altri casi invece, qualora i dati sperimentali differiscano dai valori di equilibrio termodinamico, tali discrepanze non sono così importanti da compromettere la bontà dei risultati sperimentali che quindi, con quel minimo di incertezza che inevitabilmente accompagna la sperimentazione, possono essere ritenuti tutti accettabili.

È tuttavia evidente che il catalizzatore quasi sempre porta a condizioni prossime all'equilibrio, soprattutto se il tempo di contatto è sufficiente come nella maggioranza delle sperimentazioni.

Capitolo 3

Sviluppo di un modello 2D per reattori a letto fisso

In questo capitolo vengono presentate le equazioni e schematizzazione utilizzate all'interno del simulatore COMSOL Multiphysics per descrivere reattori cilindrici in flusso con un riempimento granulare.

Il modello è stato inizialmente validato attraverso la simulazione di due reattori, presenti nei laboratori di ingegneria delle reazioni chimiche, con i quali vengono condotti esperimenti che non riguardano lo *steam reforming*, ma che per tipologia costruttiva ed operativa presentano con esso delle analogie. Sono infatti reattori a letto fisso (in cui cioè il catalizzatore è presente sotto forma di polvere più o meno impaccata) riscaldati esternamente e questa soluzione, come visto nei capitoli precedenti, è anche la tipologia di reattore più comune in cui condurre esperimenti di SR. Di conseguenza si presentano in modo analogo anche eventuali problemi, riguardanti nello specifico lo scambio termico dalla parete al letto poroso e la presenza di reazioni che, nel caso dello steam reforming, avranno sicuramente un'importanza notevole vista la forte endotermicità. Questi due esempi quindi costituiscono un primo approccio ai problemi appena citati ed inoltre si rivelano utili sia da un punto di vista operativo, per acquisire manualità con i software (compreso lo scontro con problemi di tipo numerico, come possono essere il raggiungimento della convergenza o l'ottenimento di risultati privi di significato fisico), sia da un punto di vista conoscitivo, per verificare le capacità dei software e di eventuali modelli pre-caricati di essere rappresentativi nei confronti della realtà, in altre parole una sorta di stima della loro affidabilità.

Le due simulazioni sono presentate in ordine di dettaglio crescente: nella prima si affronta solo l'aspetto termico mentre nella seconda viene aggiunta la reazione.

3.1 Reattore 1

In questo reattore vengono condotti esperimenti di pirolisi di materie plastiche su rottami di ferro, in flusso di inerte e con riscaldamento dall'esterno. Tralasciando l'eventuale aspetto catalitico, questi scarti di ferro costituiscono comunque una matrice porosa, in cui i fenomeni fluidodinamici e di trasporto di calore che si manifestano, si presenterebbero in modo analogo anche in un letto catalitico. L'obiettivo dello studio, oltre a quello didattico, è di confermare o smentire l'osservazione dello sperimentatore per cui la portata di inerte, nella gamma di valori in cui è variata, non ha conseguenze sul profilo termico radiale all'interno del reattore, che si vuole isoterma.

Il letto poroso è chiaramente solo una parte dell'intero reattore ma, per semplicità, in questa simulazione viene considerata soltanto la matrice porosa; infine, come già detto, si studia solo l'aspetto termico, in assenza di reazione.

Essendo il reattore di forma cilindrica, è intuitivo assumere una simmetria assiale. La geometria utilizzata nel modello è dunque quella riportata nella Figura 3.1.

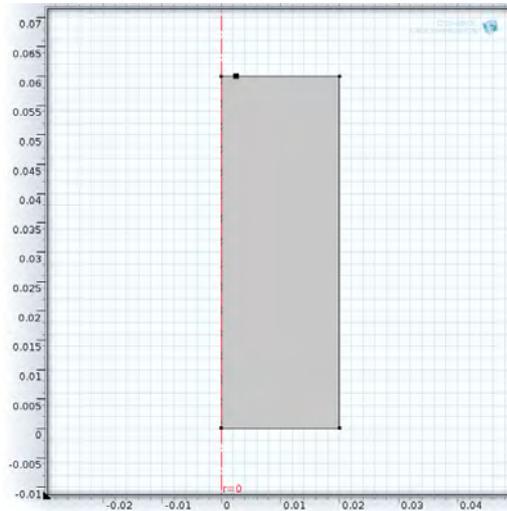


Figura 3.1 Geometria del letto poroso (2D assial-simmetrico)

Con riferimento alla Figura 3.1, l'asse verticale rappresenta la coordinata z (la linea rossa tratteggiata è l'asse di simmetria) mentre l'asse orizzontale rappresenta la coordinata r . L'altezza del reattore è di 60mm, il diametro è di 40mm. Il punto nero ben evidente sul bordo superiore del rettangolo, vicino all'asse di simmetria, determina l'ampiezza (il raggio) del tubo di alimentazione del gas al reattore, che quindi entra dall'alto ed esce dal basso. Una fotografia del reattore reale è riportata in Figura 3.2.



Figura 3.2 Foto del reattore in questione. Da Strada, (2013)

Per quanto riguarda la fisica del modello, si sono utilizzati i “pacchetti” *Legge di Darcy* per la descrizione del moto di un fluido in un mezzo poroso (per un approfondimento vedere il sottoparagrafo §3.1.3) e *Trasferimento di calore nei mezzi porosi* per la descrizione dello scambio di calore con un fluido che si muove in una matrice porosa.

Le equazioni per il moto sono le seguenti:

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon_p)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (3.1)$$

$$\mathbf{u} = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \quad (3.2)$$

dove

ρ = densità del fluido [kg/m³]

ε_p = porosità della matrice [/]

t = tempo [s]

\mathbf{u} = campo di velocità [m/s]

κ = permeabilità della matrice [m²]

μ = viscosità del fluido [Pa*s]

p = pressione [Pa]

il bilancio di energia è distinto per la fase fluida la fase solida:

per il fluido:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (3.3)$$

$$\rho = \frac{pA}{R_s T} \quad (3.4)$$

per la matrice:

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_{eq} \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eq} \nabla T) + Q \quad (3.5)$$

$$(\rho c_p)_{eq} = \theta_p \rho_p c_{p,p} + (1 - \theta_p) \rho c_p \quad (3.6)$$

$$k_{eq} = \theta_p k_p + (1 - \theta_p) k \quad (3.7)$$

dove

ρ = densità del fluido [kg/m^3]

c_p = calore specifico a pressione costante del fluido [J/kg K]

T = temperatura [K]

t = tempo [s]

\mathbf{u} = campo di velocità [m/s]

k = conducibilità termica del fluido [W/m K]

Q = sorgente di calore [W/m^3]

p_A = pressione assoluta [Pa]

R_s = costante specifica del gas [J/kg K]

$(\rho c_p)_{\text{eq}}$ = capacità termica volumetrica equivalente [$\text{J/m}^3 \text{K}$]

θ_p = frazione di volume del solido [1]

ρ_p = densità del solido [kg/m^3]

$c_{p,p}$ = calore specifico a pressione costante del solido [J/kg K]

k_{eq} = conducibilità termica equivalente [W/m K]

k_p = conducibilità termica del solido [W/m K]

Le equazioni sono riportate esattamente come in Comsol per cui possono esserci ridondanze nella simbologia utilizzata; ad esempio risulta $\varepsilon_p = 1 - \theta_p$.

E' necessario poi specificare il tipo di studio che si vuole condurre; in questo caso sono stati adottati due studi, uno in stato stazionario e uno in stato transitorio (tempo variante), giustificato dal fatto che in molte prove il reattore è riscaldato esternamente con una certa velocità che potrebbe avere un effetto sulla distribuzione di temperatura all'interno del letto. La durata della simulazione è comunque sufficiente a raggiungere lo stazionario.

Per quanto riguarda i materiali, si utilizzano azoto (l'inerte) e ferro come costituente solido della matrice porosa, entrambi già presenti nella libreria; per quanto riguarda il ferro, le proprietà hanno valori costanti mentre per l'azoto sono funzioni della temperatura: nella seguente tabella 3.1 si riportano tali valori alla temperatura media di 287°C ($= 560\text{K}$).

Tabella 3.1 Principali proprietà fisiche dei materiali utilizzati nel modello

	N₂ (T = 560K)	Fe
ρ [kg/m^3]	0.609	7870
c_p [J/kg K]	1068	440
k [W/m K]	0.0435	76.2
μ [Pa*s]	$27.8 \cdot 10^{-6}$	/

A questo punto vanno specificate le condizioni iniziali e al contorno. Per l'equazione del moto, la velocità media all'ingresso è data semplicemente dal rapporto tra portata volumetrica e sezione del tubo mentre la pressione relativa all'uscita è posta pari a 0[atm]. Nel caso della matrice, è stato necessario specificarne la porosità, pari a 0.27 (misurata effettivamente da chi utilizza il reattore) e la permeabilità, assunta pari a 10^{-9} m^2 (per un approfondimento vedere il sottoparagrafo §3.1.4). Per accoppiare poi l'equazione del moto con quella dell'energia è sufficiente selezionare “Temperatura (ht/fluid1)” nel menu “input del modello”; per quanto riguarda l'azoto, la sua densità è calcolata con la legge dei gas ideali e varia quindi con la pressione e la temperatura.

Nel modello termico, il fluido entra dal condotto di alimentazione a 25°C e alla stessa temperatura si trova inizialmente tutto il dominio. All'uscita si imposta la condizione “flusso uscente”: $-\mathbf{n}\cdot(-k\nabla T) = 0$ che equivale ad imporre flussi di calore solo convettivi in uscita; sulla parete laterale si applica una temperatura, pari a $T_{\text{wall_SS}}$ (550°C) nel caso stazionario e pari a $T_{\text{wall}} = 25^\circ\text{C} + \text{HR}\cdot t$ nel caso transitorio, ossia una rampa di temperatura, con velocità di riscaldamento HR [$^\circ\text{C}/\text{s}$] (*heating rate*); questa funzione è definita in modo che la rampa arrivi fino a $T_{\text{wall_SS}}$ e si mantenga poi su questo valore fino alla fine della simulazione. Un grafico esemplificativo di tale funzione è riportato in Figura 3.3.

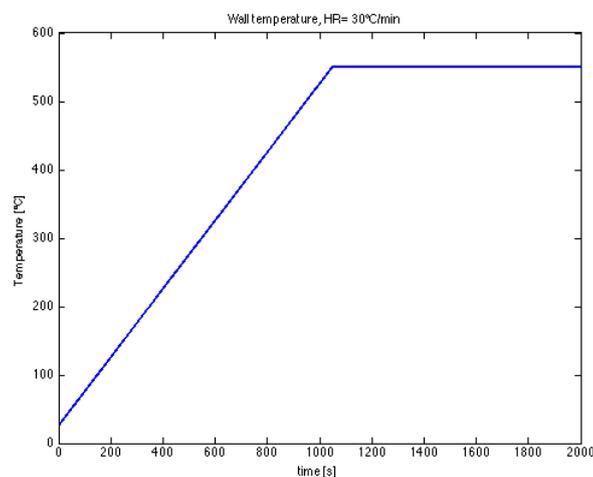


Figura 3.3 Profilo temporale imposto alla temperatura di parete

Per quanto riguarda il fluido e la matrice, è necessario specificare la frazione di volume del solido (pari quindi al complementare a 1 della porosità), la pressione e il campo di velocità selezionando “dl/dlm1” (sigla che identifica il pacchetto *Legge di Darcy*) nei relativi menu, così da realizzare l'accoppiamento completo tra equazioni del moto e dell'energia.

Si definisce poi una *mesh*, ossia la griglia con cui si discretizza il dominio e nei cui nodi avviene la risoluzione delle equazioni; in Comsol sono disponibili diverse dimensioni per la mesh, da “estremamente rada” a “estremamente fitta” e tre diverse calibrazioni: fisica generale, plasma e dinamica dei fluidi (una mesh normale calibrata su dinamica dei fluidi è più fitta di una mesh normale calibrata su plasma che è a sua volta più fitta di una mesh normale calibrata su fisica generale). Detto questo, si è rivelato necessario adottare una mesh estremamente fitta calibrata su fisica generale; come si può vedere anche dalla Figura 3.4 infatti, con mesh più rade i risultati iniziano a scostarsi mentre con mesh più fitte non si hanno variazioni.

Infine, i tipi di studio. Nel caso stazionario non è necessario specificare nulla, solo uno “sweep parametrico” sulla portata, per vedere se una variazione di questo valore abbia o meno degli effetti; i valori utilizzati nella simulazione (e nella realtà) sono pari a 25/50/75 cm³/min. Nel caso transitorio è invece necessario specificare la durata della simulazione e il passo di integrazione temporale; anche qui si inserisce lo sweep parametrico sulla portata, ma anche sul HR (pari a 2/15/30 °C/min), per valutare se una diversa velocità di riscaldamento della parete abbia degli effetti.

La durata della simulazione è stata quindi scelta in modo che anche con la HR più bassa si raggiungano i 550°C alla parete e si arrivi a uno stato stazionario.

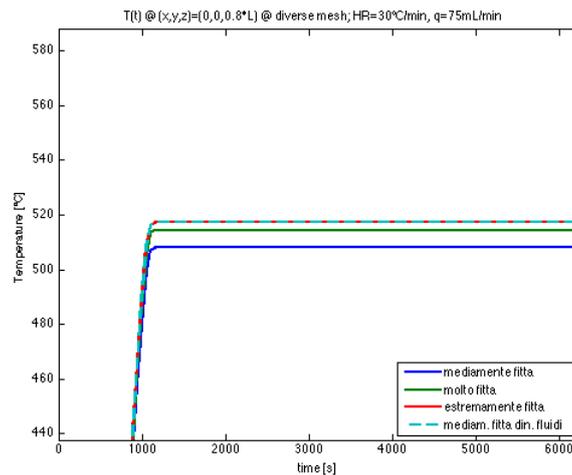


Figura 3.4 Temperatura nel punto di coordinate (0,0,0.8*L) (sull'asse, vicino all'ingresso) in funzione del tempo. Confronto per diverse mesh; dalla più larga (la prima dall'alto nella legenda) alla più fitta (l'ultima). Ingrandimento della figura originale.

3.1.1 Soluzione del modello

Vista la relativa semplicità del modello, la convergenza è raggiunta agilmente, sia nel caso stazionario che transitorio. Si riportano ora alcuni grafici relativi alla soluzione stazionaria, meno interessante ma utile per migliorare la comprensione dei risultati dello studio transitorio.

In Figura 3.5 sono riportati i profili radiali di temperatura a diverse portate e a due diverse altezze nel reattore: $z=0.8*L$ (cioè molto vicino all'ingresso del gas) e $z=0.5*L$, cioè a metà lunghezza del reattore; $r=0$ rappresenta l'asse del tubo mentre $r=0.02[m]$ indica la parete. Si può notare che la condizione al contorno di T imposta sulla parete è sempre rispettata ($T=550^{\circ}C$). In Figura 3.6 è invece riportato il profilo radiale del ΔT , definito come differenza tra la temperatura di parete e la temperatura locale.

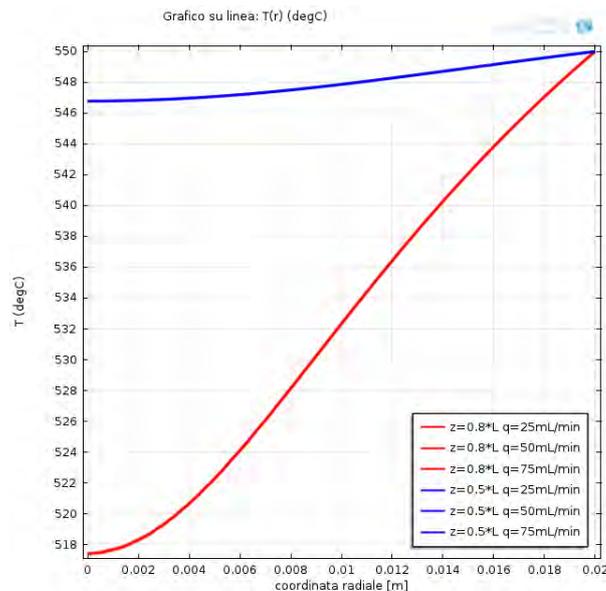


Figura 3.5 Profili radiali di temperatura a due diverse altezze nel reattore e a diverse portate

Come è intuitivo aspettarsi, la differenza di temperatura è massima all'asse e si annulla alla parete ed inoltre è tanto minore quanto più ci si allontana dall'ingresso del gas freddo. Il risultato inaspettato riguarda invece l'effetto della portata: la legenda infatti, indica chiaramente che le curve disegnate sono 6 e non 2 come sembrerebbe a prima vista, a segnalare il fatto che le previsioni a portate diverse sono talmente simili da risultare indistinguibili con quella scala di valori; solo con un ingrandimento molto deciso è possibile

distinguerle, come si può vedere in Figura 3.7. Ma è altresì evidente che sono differenze assolutamente irrilevanti.

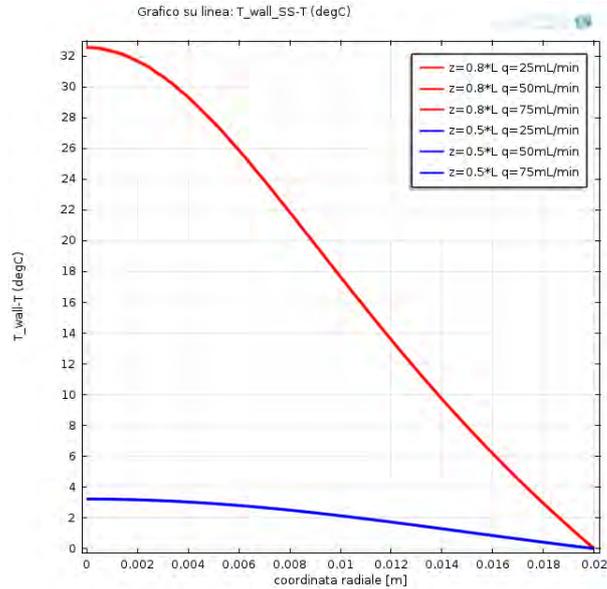


Figura 3.6 Profilo radiale del ΔT (parete – locale) a due diverse altezze nel reattore e a diverse portate.

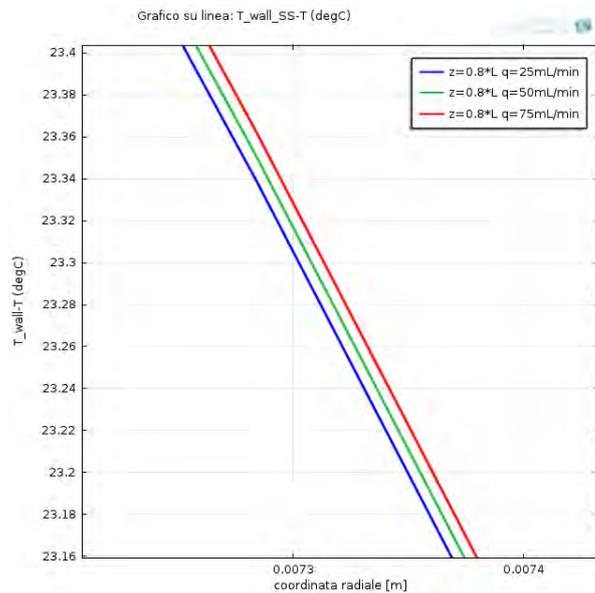


Figura 3.7 Ingrandimento della figura 3.6: l'effetto della portata sul profilo termico è trascurabile

In Figura 3.8 è riportato il profilo **assiale** del ΔT , definito ancora come differenza tra temperatura di parete e locale, a due diverse coordinate radiali: $r=0$ (l'asse) e $r=D/4$, cioè a metà tra l'asse e la parete; $z=0$ indica l'ingresso del gas, $z=0.06$ [m] l'uscita dal reattore.

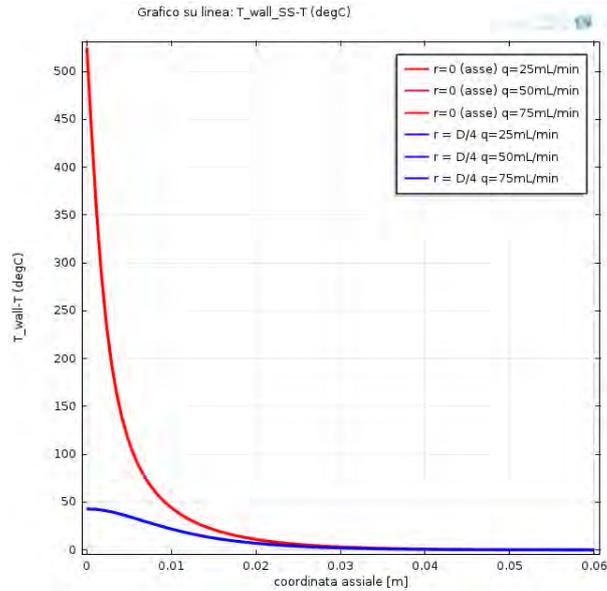


Figura 3.8 Profilo assiale del ΔT (parete – locale) a due diverse coordinate radiali e a diverse portate

Si può notare che la differenza di temperatura è elevata all'ingresso, a causa dell'entrata del gas freddo e che è tanto maggiore quanto più ci si allontana dalla parete, annullandosi per $z > 0.04\text{m}$. Come nel caso precedente, l'effetto della portata non si nota minimamente.

Da qui il motivo dell'aver presentato anche i risultati della simulazione stazionaria: data la presenza di altre due variabili nel caso transitorio (tempo e velocità di riscaldamento), per non appesantire le legende saranno riportati i dati relativi a un solo valore di portata (il più alto, perché rappresenta la situazione più temuta, in cui i gradienti radiali potrebbero essere massimi).

I risultati del caso transitorio sono presentati nelle figure seguenti.

In Figura 3.9 è riportato l'andamento della temperatura nel punto collocato sull'asse del reattore ad un'altezza $z=0.8*L$ (vicino all'ingresso) contro la temperatura di parete, al variare della velocità di riscaldamento HR. La linea nera tratteggiata è la "bisettrice" e serve come riferimento, poiché la distanza tra le due curve dà una misura del gradiente radiale di temperatura; come si può notare, nemmeno HR sembra avere un effetto sensibile sul profilo termico, dal quale risulta che a stazionario la differenza di temperatura tra parete e asse (a $z=0.8*L$, è bene ricordarlo) è di circa 40°C . Per cercare di approfondire la situazione si riporta la temperatura di parete (linee tratteggiate) sul punto in esame (sull'asse, a $z=0.8*L$ e $z=0.5*L$, linee continue) al variare del tempo, Figure 3.10 e 3.11. L'andamento della temperatura di parete è quello desiderato, inserito come input al modello, ossia una rampa di

pendenza pari a HR, con partenza da 25°C fino a 550°C, valore su cui poi si mantiene fino alla fine della simulazione.

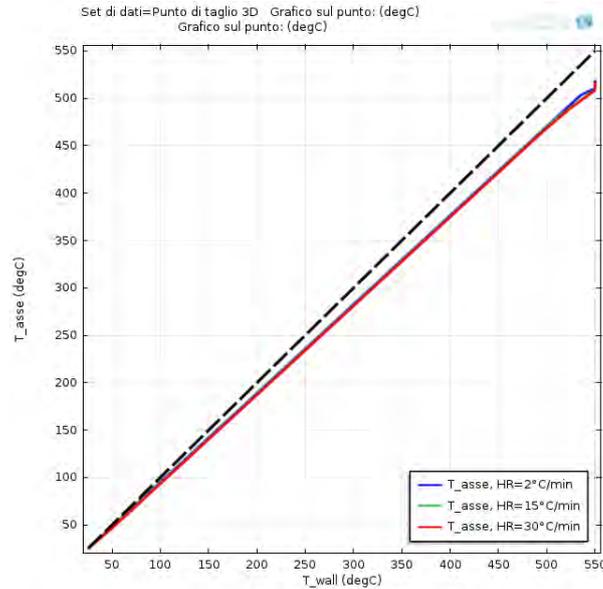


Figura 3.9 Temperatura sull'asse a $z=0.8*L$ contro temperatura di parete, a diversi heating rate

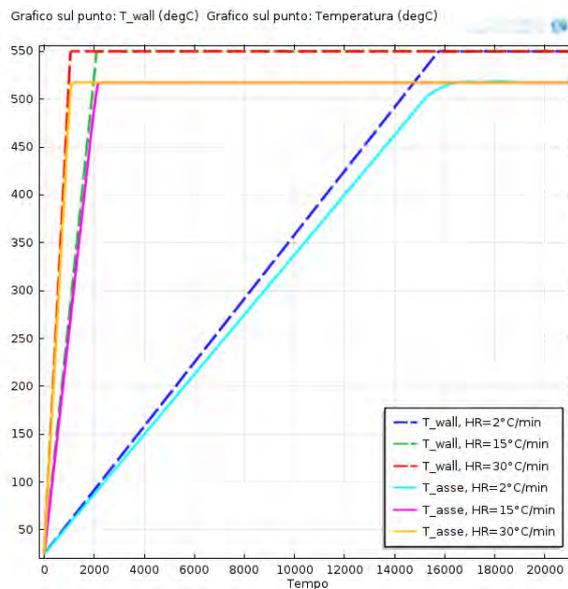


Figura 3.10 Temperatura di parete e all'asse ($z=0.8*L$) in funzione del tempo, a diversi heating rate

Per quanto riguarda la temperatura all'asse, almeno nella Figura 3.10 verrebbe da dire che la differenza con la temperatura di parete è maggiore nel caso di HR basso ma in realtà non è così, è solo l'effetto della scala temporale; per il confronto tra diversi HR bisogna fare affidamento alla Figura 3.9 che, come visto, dimostra che anche questo parametro non ha effetti rilevanti. Quello che si può dedurre è che ad altezza $z=0.8*L$ (vicino all'ingresso) a stazionario rimane comunque una differenza di temperatura con la parete di circa 35°C

mentre a $z=0.5*L$ (metà reattore), questa differenza è di soli 3°C circa. L'importante considerazione che si può fare, a sostegno anche della conclusione fatta nello studio

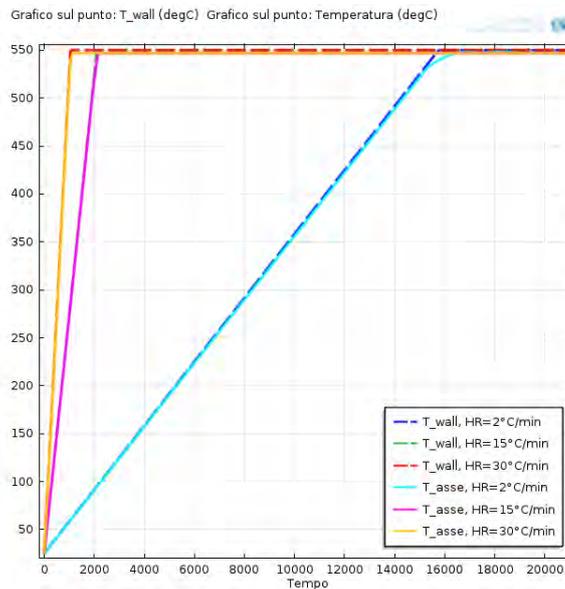


Figura 3.11 Temperatura di parete e all'asse ($z=0.5*L$) in funzione del tempo, a diversi heating rate

stazionario per cui la portata non ha effetto, è la mancanza assoluta di un'inerzia al riscaldamento, sia in Figura 3.9 che in 3.10 che in 3.11: la temperatura all'asse infatti inizia a salire immediatamente, contemporaneamente alla temperatura di parete, senza nessun tipo di ritardo; questo è un chiaro segnale che il processo controllante è la conduzione di calore, ipotesi ragionevole se si pensa che l'oggetto in esame è un letto poroso di ferro (materiale termicamente conduttivo) con un grado di vuoto piuttosto basso (0.27). Altra considerazione che si può fare, è che la presenza del mezzo poroso stesso crei un maggior rimescolamento del fluido, per cui la variazione di portata nel range in esame non ha lo stesso effetto sul profilo termico come potrebbe avvenire in un tubo completamente vuoto.

Come ultimo test, si è voluto saggiare la risposta del modello a valori estremi di portata e HR, in particolare con 0 mL/min, 25mL/min (da riferimento) e $25*10^4$ mL/min e a HR di 2°C/min e 30°C/min; Figure 3.12 e 3.13.

La prima cosa che si nota in Figura 3.12 è che, a parità di HR, i profili con portata di 0mL/min e 25mL/min sono indistinguibili; se invece la portata cresce enormemente (ed è quello che si voleva dimostrare) le cose cambiano: nell'ormai noto punto sull'asse a $z=0.8*L$, la differenza di temperatura con la parete non è di 35°C ma di circa 325°C. Inoltre sembra che l'andamento non sia più rettilineo come negli altri casi ma sia leggermente curvo e questo è dovuto all'aumento di portata; la cosa strana è che questo effetto si manifesta alle alte

temperature, quando invece ci si aspetterebbe un'inerzia iniziale per cui la temperatura all'asse non aumenta immediatamente (come invece avviene anche in questo caso) ma con un certo ritardo.

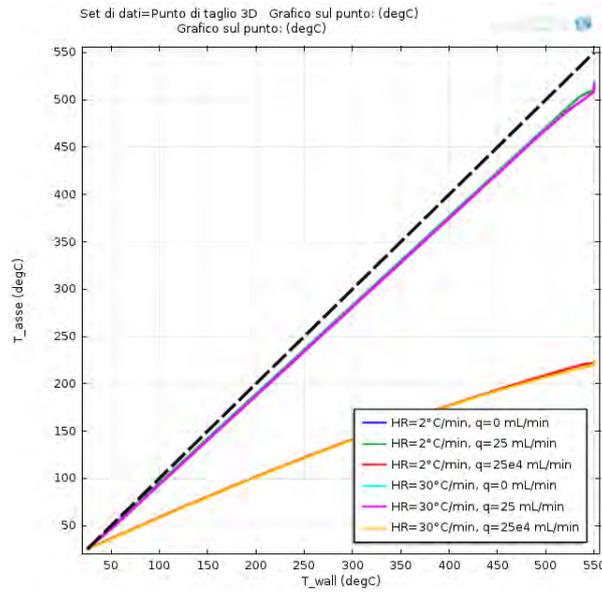


Figura 3.12 Temperatura sull'asse a $z=0.8*L$ contro temperatura di parete, a diversi heating rate

Quello che non cambia è l'effetto di HR che, a pari portata, non crea differenze significative nei profili.

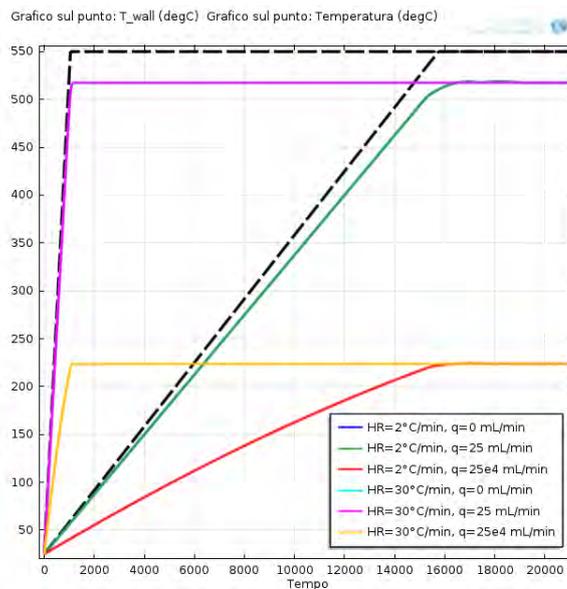


Figura 3.13 Temperatura di parete e all'asse ($z=0.8*L$) in funzione del tempo, a diversi heating rate

Per la Figura 3.13 le considerazioni sono simili. Le linee nere tratteggiate rappresentano l'andamento della temperatura alla parete, ossia la rampa imposta. Si può notare che anche qui, a parità di HR, gli andamenti a portate di 0mL/min e 25mL/min sono indistinguibili mentre le differenze si notano ad alta portata: il tratto di riscaldamento è leggermente curvo e il valore finale si assesta molto al di sotto della temperatura di parete (circa 325°C). Come nella Figura 3.12, permane l'assenza di un'inerzia iniziale al riscaldamento.

Si può quindi affermare che, nelle condizioni in cui è esercito il reattore, il profilo termico non è influenzato dalle variazioni di portata, a conferma del fatto che il fenomeno controllante è la conduzione di calore; per portate decisamente più alte invece, conduzione e convezione di calore sono confrontabili e gli effetti sulla distribuzione di temperatura sono evidenti.

3.1.2 Conclusioni

Si è detto all'inizio del paragrafo dell'adozione di diverse semplificazioni, come la riduzione del reattore al solo letto poroso, per cui i risultati presentati ne sono inevitabilmente affetti. In realtà il gas arriverebbe alla matrice porosa dopo aver attraversato parte del reattore ed essersi quindi già in parte riscaldato per cui, l'utilizzo di una temperatura d'ingresso di 25°C che, come visto, è la causa di tutti i gradienti termici assiali o radiali, è anch'essa un'approssimazione peggiorativa. Si ricorda che lo scopo di questo studio era di verificare se, con le combinazioni di portate e velocità di riscaldamento utilizzate dallo sperimentatore, si generassero nel reattore gradienti di temperatura radiali ed assiali significativi; alla luce di quanto detto è possibile confermare (anche senza un confronto con dati sperimentali) che non ci sono particolari differenze di temperatura e che l'apparato può essere considerato praticamente isoterma.

3.1.3 Nota sul bilancio di quantità di moto

Si vuole ora discutere a proposito della scelta dell'equazione di Darcy per la descrizione della quantità di moto, visto che un'altra possibilità era di utilizzare l'equazione di Brinkman:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} \right) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I}] - \left(\frac{\mu}{\kappa_{br}} + \beta_F |\mathbf{u}| + Q_{br} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (3.8)$$

Nei manuali di Comsol si consiglia di utilizzare Darcy nella descrizione del moto in mezzi porosi a basse velocità (ma questo “basso” non è quantificato) mentre Brinkman (che come si nota dalla 3.8 contiene anche i termini di turbolenza) è più adatto alla descrizione di regimi di transizione, da mezzi porosi dove vale Darcy a mezzi a flusso libero, regolati dalla Navier-Stokes. Una prima motivazione sul perché della scelta è quindi da ritrovarsi nel fatto che si sta modellando solamente il letto poroso, in assenza di regioni completamente libere. Nonostante ciò si è voluto comunque fare una prova utilizzando Brinkman e vedere se ci fossero differenze significative; per far questo, nel modello è stato sufficiente eliminare il pacchetto *Legge di Darcy* e sostituirlo con quello di Brinkman (con le stesse condizioni al contorno). Queste equazioni riguardano la quantità di moto per cui eventuali differenze si manifesterebbero su velocità e pressione; quello che interessa veramente è capire se poi queste variazioni hanno un effetto sulla distribuzione di temperatura. Le figure che seguono riportano i risultati di questo confronto.

In Figura 3.14 si riporta il profilo di pressione relativa nel tempo in un punto collocato all’asse del reattore ad un’altezza di $z=0.8*L$ (vicino all’ingresso), a diverse combinazioni di portata e HR, nel caso si usi l’equazione di Darcy o Brinkman.

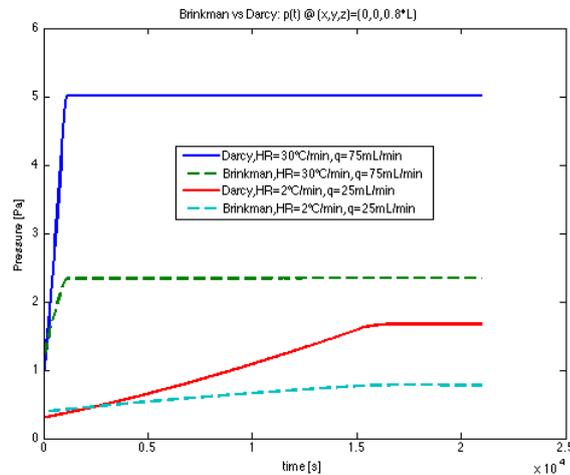


Figura 3.14 Profilo di pressione nel tempo sull’asse a $z=0.8*L$. Confronto tra Darcy e Brinkman

A prima vista le differenze possono sembrare evidenti ma bisogna considerare la scala di unità di misura: lo scostamento è di pochi Pa, un’inezia se si pensa che il riferimento è la pressione atmosferica ($1,013*10^5$ Pa). Per quanto riguarda le pressioni quindi, i due modelli non mostrano differenze considerevoli.

In Figura 3.15 si riporta il profilo nel tempo della componente assiale della velocità, calcolata nello stesso punto del caso precedente (sull'asse, vicino all'ingresso) sia con Darcy che con Brinkman.

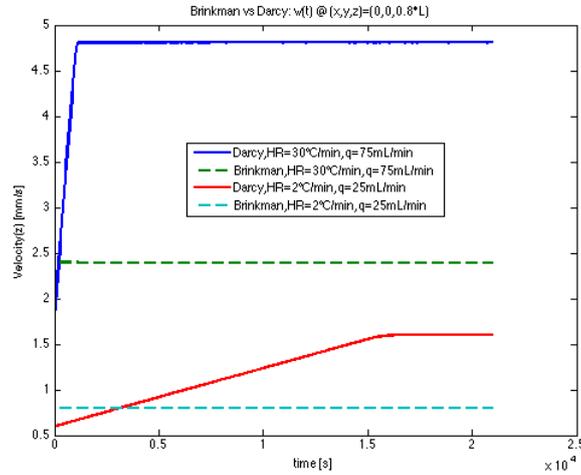


Figura 3.15 Profilo di velocità (componente assiale) nel tempo sull'asse a $z=0.8*L$. Confronto tra Darcy e Brinkman

Come nel caso precedente, le differenze sembrano evidenti ma di nuovo si deve notare l'unità di misura: si parla di [mm/s]; in questo caso è più difficile trovare qualche grandezza con cui rapportare il dato quindi, come anticipato, non resta che capire se queste differenze di velocità abbiano effetto sulla distribuzione di temperatura.

In Figura 3.16 si riportano i profili temporali di temperatura, nello stesso punto e alle stesse condizioni dei grafici precedenti.

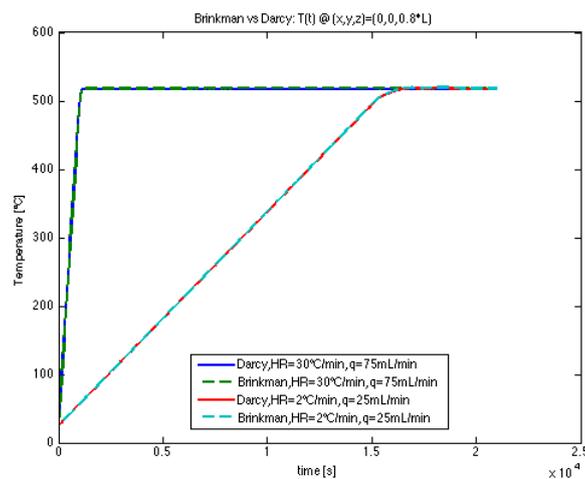


Figura 3.16 Profilo di temperatura nel tempo sull'asse a $z=0.8*L$. Confronto tra Darcy e Brinkman

Come si può vedere, a parità di condizioni di portata e HR, i profili ottenuti utilizzando Darcy o Brinkman sono perfettamente sovrapposti: le differenze di velocità non influiscono sul risultato finale ed è quindi possibile concludere che, per gli scopi per cui il modello è utilizzato, la scelta di un'equazione o dell'altra è praticamente indifferente.

Accettate queste considerazioni per il caso in questione, si è voluto comunque approfondire ulteriormente l'argomento, per cercare di stabilire in modo chiaro quando utilizzare una certa equazione a discapito dell'altra o, almeno, capire quali siano i rispettivi limiti di affidabilità. È chiaro infatti che l'espressione di Darcy sia matematicamente più semplice e che quindi, in una simulazione, abbia un costo computazionale più basso rispetto a quella di Brinkman.

Questo ulteriore confronto è fatto con un altro modello, sviluppato a partire da quello del Reattore 1. Si ha ancora il tubo cilindrico (simulato in 2D con simmetria assiale) con entrata del fluido (N₂) dall'alto attraverso una sezione ristretta ed uscita dal fondo; all'interno del tubo (considerato isoterma poichè si è interessati solo alla quantità di moto) sono simulate due matrici porose diverse: la prima incontrata dal fluido è uguale a quella del Reattore 1 (porosità = 0.27) seguita dalla seconda, una matrice "fittizia" di porosità pari a 1, così da simulare una regione a flusso libero. I risultati della simulazione sono riportati nelle figure seguenti, in cui i profili sono parametrici nella portata entrante ($q=25\text{mL}/\text{min}$).

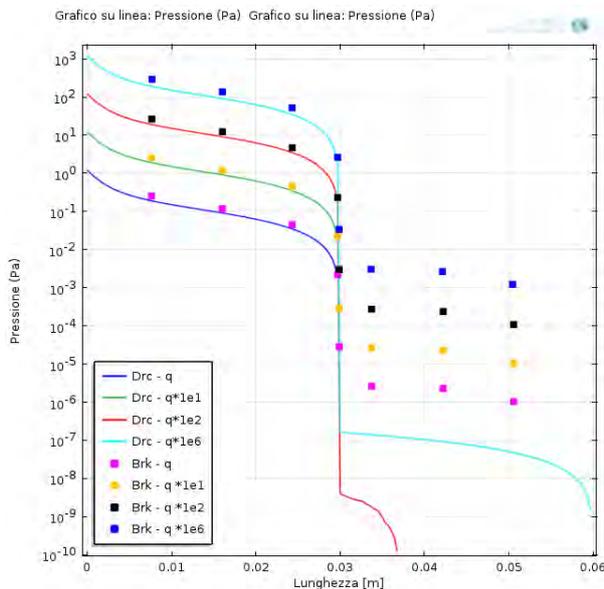


Figura 3.17 Profilo di pressione sull'asse z .

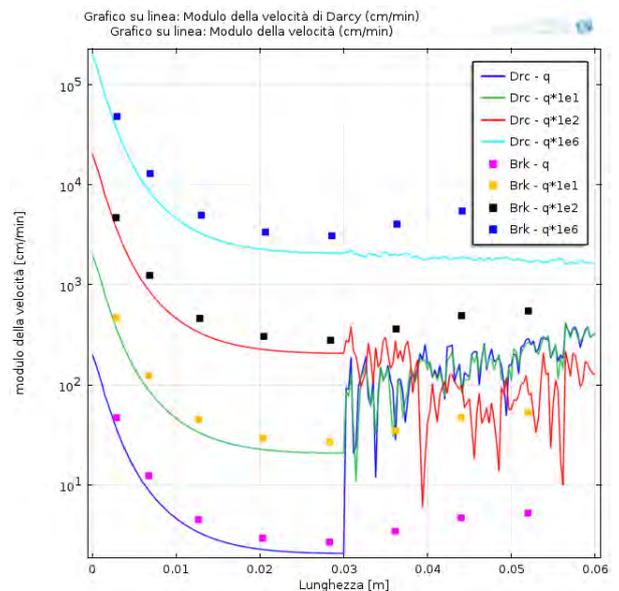


Figura 3.18 Profilo di velocità sull'asse z .

Come si vede in Figura 3.17, il profilo di pressione calcolato con Darcy e Brinkman è simile nella zona porosa ($0 < z < 0.03\text{m}$) mentre differisce in modo considerevole nella regione vuota

($0.03 < z < 0.06\text{m}$) ma questo non sembra dare informazioni particolari. Molto più eloquente è la Figura 3.18, che riporta il modulo della velocità all'asse, calcolato con entrambe le equazioni: nella regione a flusso libero infatti, si nota chiaramente che Darcy incontra notevoli difficoltà nella determinazione della velocità, segnale evidente che per come è costruita, l'equazione non riesce a gestire regioni che non sono effettivamente porose.

In conclusione quindi, si può dire che per gli scopi per cui è stato creato il modello di Reattore 1, ossia di indagare i profili termici, la scelta di utilizzare Darcy o Brinkman per la quantità di moto è praticamente indifferente dal momento che dal punto di vista termico si ottengono gli stessi risultati. Qualora invece si debba costruire un modello più complesso, ad esempio con variazioni di geometria e/o con compresenza di regioni porose e regioni a flusso libero, allora la scelta deve ricadere senza dubbio sull'equazione di Brinkman, più flessibile e più affidabile nel fornire soluzioni credibili.

3.1.4 Nota sulla permeabilità della matrice

Si vuole qui discutere della permeabilità del letto poroso. Si è detto nell'introduzione al capitolo che i modelli qui presentati costituiscono un approccio graduale a un modello più complesso basato sullo steam reforming; in Comsol è già presente una simulazione/esercitazione sullo SR, che è stata presa all'inizio dell'attività di tesi come riferimento, sia per acquisire i primi rudimenti sull'uso del software e sia per ottenere stime realistiche di condizioni operative o proprietà tipiche di un reattore con letto impaccato. È da qui che è stato mutuato il valore della permeabilità della matrice porosa, utilizzato poi nella simulazione in esame. Chiaramente è un'approssimazione ma, come detto più volte, l'aspetto centrale dello studio era quello termico; si suppone quindi che, nell'ambito fluidodinamico, i letti catalitici non si comportino in modo enormemente differente l'uno dall'altro.

Quello che si vuol fare ora è vedere l'effetto di variazioni al valore della permeabilità sulla soluzione finale. Come per il caso precedente, il parametro permeabilità è parte dell'equazione di bilancio di quantità di moto per cui se ne può osservare l'eventuale effetto sulla pressione. In Figura 3.19 si riporta il profilo di pressione (logaritmo) all'asse del reattore, a stazionario e con il valore massimo di portata; la permeabilità è stata fatta variare di 3 ordini di grandezza rispetto al valore utilizzato nel modello (10^{-9} m^2) per vedere cosa succederebbe se l'ipotesi fatta non fosse valida.

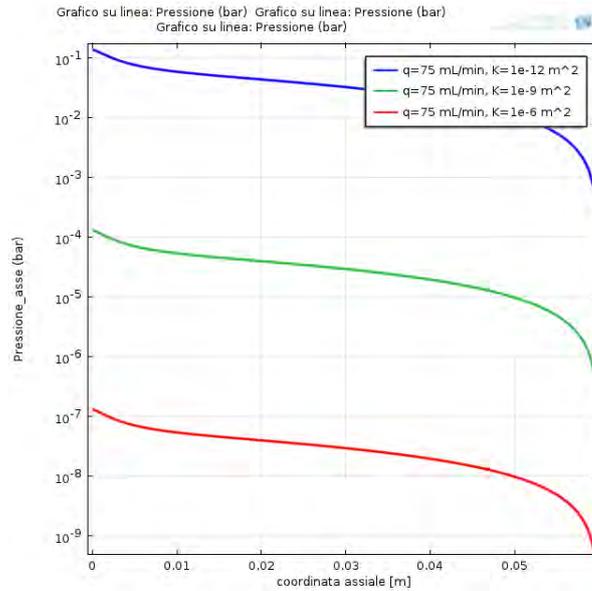


Figura 3.19 Profilo assiale di pressione a diversi valori di permeabilità della matrice

In questo caso le differenze sono notevoli (notare che l'unità di misura è [bar]): per un aumento di permeabilità (linea rossa) la pressione relativa diminuisce ulteriormente, scendendo al di sotto della frazione di Pa, ma per diminuzioni consistenti di permeabilità (curva blu) la pressione relativa all'ingresso è dell'ordine del decimo di bar, confrontabile quindi con la pressione di riferimento ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$). Poiché quello che interessa qui è l'aspetto termico, bisogna vedere se queste variazioni di pressione abbiano effetto sulla distribuzione di temperatura. In Figura 3.20 si riporta il profilo di temperatura all'asse del reattore nelle stesse condizioni della Figura 3.19. Come si può notare, le curve sono perfettamente sovrapposte, tanto da essere indistinguibili, a segnalare quindi il fatto che anche variazioni di pressione di una certa entità, non influenzano i profili termici in modo sensibile; dunque anche l'approssimazione dell'aver utilizzato una permeabilità non calibrata sul modello è accettabile.

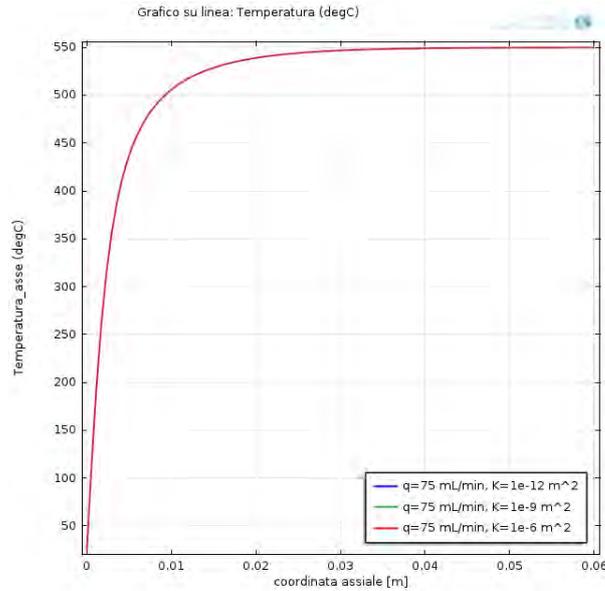


Figura 3.20 Profilo assiale di temperatura a diversi valori di permeabilità della matrice

Per applicazioni future è tuttavia consigliabile che la permeabilità utilizzata nei calcoli venga calibrata da corrispondenti misure sperimentali di perdite di carico al variare della portata su letti di spessore noto.

3.2 Reattore 2

In questo in questo esercizio viene simulato un reattore in cui vengono condotti esperimenti di ossidazione catalitica su ceria (CeO_2) del monossido di carbonio: i gas reagenti (CO e O_2) sono in miscela con un inerte (elio) e il reattore è riscaldato dall'esterno. Come preannunciato nell'introduzione del capitolo, in questa simulazione si adotta un grado di dettaglio superiore al caso precedente, riducendo le ipotesi semplificative e con un confronto dei risultati ottenuti con dati sperimentali forniti dallo sperimentatore.

Il reattore è costituito da un tubo cilindrico, all'interno del quale si susseguono diverse zone (nell'ordine con cui sono attraversate dal gas): una prima porzione vuota, in cui il fluido scorre liberamente, uno strato di lana di quarzo (in seguito indicata come "lana" o " SiO_2 "), uno di carburo di silicio (SiC), un altro strato di lana, il letto catalitico di ceria, di nuovo uno strato di lana di quarzo e infine un'altra regione vuota. Vista la struttura del reattore, si assume per il modello una geometria 2D assial-simmetrica, riportata in Figura 3.21.

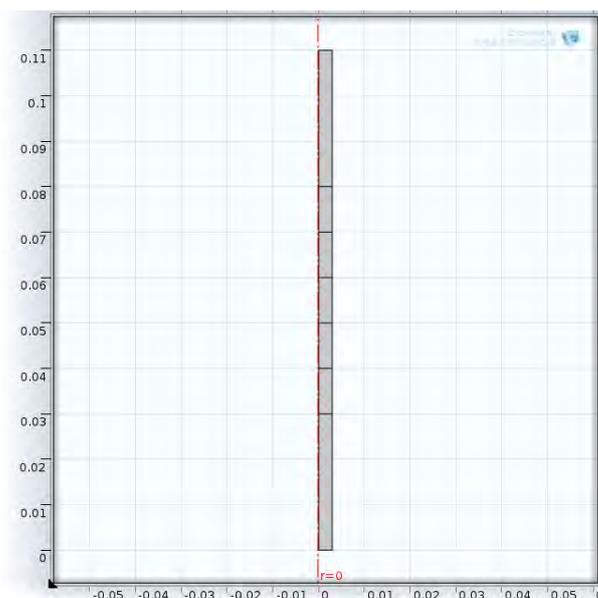


Figura 3.21 Geometria del reattore

Con riferimento alla Figura 3.14, l'asse verticale rappresenta la coordinata z (la linea rossa tratteggiata è l'asse di simmetria) mentre l'asse orizzontale rappresenta la coordinata r ; il gas entra dall'alto e incontra i vari strati di materiali porosi descritti in precedenza. Per quanto riguarda la fisica del modello, il discorso è abbastanza articolato. Innanzitutto, bisogna distinguere le regioni “vuote” (entrata e uscita) dalle sezioni intermedie, in cui si trovano i vari riempimenti che verranno tutti trattati come mezzi porosi; in secondo luogo, vista la presenza di più specie chimiche, andranno risolti anche i bilanci di specie, oltre a quelli di quantità di moto ed energia. Detto questo, sono stati adottati i seguenti moduli: *Flusso reagente*, *specie concentrate* (sigla identificatrice *rfcs*) per la quantità di moto e per i bilanci di specie, *Trasferimento di calore nei mezzi porosi* (sigla *ht*) per l'energia.

È importante spiegare cosa sia e come funzioni il pacchetto *rfcs*. Questa interfaccia accoppia automaticamente la quantità di moto e il trasporto di specie, contenendo al suo interno altri due pacchetti: *Flusso libero e nei mezzi porosi* e *Trasporto di specie concentrate*. A sua volta il primo è dato dalla combinazione di due fisiche: comprende infatti l'equazione di Navier-Stokes (N-S) da applicare ai domini liberi e l'equazione di Brinkman (BR) da applicare a quelli porosi, dei quali si riportano le formulazioni, assieme a quelle di continuità:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] + \mathbf{F} \quad (\text{N-S}) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} \right) = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I}] - \left(\frac{\mu}{\kappa_{br}} + \beta_F |\mathbf{u}| + Q_{br} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (\text{BR}) \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon_p)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = Q_{br} \quad (3.11)$$

dove

ρ = densità del fluido [kg/m³]

\mathbf{u} = campo di velocità [m/s]

t = tempo [s]

p = pressione [Pa]

\mathbf{I} = matrice diagonale unitaria [/]

μ = viscosità del fluido [Pa*s]

\mathbf{F} = forze di volume [N/m³]

ε_p = porosità della matrice [/]

κ_{br} = permeabilità della matrice [m²]

β_F = coefficiente di Forcheimer [kg/m⁴] (facoltativo)

Q_{br} = sorgente di massa [kg/m³ s]

T (apice) = quantità turbolenta

Il secondo, *Trasporto di specie concentrate*, è dato dalla seguente equazione:

$$\frac{\partial \rho \omega_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + R_i \quad (3.12)$$

$$\mathbf{j}_i = \rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M}{M} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \quad (3.13)$$

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (3.14)$$

dove

ρ = densità [kg/m³]

ω_i = frazione massiva della specie [/]

x_k = frazione molare della specie [/]

D_{ik} = diffusività multicomponente di Maxwell-Stefan [m²/s]

D_i^m = coefficiente di diffusione molecolare della specie [m²/s]

D_i^T = coefficiente di diffusione termico della specie [kg/(m*s)]

M = massa molare della miscela [kg/mol]

R_i = velocità di consumo/produzione della specie [mol/m³ s]

Per quanto riguarda infine il *Trasferimento di calore nei mezzi porosi* le equazioni sono le stesse del paragrafo §3.1, ma per chiarezza vengono nuovamente riportate:

per il fluido:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (3.15)$$

$$\rho = \frac{p_A}{R_s T} \quad (3.16)$$

per la matrice:

$$(\rho c_p)_{eq} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho c_p)_{eq} \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k_{eq} \nabla T) + Q \quad (3.17)$$

$$(\rho c_p)_{eq} = \theta_p \rho_p c_{p,p} + (1 - \theta_p) \rho c_p \quad (3.18)$$

$$k_{eq} = \theta_p k_p + (1 - \theta_p) k \quad (3.19)$$

dove

ρ = densità del fluido [kg/m³]

c_p = calore specifico a pressione costante del fluido [J/kg K]

T = temperatura [K]

t = tempo [s]

\mathbf{u} = campo di velocità [m/s]

k = conducibilità termica del fluido [W/m K]

Q = sorgente di calore [W/m³]

p_A = pressione assoluta [Pa]

R_s = costante specifica del gas [J/kg K]

$(\rho c_p)_{eq}$ = capacità termica volumetrica equivalente [J/m³ K]

θ_p = frazione di volume del solido [/]

ρ_p = densità del solido [kg/m³]

$c_{p,p}$ = calore specifico a pressione costante del solido [J/kg K]

k_{eq} = conducibilità termica equivalente [W/m K]

k_p = conducibilità termica del solido [W/m K]

Avendo a disposizione equazioni e simbologia, è utile indicare subito le semplificazioni adottate, incluse opzioni o parametri mantenuti invariati rispetto a quelli di default, così da comprendere in quale forma le equazioni sono effettivamente risolte.

In *Flusso reattivo, specie concentrate*, si mantengono le opzioni di default per quanto riguarda le forze di volume ($\mathbf{F} = 0$), il termine di Forcheimer ($\beta_F = 0$) e la sorgente/perdita di massa ($Q_{br} = 0$).

Si mantengono inoltre i valori di default per le diffusività di Maxwell-Stefan, uguali per ogni componente e pari a 10^{-5} m²/s e i coefficienti di diffusione termica, nulli di default.

In *Trasferimento di calore nei mezzi porosi* le equazioni sono utilizzate così come sono.

Lo studio che sarà eseguito è di tipo transitorio (tempo variante) poiché il reattore è riscaldato esternamente con una certa velocità e in modo tale da ottenere dati confrontabili con quelli sperimentali. Per quanto riguarda i materiali, sono stati scelti nella libreria quelli più simili a quelli usati realmente, fornendo le proprietà fisiche eventualmente mancanti. Come già detto, i gas utilizzati sono elio, monossido di carbonio e ossigeno, tutti già presenti nella libreria; le proprietà fisiche sono dipendenti dalla temperatura: a titolo di esempio se ne riportano i valori alla temperatura di 560K (valor medio nel range di temperature investigate), Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Proprietà fisiche dei gas alla temperatura di 560K

	He	CO	O2
ρ [kg/m ³]	0.095	0.61	0.75
c_p [J/kg K]	5196.5	1076	991
k [W/m K]	0.24	0.041	0.045
μ [Pa*s]	$30.7 \cdot 10^{-6}$	$27.7 \cdot 10^{-6}$	$33.1 \cdot 10^{-6}$

Per quanto riguarda i solidi, sono stati usati *silice (quarzo)*, *carburo di silicio* e *ceria*, già presenti; quello che mancava erano alcune proprietà, che sono state fornite direttamente dallo sperimentatore che lavora con il reattore in questione e che sono riportate in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 Proprietà dei solidi fornite dallo sperimentatore

	SiO ₂	CeO ₂	SiC
ρ [kg/m ³]	2650	7200	3210
ε [/]	0.7	0.4	0.4
k [W/m K]	0.04	12	120

Con la Tabella 3.3 si risponde anche a un'obiezione che potrebbe essere sorta in precedenza, alla lettura delle equazioni, ossia sul fatto che vi sia più di un letto poroso e che sarebbe stato approssimativo usare per tutti i materiali le stesse proprietà: infatti, all'interno dei pacchetti *Flusso reattivo*, *specie concentrate* e *Trasferimento di calore in mezzi porosi* è possibile definire più matrici porose e quindi assegnare a ciascuna le sue proprietà.

Vanno poi specificate le condizioni al contorno. Per la quantità di moto, si specifica l'ingresso assegnando una velocità media pari al rapporto tra portata volumetrica totale e sezione e una pressione relativa pari a 0[Pa] all'uscita. Per il trasporto di specie, si specificano all'ingresso le frazioni molari per le specie (He, CO, O₂, fornite dallo sperimentatore); all'uscita si specifica invece la condizione "flusso uscente": $-\mathbf{n} \cdot (-\rho D^m_i \nabla \omega_i) = 0$ che equivale ad imporre assenza di gradienti perpendicolari all'uscita (flusso solo convettivo). S'inserisce poi la novità rispetto al modello precedente, ossia la reazione, specificando che avviene solamente nello strato di ceria, così da approssimare il letto catalitico. La reazione è di tipo volumetrico e la cinetica (del primo ordine) è stata fornita dallo sperimentatore (per cui si inserisce tal quale nel bilancio di materia):

$$R_{kin} = A e^{\frac{-Ea}{RT}} c_{CO} \quad (3.20)$$

dove

R_{kin} = velocità di reazione [mol/m³ s]

A = fattore pre-esponenziale = 1.467 10⁶ [1/s]

Ea = energia di attivazione = 55323 [J/mol]

R = costante universale dei gas = 8.314 [J/mol K]

T = temperatura [K]

c_{CO} = concentrazione del CO [mol/m³]

La reazione è la seguente: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ per cui i termini di produzione/consumo (che saranno utilizzati nei bilanci) diventano:

$R_i = -R_{kin}$ per CO

$R_i = -0.5 * R_{kin}$ per O₂

$R_i = 0$ per He

La velocità di reazione R_{kin} è inserita nel modello come *variabile* per cui verrà calcolata nei nodi dello strato di ceria con valori di T e c_{CO} locali.

Per quanto riguarda l'energia, si specifica all'ingresso una temperatura di 25°C (la temperatura di ingresso del gas e quella a cui si trova inizialmente tutto il dominio) mentre all'uscita si imposta la condizione "flusso uscente": $-\mathbf{n} \cdot (-k \nabla T) = 0$ che equivale ad imporre assenza di gradienti perpendicolari all'uscita (flusso solo convettivo). Essendo il reattore riscaldato dall'esterno, sulla parete laterale lungo tutta la lunghezza del tubo s'impone una temperatura variabile nel tempo, secondo una rampa definita come $T_{wall} = 25 + HR * t$ con $HR = 5^\circ C/min$; essa quindi crescerà linearmente fino al valore di $T_{wall_SS} = 400^\circ C$, su cui poi

si manterrà fino alla fine della simulazione. Come nel caso del trasporto di specie, la reazione porta delle novità: si deve infatti tener conto del calore di reazione; per far questo si aggiunge l'opzione *sorgente di calore*, valida solamente nello strato di ceria, definendo:

$$Q = R_{kin} * (-\Delta H_R) \quad (3.21)$$

dove

Q = calore entrante/uscente dal sistema [W/m³]

R_{kin} = velocità di reazione [mol/m³ s]

ΔH_R = calore di reazione [J/mol]

Il valore del calore di reazione è stato fornito dallo sperimentatore ed è pari a -67.7 [kcal/mol].

I dati sperimentali con cui si dovrà fare il confronto, riguardano la conversione del CO in funzione della temperatura: è necessario quindi avere a disposizione queste grandezze. Per farlo si usa uno strumento di Comsol chiamato “sonda” che consente di misurare il valore di una variabile ed eventualmente fare delle operazioni su di essa, per poi salvare i risultati. Essendo in una geometria 2D infatti, non è possibile scrivere la conversione in termini di concentrazioni, perché queste (in linea generale) varierebbero da punto a punto, ma va calcolata in termini di portate:

$$X_{CO} = 1 - \frac{\dot{n}_{CO}^{out}}{\dot{n}_{CO}^{in}} \quad (3.22)$$

dove

X_{CO} = conversione del CO [/]

\dot{n}_{CO}^{out} = portata molare del CO in uscita [mol/s]

\dot{n}_{CO}^{in} = portata molare del CO in ingresso [mol/s]

A sua volta la portata molare è ottenibile integrando il flusso totale molare sulla sezione:

$$\dot{n}_{CO}^{in/out} = \int_{sez} \dot{N}_{CO}^{in/out} 2\pi r dr \quad (3.23)$$

dove

$\dot{N}_{CO}^{in/out}$ = flusso molare totale del CO in ingresso/uscita [mol/m² s]

r = coordinata radiale [m]

Si definiscono quindi due “sonde sul contorno”, una all’inizio del reattore (per la portata in ingresso) e l'altra alla fine dello stesso (per la portata in uscita), specificando che deve essere eseguita la (3.23); per la conversione si usa invece una “sonda su variabile globale” e la si

definisce in funzione delle due sonde appena citate, secondo la (3.22). Per quanto riguarda la temperatura, si definisce anche per essa una sonda sul contorno, in particolare all'uscita del letto di ceria, specificando di eseguire una media della temperatura (a posteriori si potrà vedere che i profili radiali sono piatti, per cui questa approssimazione è più che accettabile). Per quanto riguarda la discretizzazione del dominio, si è scelta una mesh rada calibrata su dinamica dei fluidi; per arrivare a questa conclusione sono state fatte varie prove, confrontando il profilo assiale di concentrazione del CO (al tempo finale), Figure 3.22 e 3.23.

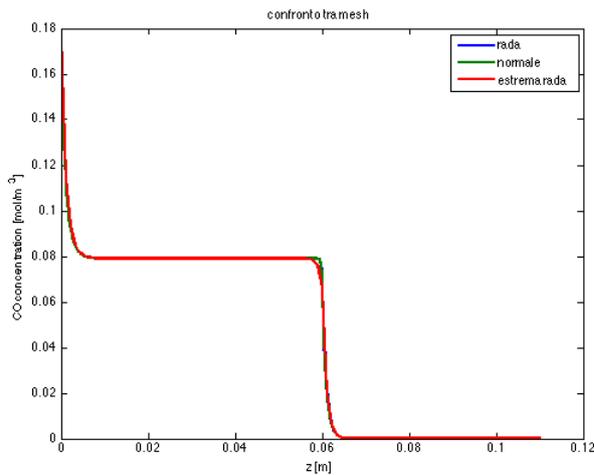


Figura 3.22 Profilo assiale di concentrazione del CO. Confronto tra mesh

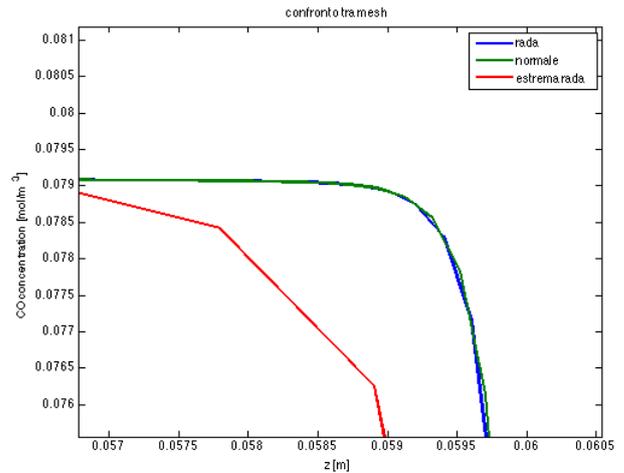


Figura 3.23 Ingrandimento della Figura 3.23

Rimandando eventuali commenti sull'andamento della concentrazione alla sezione successiva, si può notare come con una mesh più larga (linea rossa) i risultati inizino a cambiare, benché su una scala di valori ridotta mentre con una mesh più fitta (linea verde) le differenze siano appena percettibili. Ecco quindi giustificata la scelta di una discretizzazione rada (linea blu).

3.2.1 Soluzione del modello

Come anticipato, il risultato principale di questa simulazione è il confronto della conversione del CO con dati sperimentali ma è comunque interessante discutere anche le altre previsioni. Ad esempio si può dare uno sguardo ai profili termici, Figure 3.24 e 3.25. In queste figure e in quelle seguenti, t_{50} indica il tempo al quale si ha (circa) il 50% di conversione del CO mentre t_f è il tempo finale della simulazione, a cui si ha conversione del 100%. Come si può notare, in entrambe le figure i profili sono decisamente piatti; in Figura 3.24 ovviamente c'è una

dinamica iniziale dovuta al fatto che il gas entra a 25°C e quindi ci vuole un po' prima che raggiunga la temperatura di parete ma, una volta arrivati, sembra non intervenire nessun fenomeno con effetti termici tali da alterare significativamente il profilo, nemmeno la reazione, che si ricorda essere esotermica.

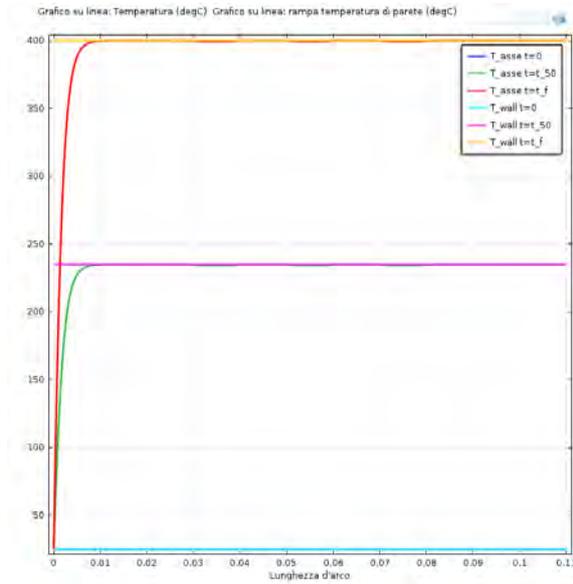


Figura 3.24 Temperatura alla parete e all'asse a diversi istanti temporali

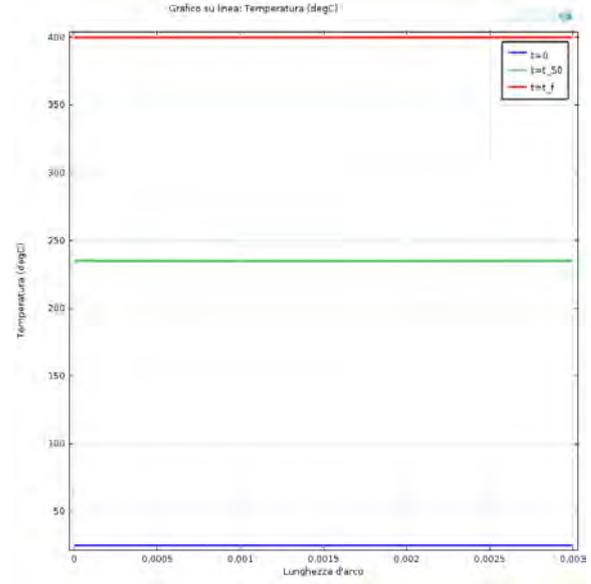


Figura 3.25 Profilo radiale di temperatura a diversi istanti temporali (all'uscita dal catalizzatore)

Questo fatto si spiega piuttosto facilmente, perché la cinetica è del primo ordine nella specie CO, che viene alimentata a basse concentrazioni per favorirne la conversione totale e, aspetto non secondario, anche per ragioni di sicurezza. Anche i profili radiali sono perfettamente piatti, fino all'asse del reattore, segnale che il flusso di fluido alimentato non esercita nessun effetto di raffreddamento e, anche questo, può essere associato alle portate totali utilizzate, non eccessivamente elevate. Detto questo, è chiaro comunque che l'assenza di gradienti termici è una condizione ricercata dallo sperimentatore, che quindi nei limiti del possibile adotterà strategie e condizioni di reazione idonee a raggiungere tale scopo.

Considerazioni simili si possono fare nel caso di profili di concentrazione, Figure 3.26 e 3.27. Dal profilo assiale del CO, si nota chiaramente che al tempo $t=0$ s la temperatura è ancora di 25°C ovunque e la reazione non è certamente attivata, per cui la concentrazione si mantiene costante fino all'uscita del reattore. Al tempo t_{50} , al quale corrisponde una temperatura di circa 240°C, si vede la concentrazione diminuire inizialmente per effetto dell'espansione dovuta all'aumento di temperatura, per poi stabilizzarsi fino all'ingresso nel letto catalitico ($z=0.06$ m) nel quale diminuisce per effetto della reazione e mantenersi su tale valore fino

all'uscita del reattore. Al tempo finale il comportamento è analogo, ovviamente con un consumo di specie molto maggiore dovuto alla reazione ad elevata temperatura (400°C). Si noti che il consumo avviene prevalentemente nella prima parte del letto catalitico, la gran parte del letto è praticamente inutilizzata. I profili radiali di concentrazione sono invece piatti: questo è spiegato dal fatto che il profilo di temperatura è anch'esso piatto (la costante cinetica assume quindi valore costante sulla coordinata radiale) e che la velocità di reazione è di tipo volumetrico per cui non si crea il sistema "bulk – superficie" tipico della catalisi.

Infine, il vero risultato del modello, ossia il confronto con i dati sperimentali della conversione del CO al variare della temperatura, Figura 3.28.

Come si può vedere il confronto è molto buono, nonostante sia stata utilizzata una cinetica del primo ordine che, è bene ripeterlo, è un'approssimazione voluta. I risultati di conversione contro temperatura presentano la tipica forma sigmoideale, con una reazione che parte in modo deciso solo intorno ai 150°C.

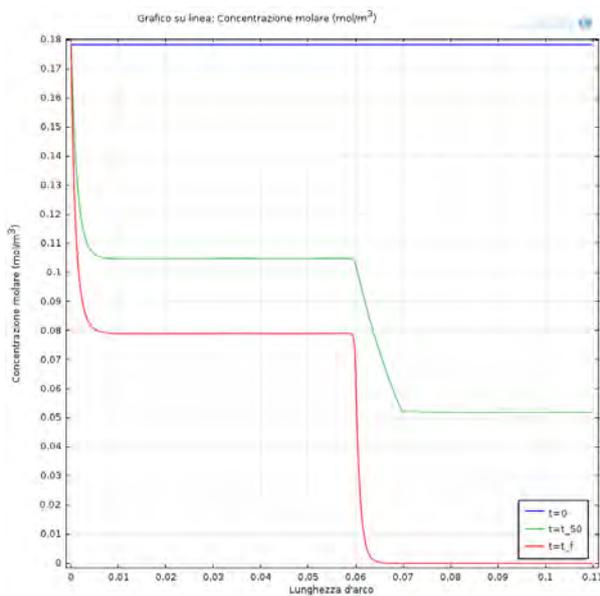


Figura 3.26 Profilo assiale della concentrazione del CO

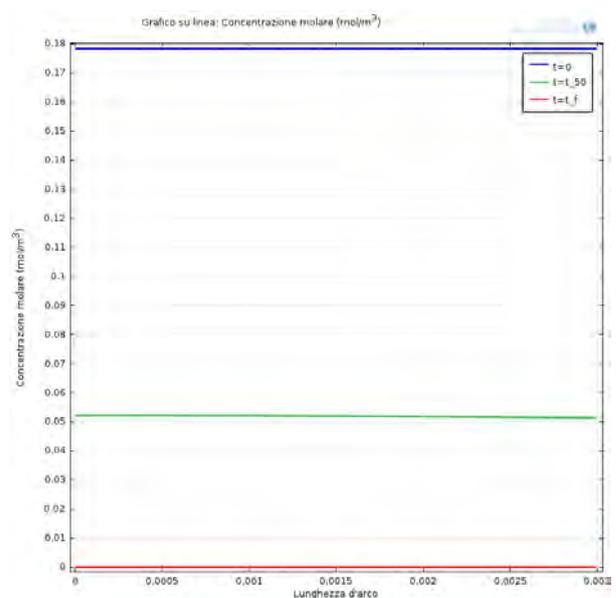


Figura 3.27 Profilo radiale della concentrazione del CO (all'uscita dal catalizzatore)

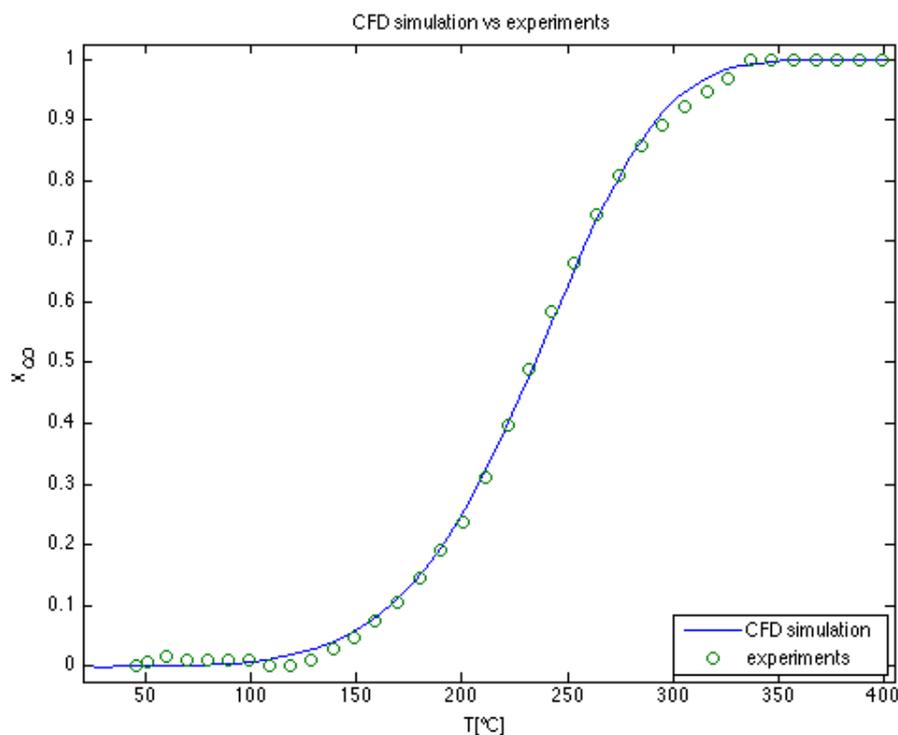


Figura 3.28 Conversione del CO al variare della temperatura. Confronto tra simulazione e dati sperimentali

3.2.2 Conclusioni

Aldilà di considerazioni sui risultati, in parte già discusse nei grafici precedenti (ad esempio che il reattore è praticamente isoterma e che i profili radiali siano perfettamente piatti), quello che veramente interessa è l'aver costruito un modello per reattori catalitici riscaldati dall'esterno, nel quale i vari strati di riempimento possano essere assimilati a matrici porose e nell'aver verificato che, nonostante alcune semplificazioni, questo approccio funziona, riproducendo bene alcuni risultati sperimentali. L'utilizzo combinato dei pacchetti fisici *Flusso reattivo*, *specie concentrate* e *Trasferimento di calore in mezzi porosi* si è rivelato di facile utilizzo e molto efficace nel descrivere reattori di questo tipo e può diventare una sorta di riferimento nella modellazione di reattori analoghi, incluso ovviamente il reattore per Steam Reforming.

Capitolo 4

Reattore per *steam reforming* in pressione

In questo capitolo viene presentato il modello del reattore utilizzato nei laboratori del DII per esperimenti di steam reforming in pressione. Ricordando quanto detto nel capitolo precedente, il modello qui presentato costituisce un ulteriore aumento di dettaglio rispetto al “reattore 2”: infatti, se da un lato le rappresentazioni fluidodinamica e termica non subiscono forti variazioni dal caso precedente, la complessità aumenta soprattutto dal punto di vista della descrizione delle reazioni chimiche. Verrà adottato uno dei modelli presentati al Capitolo 1, con qualche approssimazione e qualche integrazione, al fine di confrontare i calcoli con i dati sperimentali.

4.1 REATTORE REALE E DATI SPERIMENTALI

Il reattore che si vuole modellare è costituito da un tubo in acciaio di diametro interno 12.5 mm e lunghezza 30 cm. I gas entrano dall’alto, incontrano uno strato di sfere di allumina e uno di lana di roccia (entrambi con scopo di premiscelazione); segue uno strato con il catalizzatore macinato, a base di $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{CaO}_4$, mantenuto in posizione dai sottostanti strati di lana di roccia e allumina. Il reattore è riscaldato esternamente da un forno a resistenze elettriche, regolato attraverso una termocoppia, inserita nel reattore dal fondo, che misura la temperatura appena a valle del catalizzatore. All’uscita del reattore i gas passano in un condensatore, per la rimozione dell’acqua e proseguono alla strumentazione di analisi.

Il catalizzatore utilizzato è prodotto da Johnson Matthey ed è a base di $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{CaO}_4$ (sigla 57-4Q).

I dati sperimentali con cui si confronterà il modello sono costituiti da due set di prove.

- 1) $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 10$ bar, $W/F = 13$ kg/(mol s), $S/C = 1.4, 1.6, 1.8, 2$
- 2) $T = 650^\circ\text{C}$, $P = 10$ bar, $S/C = 2$, $W/F = 5, 8, 10, 13$.

Nel rapporto W/F , la portata F che compare è quella totale; la composizione in ingresso è regolata dal rapporto steam/carbon (moli di acqua/moli di carbonio alimentate) e dai seguenti

rapporti tra specie: $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{H}_2:\text{N}_2 = 85:10:5:5$, in cui l'azoto serve da tracciante. La scelta di queste condizioni operative non è casuale: la bassa temperatura serve a simulare le condizioni d'ingresso di un reformer industriale, in cui il gas non si è ancora portato alla temperatura di esercizio (solitamente 800°C e oltre); la presenza dell'etano serve a simulare l'utilizzo di gas naturale e ad aumentare le probabilità che si formi del coke, avvicinandosi quindi alle condizioni industriali; il basso rapporto S/C serve a verificare la possibilità di utilizzare meno vapore possibile, risparmiando costi di produzione e condensazione; il basso rapporto W/F (bassi tempi di contatto) serve per evitare di arrivare all'equilibrio.

4.2 PREMESSA

Nel caso del "reattore 2", la miscela reagente era costituita prevalentemente da inerte ($\text{He} > 70\%$) per cui le proprietà fisiche della miscela potevano essere assimilate a quelle dell'inerte. In questo caso invece, anche considerando le diverse condizioni operative (in particolare il rapporto steam/carbon) non vi è mai una specie preponderante sulle altre per cui si rende necessaria una descrizione della miscela più accurata. Per soddisfare questa necessità si è fatto uso di Cantera, un insieme di strumenti software creati per il calcolo di proprietà di trasporto e calcoli termodinamici (ma non solo) utilizzabile attraverso linguaggi come Python, MatLab, C++ e Fortran. Come file di input utilizziamo il GRI30, un file di testo contenente al suo interno un meccanismo di 325 reazioni tra 53 specie: le reazioni sono fornite con i parametri cinetici, le specie con i parametri per il calcolo delle proprietà termodinamiche e di trasporto. In questo lavoro sullo steam reforming non era necessario lavorare con il meccanismo completo, per cui è stato creato un file *ridotto* che contenesse solo le specie desiderate, CH_4 , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , C_2H_6 , N_2 . I singoli utilizzi verranno citati ove necessario.

4.3 IL MODELLO

Il reattore in questione è costituito da un tubo cilindrico in acciaio, riempito al suo interno con diversi materiali. Il diametro del reattore è pari a 12.5mm; dalla sezione d'ingresso si trovano, nell'ordine: uno strato riempito con allumina (Al_2O_3) della lunghezza di 17cm, uno strato di lana di roccia (SiO_2) da 2cm, uno strato con il letto catalitico, costituito da Ni su allumina e di lunghezza 1cm, un altro strato di lana di roccia sempre da 2cm e un ultimo strato di allumina da 8cm, per una lunghezza complessiva di 30cm. Il reattore è collocato all'interno di un

modulo ceramico, che ha la funzione di portare il sistema reagente alla temperatura di esercizio e, a reazione avviata, di sopprimere all'endotermicità della reazione.

Nella modellazione, alcune dimensioni sono state ridotte al fine di diminuire il costo computazionale richiesto per la soluzione; ciò è giustificato dal fatto che simulazioni preliminari hanno dimostrato che i profili di velocità e temperatura si stabilizzano molto velocemente per cui queste modifiche non alterano il risultato finale, ma semplicemente razionalizzando il carico computazionale. La lunghezza dello strato superiore di allumina è stata ridotta da 17 a 8cm (più che sufficiente a stabilizzare i profili), gli strati di lana di roccia e catalizzatore sono stati mantenuti tal quali mentre lo strato inferiore di allumina è stato ridotto a 2cm, giusto per mantenere la sequenza originale. I gas entrano quindi dall'alto ed escono dal basso. Il modello è di tipo 2D assial-simmetrico, con l'asse di simmetria rappresentato dalla linea rossa con $r=0$ in Figura 4.1.

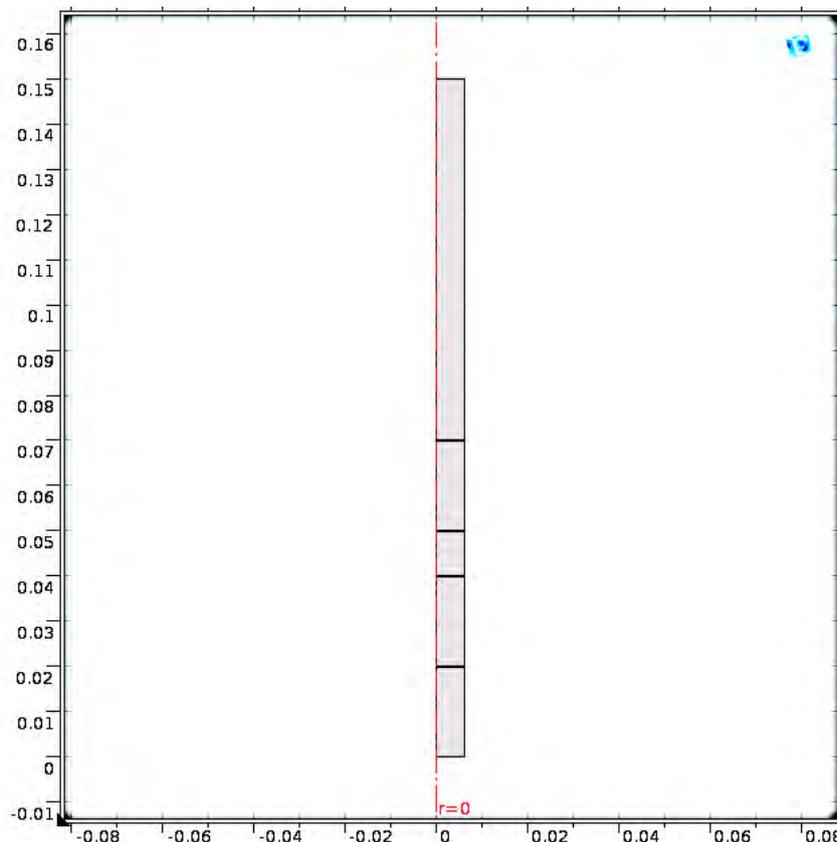


Figura 4.1 Rappresentazione geometrica del reattore.

Per quanto riguarda le equazioni utilizzate, esse sono esattamente le stesse adottate nel “reattore 2”, date quindi dai pacchetti *Flusso reattivo*, *specie concentrate* (sigla rfc) e *Trasferimento di calore in mezzi porosi* (sigla ht). Conviene indicare subito la scelta di alcune opzioni, per capire come effettivamente le equazioni saranno risolte.

In *Flusso reattivo, specie concentrate*, si specifica che il fluido è comprimibile (per cui sono permesse variazioni di densità) mentre si mantengono le opzioni di default per quanto riguarda le forze di volume ($\mathbf{F} = 0$), il termine di Forcheimer ($\beta_F = 0$) e il termine sorgente/perdita di massa ($Q_{br} = 0$). In *Trasferimento di calore nei mezzi porosi* le equazioni sono utilizzate così come sono.

Gli studi eseguiti sono di tipo stazionario, per cui nelle equazioni scompaiono i termini con derivate temporali. È bene ora entrare nei dettagli.

4.3.1 Proprietà dei fluidi

In *rfcs*, si definiscono le specie per le quali verrà risolto il bilancio di materia; in questo caso si hanno CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂, C₂H₆, N₂. Dopo aver specificato che la temperatura di lavoro è quella calcolata nel pacchetto “trasferimento di calore in mezzi porosi” (si instaura così l’accoppiamento tra le fisiche), vanno inserite le proprietà di trasporto, quali densità, viscosità e coefficienti di diffusione. Per quanto riguarda la densità, si utilizza la legge dei gas ideali, tenendo conto della massa molare media della miscela, automaticamente calcolata nel pacchetto *rfcs*. È richiesta la densità massiva, in [kg/m³]. Per quanto riguarda la diffusione, sempre all’interno del pacchetto *rfcs* è disponibile l’opzione *miscela media (mixture average)*, che richiede in input la matrice dei coefficienti di Stefan-Maxwell delle specie, da cui poi vengono automaticamente calcolati i coefficienti di diffusione mediati sulla miscela. Tale matrice, in Comsol, si presenta simmetrica e con diagonale unitaria; i coefficienti di diffusione multicomponente calcolati con Cantera (e per un confronto anche con Chemkin) non presentano la caratteristica di simmetria, cosa che invece succede per i coefficienti di diffusione binari. Nei manuali di Comsol, si riporta inoltre che per gas a bassa densità, i coefficienti di diffusione multicomponente possono essere sostituiti con quelli binari; alla luce di queste considerazioni, e osservando che i 10 bar a cui si lavora non rappresentano una pressione estremamente elevata, si è deciso di utilizzare i coefficienti di diffusione binari. Non essendo disponibili in Comsol, questi sono stati inseriti come funzione della temperatura, risultato dell’interpolazione dei valori calcolati con un programma Matlab basato su Cantera, alla pressione di 10 bar e nel range di temperatura 500:1000°C. L’espressione usata per il fitting è una legge di potenza, $A \cdot T^B$, con T in Kelvin. I risultati sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Espressioni per i coefficienti di diffusione binari

D_{ij} [m^2/s]	$A \cdot T^B$ (T[K])
D_CH4_H2O	$9.62e-11 \cdot T^{1.784}$
D_CH4_H2	$5.75e-10 \cdot T^{1.663}$
D_CH4_CO	$1.62e-10 \cdot T^{1.679}$
D_CH4_CO2	$1.07e-10 \cdot T^{1.712}$
D_CH4_N2	$1.66e-10 \cdot T^{1.712}$
D_H2O_H2	$5.56e-10 \cdot T^{1.704}$
D_H2O_CO	$1.12e-10 \cdot T^{1.755}$
D_H2O_CO2	$5.29e-11 \cdot T^{1.83}$
D_H2O_N2	$1.15e-11 \cdot T^{1.753}$
D_H2_CO	$6.09e-10 \cdot T^{1.66}$
D_H2_CO2	$5.01e-10 \cdot T^{1.67}$
D_H2_N2	$6.14e-10 \cdot T^{1.66}$
D_CO_CO2	$1.05e-10 \cdot T^{1.696}$
D_CO_N2	$1.56e-10 \cdot T^{1.671}$
D_CO2_N2	$1.07e-10 \cdot T^{1.696}$
D_CH4_C2H6	$9.745e-11 \cdot T^{1.712}$
D_H2O_C2H6	$5.33e-11 \cdot T^{1.815}$
D_H2_C2H6	$4.3e-10 \cdot T^{1.671}$
D_CO_C2H6	$9.83e-11 \cdot T^{1.697}$
D_CO2_C2H6	$5.627e-11 \cdot T^{1.745}$
D_N2_C2H6	$9.93e-11 \cdot T^{1.697}$

In Figura 4.2 un esempio del risultato del fitting.

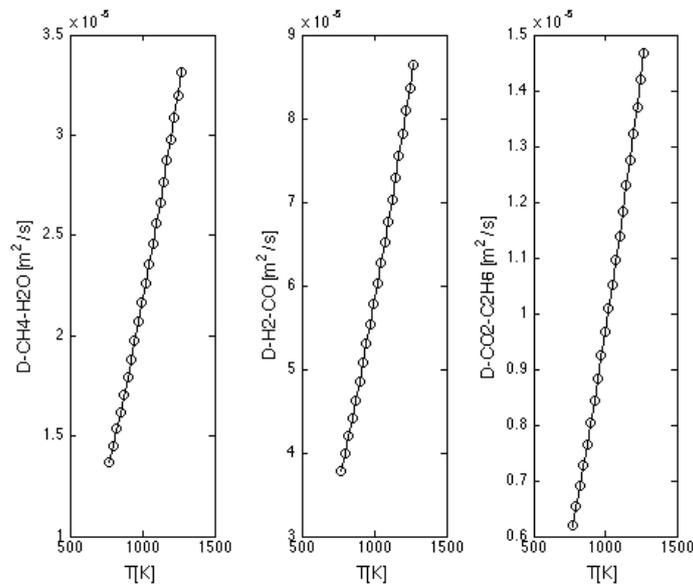


Figura 4.2 Esempi del fitting dei coefficienti di diffusione binari al variare della temperatura. Simboli: valori calcolati mediante Cantera, linee: interpolanti di forma $A T^B$

Per quanto riguarda le altre proprietà fisiche rilevanti, come la viscosità, il calore specifico a pressione costante e la conducibilità termica della miscela (queste ultime due serviranno nel trasferimento di calore) il discorso è leggermente diverso. A rigore infatti, queste proprietà sono funzioni oltre che della temperatura, anche della composizione della miscela, ma non vi sono in Comsol delle equazioni pre-impostate per il calcolo delle proprietà di miscela a partire da quelle dei puri (come succedeva per i coefficienti di diffusione mediati sulla miscela). In un primo momento si era tentato il seguente approccio: essendo disponibili in Comsol le proprietà dei puri (al variare di T), venivano calcolate le tre proprietà di miscela come media pesata sulle composizioni delle proprietà dei puri. Ben presto si è visto che purtroppo questo metodo complicava ulteriormente il già difficile raggiungimento della convergenza del modello per cui, nonostante svariati tentativi, si è deciso di abbandonare il metodo per adottarne uno più semplice, che rendesse possibile la convergenza, ma che in qualche modo tenesse conto della variazione della composizione. Il nuovo approccio si basa nuovamente su Cantera, che consente di calcolare agevolmente le proprietà di miscela. Il ragionamento è il seguente: data una certa composizione iniziale, la massima variazione di composizione è data dalle condizioni di equilibrio, a temperatura e pressione costante. Dal momento che nella composizione iniziale non sono presenti certi prodotti (CO e CO₂) e che all'equilibrio non sono presenti certi reagenti (C₂H₆), una possibile approssimazione è riferirsi alla composizione media tra le due. Nel programma Matlab dunque, fissata una composizione iniziale, è stata calcolata la composizione di equilibrio al variare della temperatura per poi calcolare le proprietà della miscela di composizione media tra le due, sempre al variare della temperatura. Infine, si è fatto il fitting dei risultati, ottenendo delle espressioni in funzione solo di T ma che tengono implicitamente conto anche della composizione. La pressione è sempre di 10 bar e il range di temperatura è 500:850°C. In questo caso si è utilizzata una forma lineare nella temperatura, A*T+B. Si riportano di seguito le espressioni utilizzate.

$$c_{p,mix} \text{ [J/kg K]} = 1.386*T[\text{K}]+1648 \quad (4.1)$$

$$\mu_{mix} \text{ [Pa s]} = 3.144e-8*T[\text{K}]+2.474e-6 \quad (4.2)$$

$$k_{mix} \text{ [W/m K]} = 2.764e-4*T[\text{K}]-0.1068 \quad (4.3)$$

In Figura 4.3 è riportato il risultato del fitting.

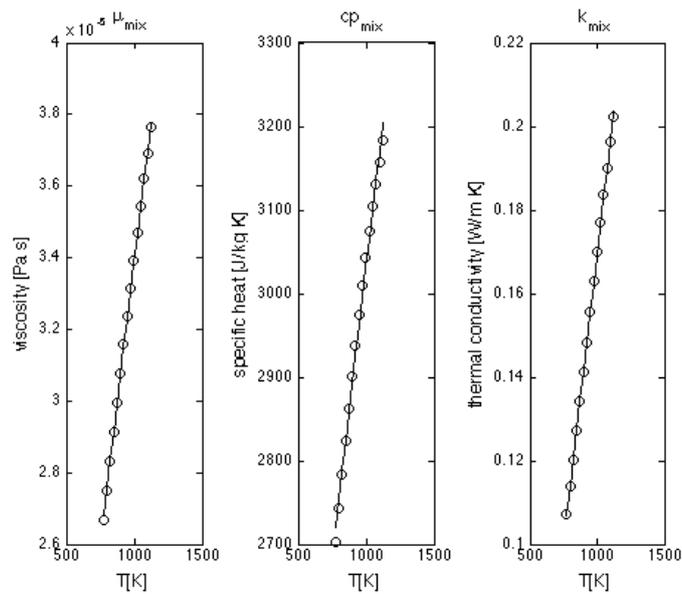


Figura 4.3 Fitting delle proprietà di miscela al variare della temperatura. Simboli: valori calcolati mediante Cantera, linee: interpolanti di forma $A T + B$

4.3.2 Proprietà dei solidi

Vanno poi specificate le matrici porose. Per quanto riguarda i materiali solidi, sono stati scelti tra quelli disponibili in libreria, i più simili ai materiali usati nel reattore reale, eventualmente integrando le proprietà mancanti. Si riportano le proprietà d'interesse in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 Proprietà dei solidi utilizzati

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Catalizzatore
ρ [kg/m ³]	2650	4000	1900
ε [/]	0.7	0.4	0.4
k [W/m K]	1.3	12	57.5

Per quanto riguarda la permeabilità delle matrici, si è mantenuto il valore adottato anche nei modelli di reattore 1 e 2, pari a 10^{-9}m^2 . Per un approfondimento sulla permeabilità si rimanda al Capitolo 3.

Nella regione con il catalizzatore vanno poi specificate le velocità di produzione/consumo delle specie, di cui si posticipa la trattazione.

4.3.3 Condizioni al contorno

Come già detto il modello è di tipo 2D assial-simmetrico, in cui l'asse centrale ($r = 0$) è l'asse di simmetria. In “flusso reattivo, specie concentrate”, alla parete laterale ($r = D/2$) s'impone l'assenza di flusso totale per tutte le specie, data dall'equazione $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$ e l'assenza di scorrimento (cioè velocità nulla) per la quantità di moto. Sulla sezione d'ingresso si specificano le condizioni d'ingresso sulle frazioni molari delle specie, $x_{0,i} = x_i^{IN}$ e la velocità media del gas, data dal rapporto tra portata volumetrica e sezione del tubo. Sulla sezione di uscita invece si specificano la condizione “flusso uscente”: $-\mathbf{n} \cdot (-\rho D_i^m \nabla \omega_i) = 0$ che equivale ad imporre l'assenza di gradienti perpendicolari all'uscita (flusso solo convettivo) per le specie e, per la quantità di moto, la pressione assoluta, pari alla pressione di esercizio (10 bar).

In “trasferimento di calore in mezzi porosi”, si specifica che pressione e campo di velocità sono quelli calcolati nel pacchetto “flusso reagente, specie concentrate” (si completa così l'accoppiamento tra le due fisiche) e si inseriscono le espressioni per le proprietà fisiche. Sulla parete laterale (a $r = D/2$) si impone una temperatura costante (T_{wall}) poiché il reattore reale è riscaldato esternamente in modo da mantenere quella temperatura. Sulla sezione d'ingresso si specifica la temperatura (T_{in}) mentre sulla sezione di uscita s'impone la condizione “flusso uscente”: $-\mathbf{n} \cdot (-k \nabla T) = 0$ che equivale ad imporre l'assenza di gradienti perpendicolari all'uscita (flusso solo convettivo). Nella regione con il catalizzatore si specifica come “sorgente di calore” il calore di reazione, Q_R .

4.3.4 Modello cinetico

Dei meccanismi cinetici presentati nel capitolo 1, si è adottato quello di Xu, Froment (1989) che, come si era detto, in base alle ricerche effettuate in letteratura sembra essere ancora il più utilizzato e del quale si riportano brevemente le reazioni globali:



Va subito specificato però, che nel caso in esame sono state adottate alcune approssimazioni e alcune “integrazioni”, per cercare di essere più rappresentativi nella descrizione del reattore

reale. Un primo aspetto riguarda l'efficienza delle reazioni: nel modello CFD in questione, si è scelto di adottare dei valori di efficienza costanti, pari a 0.01 per le reazioni 1 e 3 e pari a 0.03 per la reazione 2, in accordo con quelli calcolati per un reattore reale in Xu, Froment (1989, b). Per cercare di rappresentare nel modo più verosimile il catalizzatore poroso, si è inoltre scelto di adottare un fattore di correzione (moltiplicativo) per i coefficienti di diffusione delle specie; una possibilità offerta di default nel pacchetto *rfs* è il modello di Bruggeman, in cui questo fattore vale $\varepsilon^{3/2}$, con ε porosità della matrice considerata.

Una seconda questione riguarda l'etano, presente nella miscela di reazione alimentata nel reattore reale perché notoriamente all'origine della formazione di carbone, ma è assente nel meccanismo adottato. Per tener conto anche di questa specie si è pensato di aggiungere nel modello due reazioni che coinvolgessero anche l'etano, in modo da contribuire al consumo di H_2O e alla produzione di ulteriori H_2 , CO e CO_2 :



Come si può vedere, per semplicità sono state considerate irreversibili, scelta supportata anche dai dati sperimentali, in cui l'etano reagisce completamente in tutte le situazioni. Anche per le relative espressioni delle velocità di reazione si è optato per il caso più semplice, ossia la legge di potenza assumendole elementari e quindi utilizzando i coefficienti stechiometrici come ordini parziali.

Da questa combinazione si ottengono le seguenti velocità di reazione implementata nel modello CFD:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad (4.4)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{(DEN)^2} \quad (4.5)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2} \quad (4.6)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (4.7)$$

$$r_4 = k_4 p_{C_2H_6} p_{H_2O}^2 \quad (4.8)$$

$$r_5 = k_5 p_{C_2H_6} p_{H_2O}^4 \quad (4.9)$$

Per la notazione del modello Xu, Froment si rimanda al Capitolo 1 mentre per le reazioni dell'etano le costanti cinetiche seguono la normale forma di Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (4.10)$$

con p_i pressioni parziali di etano e acqua [bar], A_4 [mol/(m³ s bar³)], A_5 [mol/(m³ s bar⁵)], E_i [J/mol]. La scelta di adottare le pressioni parziali ha il solo scopo di uniformare le variabili con quelli utilizzate dal Xu-Froment.

I parametri del modello Xu-Froment sono riportati nel Capitolo 1, ad esclusione delle costanti di equilibrio; per l'applicazione del modello è stato quindi necessario reperire le espressioni di tali costanti. Per la loro determinazione si è fatto nuovamente ricorso a Cantera, in cui il calcolo può essere fatto in due modi. Una prima possibilità, date la composizione, temperatura e pressione della miscela, è quella di calcolare automaticamente le costanti di equilibrio (attraverso la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs) con il comando *equil_Kc*. Ma come suggerisce il nome, il comando calcola le costanti espresse in concentrazioni e non in p_i . L'altra possibilità è di fissare la composizione iniziale, temperatura e pressione, calcolare la composizione all'equilibrio e calcolare la costante come rapporto tra la produttoria delle concentrazioni dei prodotti e la produttoria delle concentrazioni dei reagenti, ognuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico. Si può verificare che le due procedure sono equivalenti. Come per le proprietà fisiche, sono state calcolate le tre costanti di equilibrio a diverse temperature, per poi fare il fitting in modo da ottenere espressioni in funzione di T da poter usare in Comsol. È stata usata una forma esponenziale, del tipo $\exp(A+B/T)$; la pressione è di 10 bar, la temperatura nel range 500:1000°C. Di seguito le espressioni ottenute.

$$K_{p,1} [\text{bar}^2] = \exp(30.481 - 27.047e3/T[\text{K}]) \quad (4.11)$$

$$K_{p,2} [-] = \exp(-3.9242 + 4.291e3/T[\text{K}]) \quad (4.12)$$

$$K_{p,3} [\text{bar}^2] = \exp(26.891 - 23.258e3/T[\text{K}]) \quad (4.13)$$

Come si nota, le costanti sono espresse in pressioni, con unità di misura [bar], perché così sono richieste nel modello Xu/Froment. In Figura 4.4 si riporta il risultato del fitting. L'asse delle ordinate è in scala logaritmica.

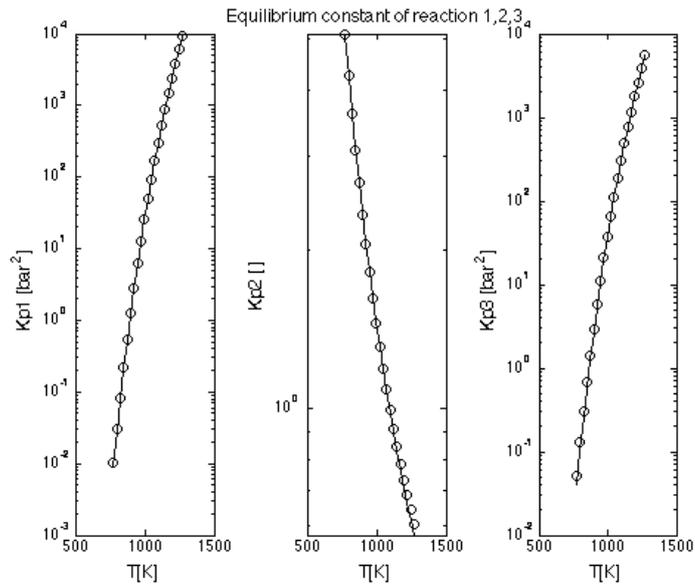


Figura 4.4 Fitting delle costanti di equilibrio al variare della temperatura. Simboli: valori calcolati mediante Cantera, linee: interpolanti di forma $\exp(A+B/T)$.

A questo punto, è possibile ottenere le velocità di produzione/consumo delle singole specie da utilizzare nel modello Comsol. Dalle reazioni R1-R5 scritte in precedenza, risulta chiaramente:

$$r_{\text{CH}_4} = -r_1 - r_3 \quad (4.14)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -r_1 - r_2 - 2*r_3 - 2*r_4 - 4*r_5 \quad (4.15)$$

$$r_{\text{H}_2} = 3*r_1 + r_2 + 4*r_3 + 5*r_4 + 7*r_5 \quad (4.16)$$

$$r_{\text{CO}} = r_1 - r_2 + 2*r_4 \quad (4.17)$$

$$r_{\text{CO}_2} = r_2 + r_3 + 2*r_5 \quad (4.18)$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = -r_4 - r_5 \quad (4.19)$$

$$r_{\text{N}_2} = 0 \quad (4.20)$$

Altro importante aspetto legato alle velocità di reazione è il calore di reazione per unità di tempo, calcolabile come

$$Q_R [\text{W}/\text{m}^3] = r_1*(-\Delta H_{r1}) + r_2*(-\Delta H_{r2}) + r_3*(-\Delta H_{r3}) + r_4*(-\Delta H_{r4}) + r_5*(-\Delta H_{r5}) \quad (4.21)$$

dove ΔH_r [J/mol] rappresenta l'entalpia della specifica reazione. Anche per quanto riguarda i calori di reazione, i dati disponibili al momento non erano sufficienti. In Xu, Froment (1989, a) erano infatti riportate le entalpie standard (a 298K) delle tre reazioni considerate: mancavano dunque i dati relativi alle reazioni con l'etano ed inoltre era necessario verificare

l'eventuale dipendenza dei calori di reazione dalla temperatura. Anche in questo caso si è fatto uso di Cantera, che permette di calcolare agevolmente le entalpie di puri o miscele. Sono state quindi calcolate le entalpie dei puri al variare della temperatura, dalle quali si ricava l'entalpia di reazione (a quella temperatura) come differenza tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti, pesati secondo i rapporti stechiometrici. Riportando in un grafico questi dati, si può vedere che nell'intervallo di T considerato (600:950°C), i calori di reazione variano circa secondo una legge di potenza: per il fitting si è quindi usata la forma $A \cdot T^B$ per le reazioni R2, R3, R5; la forma $A \cdot T^B + C$ per le reazioni R1 e R4, poiché la prima forma non era sufficientemente adeguata. Di seguito le espressioni ottenute, con T[K]:

$$\Delta H_1 = -4.47e13 \cdot T^{(-4.459)} + 226.9 \text{ [kJ/mol]} \quad (4.22)$$

$$\Delta H_2 = -271.4 \cdot T^{(-0.2977)} \text{ [kJ/mol]} \quad (4.23)$$

$$\Delta H_3 = 99.52 \cdot T^{0.0937} \text{ [kJ/mol]} \quad (4.24)$$

$$\Delta H_4 = -1.28e15 \cdot T^{(-4.914)} + 379.1 \text{ [kJ/mol]} \quad (4.25)$$

$$\Delta H_5 = 154.1 \cdot T^{0.0998} \text{ [kJ/mol]} \quad (4.26)$$

In Figura 4.5 si riporta il risultato del fitting.

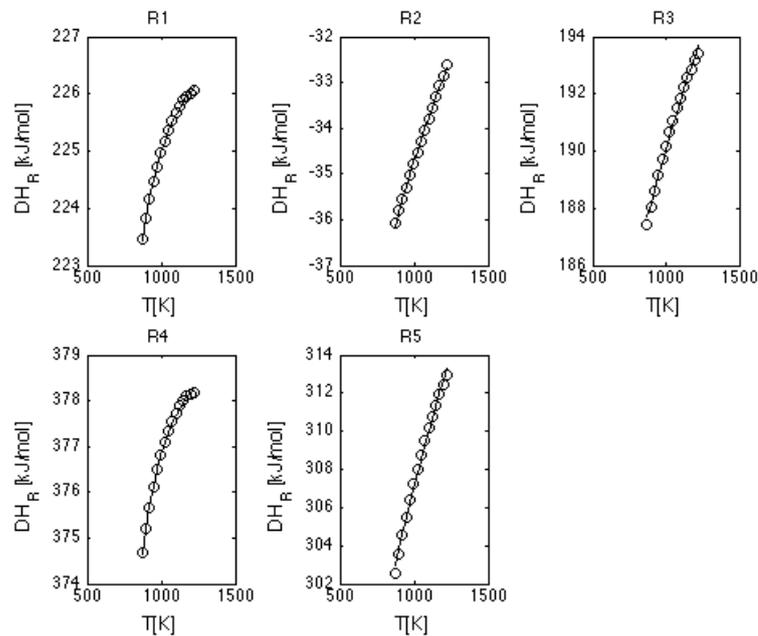


Figura 4.5 Fitting delle entalpie di reazione al variare della temperatura. Simboli: valori calcolati mediante Cantera, linee: interpolanti di forma AT^B per R2, R3, R5; di forma $AT^B + C$ per R1 ed R4).

A questo punto, per poter utilizzare il modello, le uniche informazioni mancanti sono i valori dei parametri cinetici per le reazioni dell'etano. Inizialmente si pensava di eseguire un fitting dei dati sperimentali disponibili direttamente dal modello in Comsol, ma la difficoltà nel

raggiungere la convergenza ha dimostrato che al momento questa via è impraticabile. Si è quindi deciso di lavorare sui dati sperimentali in Matlab, con un modello 1D, per poi utilizzare i risultati ottenuti nel modello Comsol. È stato quindi realizzato un codice Matlab per la simulazione del reattore in questione, modellandolo come PFR e limitandosi al solo letto catalitico; altre approssimazioni riguardano l'assenza del bilancio di energia (quindi il reattore è assunto isotermo) e l'assenza di considerazioni sul *mass transfer*, riducendo quindi il tutto a un letto inpaccato modellato come *plug flow* ideale. Da questo modello è stata poi creata la versione per il fitting dei dati sperimentali. Il programma carica i dati sperimentali, segue una sezione con dati di input costanti in tutte le prove (parametri geometrici, pressione), la stima iniziale dei parametri (sono usati valori tipici, almeno come ordine di grandezza) per arrivare infine alla chiamata dell'ottimizzatore, la funzione matlab *fminsearch*. Questa ricerca il minimo di un'altra funzione, la funzione obiettivo, il cui valore è dato dalla somma dei quadrati delle differenze tra i valori calcolati e i dati sperimentali. Nello specifico questi valori riguardano la conversione del metano e le frazioni molari secche (cioè una volta eliminata l'acqua dalla miscela gassosa) rilevati all'uscita del reattore, al variare del rapporto steam/carbon e del rapporto W/F, per cui all'interno della funzione obiettivo, il calcolo del reattore viene eseguito più volte. In Figura 4.6 si riporta il risultato del fitting.

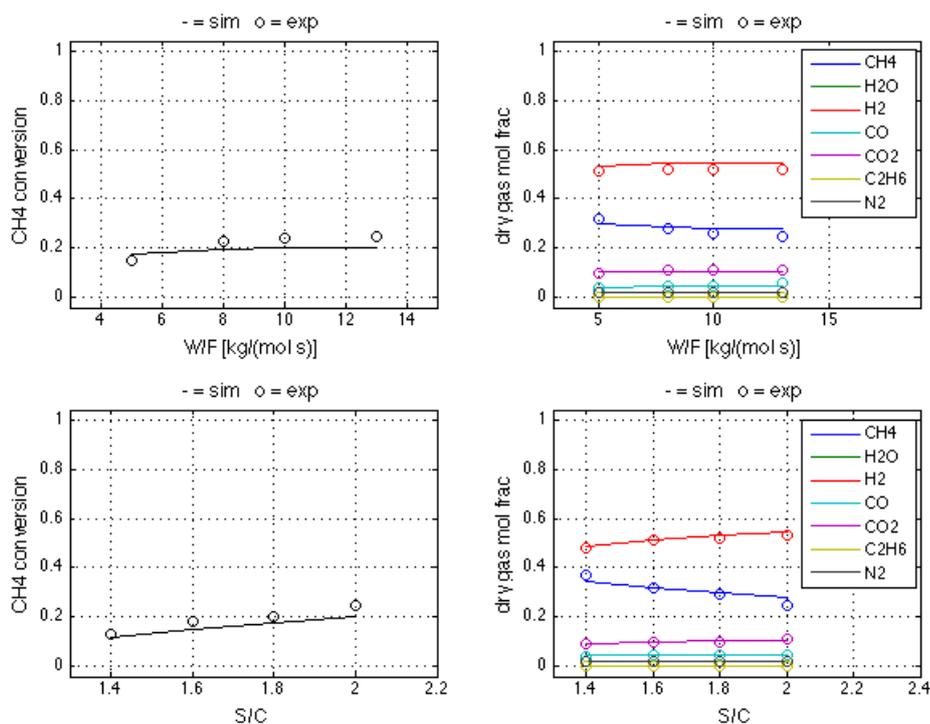


Figura 4.6 Risultato del fitting dei dati sperimentali con il modello 1D. $T=650^{\circ}\text{C}$, $S/C=2$, W/F variabile (in alto); $T=650^{\circ}\text{C}$, $W/F=13 \text{ kg}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, S/C variabile (in basso). Conversione di metano (a sinistra), frazioni molari secche (a destra).

I valori dei parametri cinetici mancanti, ottenuti dal fitting con il modello 1D, sono i seguenti:

$$A_4 = 2.75 \cdot 10^9 \text{ [mol/(m}^3 \text{ s bar}^3\text{)]}$$

$$E_4 = 7.99 \cdot 10^4 \text{ [J/mol]}$$

$$A_5 = 7.46 \cdot 10^8 \text{ [mol/(m}^3 \text{ s bar}^5\text{)]}$$

$$E_5 = 7.9 \cdot 10^4 \text{ [J/mol]}$$

L'ultima questione riguardante l'impostazione del modello è la definizione delle sonde, di cui si è già parlato nel Capitolo 3, strumenti molto utili per valutare le variabili desiderate in punti precisi del dominio ed eventualmente eseguire operazioni su di esse. In particolare, integrando sulla sezione il flusso totale delle specie, sono state create sonde per valutare le seguenti portate molari: quella in ingresso di metano (la sonda è collocata sulla sezione di ingresso) e le portate in uscita di tutte le specie. Si vorrà infatti valutare la conversione di metano e le frazioni molari secche (cioè una volta eliminata l'acqua) in uscita dal reattore. Indicate quindi con n_i^{dot} le portate molari delle specie e con $n_{\text{TOT}}^{\text{dot,OUT}}$ la portata molare totale in uscita, si avrà:

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - \frac{n_{\text{CH}_4}^{\text{dot,OUT}}}{n_{\text{CH}_4}^{\text{dot,IN}}} \quad (4.27)$$

$$x_i = \frac{n_i^{\text{dot,OUT}}}{n_{\text{TOT}}^{\text{dot,OUT}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{dot,OUT}}} \quad (4.28)$$

rispettivamente per la conversione di metano e le frazioni molari su base secca.

4.3.5 MESH E SOLUTORE

Per questo modello è stata utilizzata una mesh triangolare libera, calibrata su dinamica dei fluidi, fitta nella regione con la lana di roccia (strato superiore) e con il catalizzatore, rada nelle altre regioni. In tutta la parete laterale ($r = D/2$) è stata poi utilizzata l'opzione "strato limite", che costruisce automaticamente una mesh strutturata, consigliata quando nel moto dei fluidi si hanno pareti in cui s'impone la condizione di velocità nulla (no slip condition). Si potrebbe obiettare che la presenza del riempimento non permetta l'instaurarsi di un effettivo strato limite alle pareti: è un'osservazione del tutto lecita ma si è comunque deciso di seguire questa via; vista la mesh molto fitta richiesta, si tratta comunque di pochi strati molto vicini alla parete per cui tale scelta non è di importanza fondamentale.

Per la soluzione del modello è stato usato il solutore di default, PARDISO (Parallel Spars Direct Linear Solver). Il raggiungimento della convergenza non è stato facile, dato l'alto grado di accoppiamento dei fenomeni fisici e quindi delle equazioni. Come è facile intuire, il problema principale è la presenza delle reazioni chimiche: si è quindi risolto il modello inizialmente senza reazioni per poi attivarle gradualmente, prendendo come valori iniziali per il caso "i+1" la soluzione del caso "i". Questa procedura può essere effettuata in modo automatico, con l'opzione "continuazione" (che si trova nella sezione "Estensioni dello studio" all'interno del menu dello studio): è stato quindi creato un parametro ausiliario di smorzamento delle velocità di reazione, fatto variare da 0 (reazioni spente) a 1 (reazioni attivate). Una volta ottenuta una soluzione per un "caso base", ossia una certa configurazione dei parametri, è possibile utilizzare nuovamente la funzionalità "continuazione" per calcolare il modello con valori diversi dei parametri, utilizzando come punto di partenza questa soluzione base, senza quindi dover ripartire ogni volta da capo; con questo metodo si sono ottenute le diverse soluzioni del modello al variare dei rapporti S/C e W/F, così da confrontare i risultati con i dati sperimentali.

4.4 SOLUZIONE DEL MODELLO E RISULTATI

Prima di passare al confronto con i dati sperimentali, è interessante dare uno sguardo ad un aspetto per nulla secondario nello steam reforming, ossia quello dell'endotermicità delle reazioni, da cui il motivo del riscaldamento esterno. Delle 5 reazioni considerate infatti, solamente la water-gas-shift è esotermica, oltretutto con un ΔH di reazione di un ordine di grandezza inferiore a quello delle altre reazioni, per cui il mantenimento della temperatura desiderata potrebbe effettivamente essere un problema, soprattutto considerato che la reazione avviene in tutto il letto mentre il riscaldamento è solo periferico. Per chiarire questi dubbi si osservi il seguente grafico di Figura 4.7, che riporta il profilo di temperatura all'asse del reattore, nel caso di S/C variabile. Come si vede, la temperatura sale dai 300°C all'ingresso e arriva velocemente, in meno di 2 cm, ai 650°C imposti alla parete, per cui il riscaldamento esterno riesce effettivamente ad arrivare fino al centro del reattore. L'unica deviazione si presenta verso $z = 0.1\text{m}$, e non a caso: a quell'altezza infatti il gas entra nella regione con il catalizzatore (come indicato nella legenda), in cui avviene la reazione e il leggero raffreddamento che si nota è proprio l'effetto dell'endotermia, segnale che il riscaldamento esterno non riesce a sopperire perfettamente alle richieste termiche della reazione.

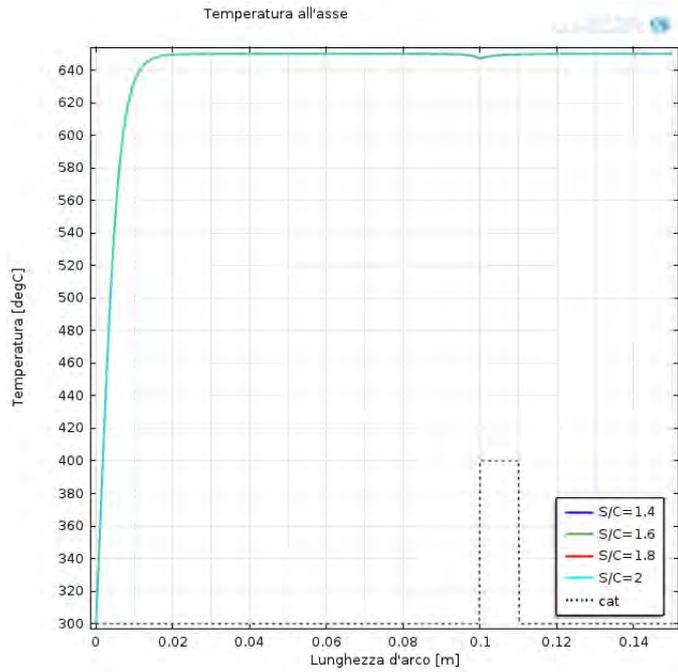


Figura 4.7 Profilo di temperatura lungo l'asse del reattore ($r = 0$), al variare di S/C

Un altro aspetto che si nota, è che i profili a diverso S/C sembrano essere indistinguibili; per un'analisi più precisa è quindi meglio fare riferimento alla Figura 4.8, che riporta il profilo radiale della differenza tra la temperatura nel reattore e la temperatura di parete, a $z = 0.1$ m, cioè esattamente dove si ha la temperatura minima.

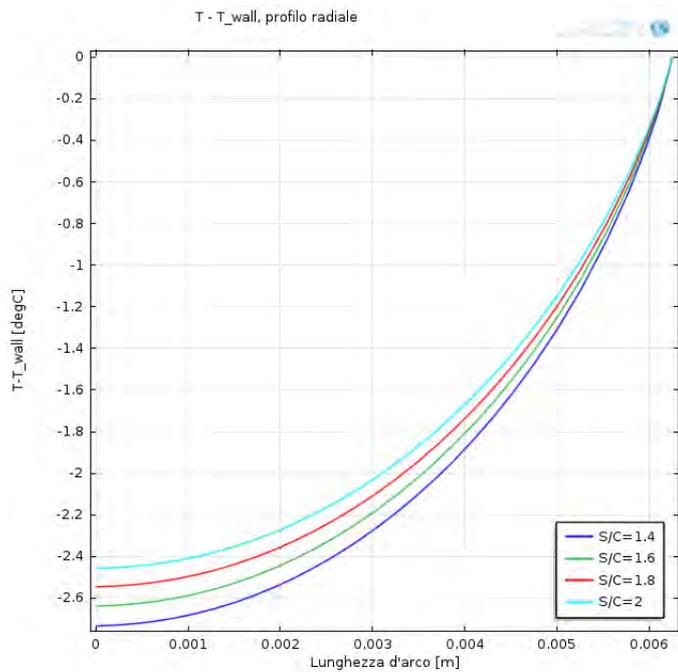


Figura 4.8 Profilo radiale di $T - T_{parete}$ a ($z = 0.1$), al variare di S/C

Questa scala suggerisce alcune considerazioni: la prima è che l'endotermia della reazione si fa sentire, ma non in modo rilevante poiché la massima differenza di temperatura fra centri parete è inferiore ai 3°C, per cui il riscaldamento esterno sembra essere efficace; l'altra osservazione è che il profilo cambia leggermente al variare del rapporto S/C, in particolare valori di S/C più bassi portano a gradienti termici (leggermente) più intensi. Questo fatto può essere spiegato considerando la capacità dell'acqua di fungere da volano termico, effetto tanto più evidente quanto maggiore è il contenuto d'acqua stessa.

Per completezza, è utile osservare questi fenomeni anche al variare della portata, quindi nei casi a W/F variabile. Il profilo assiale di temperatura è riportato in Figura 4.9. Come si può notare, anche in questo caso il profilo è quello atteso, come pure il raffreddamento localizzato all'ingresso del letto catalitico. Come nel caso precedente, risulta più chiaro considerare il profilo radiale della differenza di temperatura nel reattore e quella alla parete, a $z = 0.1\text{m}$, riportata in Figura 4.10.

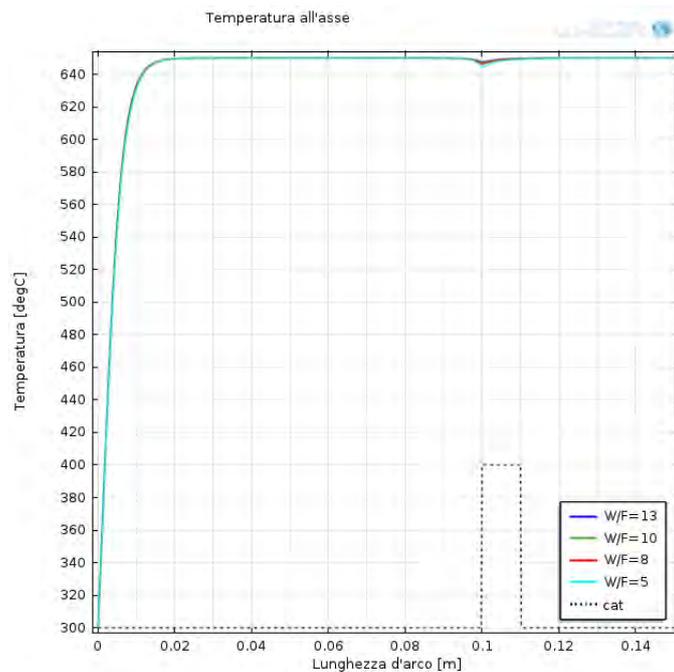


Figura 4.9 Profilo di temperatura lungo l'asse del reattore ($r = 0$), al variare di W/F

In questo caso si può notare che l'abbassamento di temperatura è di qualche grado più intenso rispetto ai casi con diverso S/C, che si aggiravano tutti intorno ai -2.5°C, mentre qui si raggiungono anche i -6°C; anche questo valore non è da considerarsi particolarmente critico, ma ci sono comunque degli spunti di discussione.

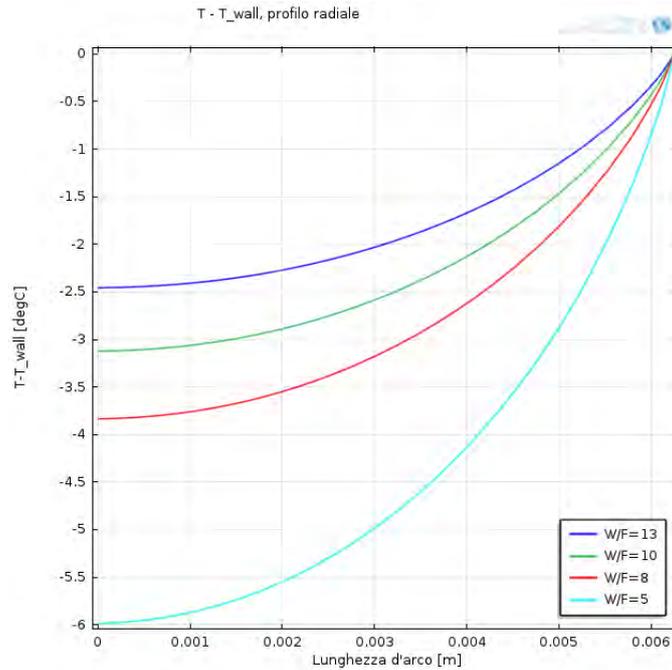


Figura 4.10 Profilo radiale di $T - T_{parete}$ a ($z = 0.1$), al variare di W/F

Ricordando che un minor valore del rapporto W/F equivale a un aumento di portata (quindi una diminuzione del tempo medio di residenza) si dovrebbe avere in questo caso un minor sviluppo/assorbimento di calore, il che contrasta con il grafico appena visto. Non c'è al momento certezza sulla causa di questo fenomeno; una possibile spiegazione potrebbe essere data dal fatto che il flusso di calore trasferito assialmente sia superiore a quello trasferito radialmente per cui, avvicinandosi all'asse del reattore, il calore trasferito dalla parete potrebbe non essere più sufficiente a compensare il calore assorbito dalla reazione. Detto questo, si ricorda comunque che un gradiente di 6°C non rappresenta una condizione particolarmente critica.

Un altro aspetto interessante è l'analisi dei profili delle frazioni molari delle specie lungo il reattore. A titolo di esempio si riporta in Figura 4.11 la frazione molare di CH_4 (scalata sulla frazione in ingresso) lungo l'asse del reattore ($r = 0$) al variare del rapporto S/C . L'aspetto evidente è che la frazione molare decresce, anche questo intuibile se si pensa che il metano è il reagente principale. Quello che non è ovvio è che il profilo della frazione molare inizia a decrescere prima del letto catalitico (si ricordi che l'ingresso nel dominio con il catalizzatore si ha per $z = 0.1\text{m}$, come indicato nella legenda). Questo effetto è dovuto alla diffusione: evidentemente le reazioni sono così intense da richiamare il reagente già a monte del catalizzatore, creando quindi il gradiente visibile in figura; questo indicherebbe quindi che

con l'attuale portata alimentata, il trasporto di materia per convezione non è sufficiente a rifornire adeguatamente la reazione.

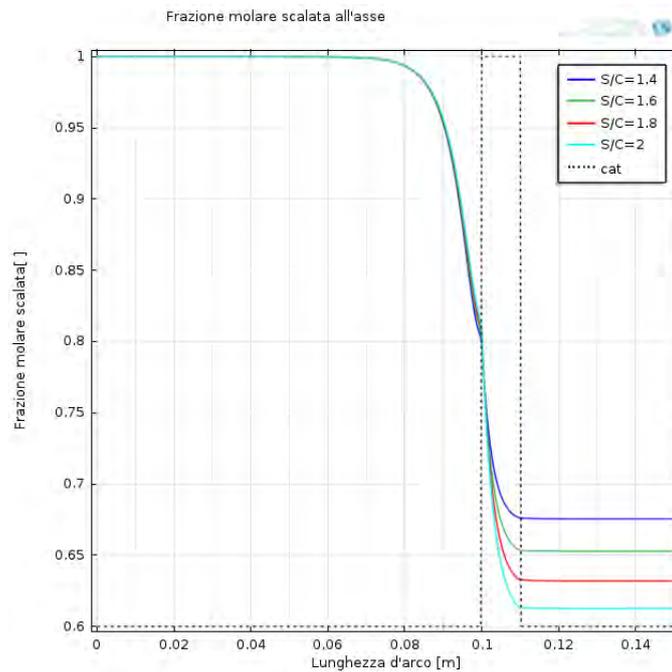


Figura 4.11 Frazione molare scalata di CH_4 lungo l'asse del reattore al variare di S/C

All'interno della regione con il catalizzatore ($0.1 < z < 0.11$), il gradiente è dovuto alla reazione mentre dall'uscita dal letto in poi la frazione molare rimane costante. La diffusione è così intensa anche perché siamo in miscele concentrate e considerato che i reagenti entrano con frazioni molari dell'ordine di 30-50% e possono arrivare al consumo totale nel letto ci si rende conto dell'intensità che possono assumere i gradienti assiali. Un'altra considerazione intuibile, è che la frazione molare di CH_4 decresce maggiormente nel caso a $S/C = 2$, poiché un maggior contenuto d'acqua ha l'effetto di spostare l'equilibrio delle reazioni R1 ed R3 in favore dei prodotti, causando quindi un maggior consumo di metano.

Per completezza, si riporta in Figura 4.12 il profilo assiale della frazione molare di CH_4 (scalata sulla frazione molare in ingresso) nel caso a W/F variabile. Si nota che di nuovo si instaurano gradienti di frazione molare già a monte del letto catalitico, ma in questo grafico i profili sono più schiacciati verso il letto stesso e lo sono tanto più quanto minore è il rapporto W/F , ossia tanto maggiore è la portata. Ciò indica chiaramente che le reazioni continuano ad essere molto intense ma indica anche che l'aumento di portata rifornisce reagente in modo più efficace.

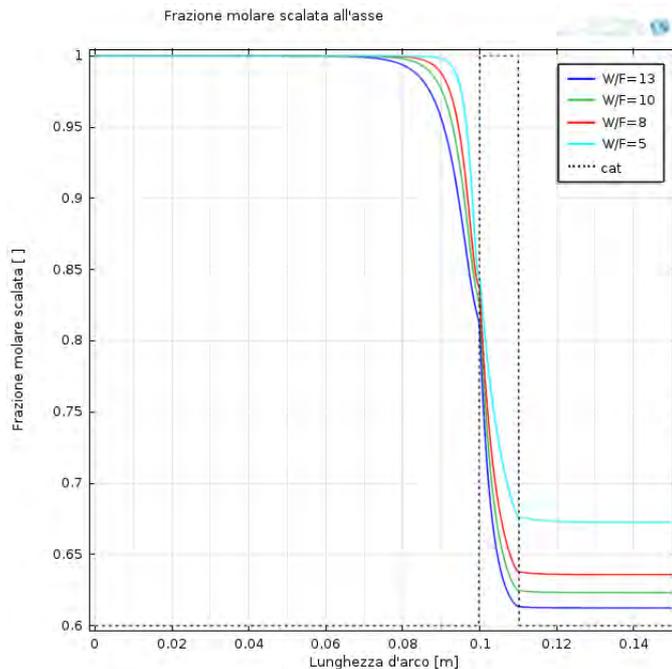


Figura 4.12 Frazione molare scalata di CH_4 lungo l'asse del reattore al variare di W/F

Come nel caso precedente, nel letto catalitico il profilo decresce per effetto della reazione per poi mantenersi stabile fino all'uscita dal reattore. Qui il diverso valore della frazione molare di metano in uscita dal letto è dovuta al minor tempo di contatto della miscela gassosa con il catalizzatore, per cui a W/F minori (cioè portate maggiori e/o meno catalizzatore) si ha un minor consumo di reagente.

Detto questo, è giunta l'ora di confrontare i risultati del modello con i dati sperimentali (si ricorda ottenuti con catalizzatore 57-4Q prodotto da JM), per capire se esso sia effettivamente in grado di rappresentare la realtà e per stabilire se le osservazioni fatte finora possano essere realistiche o meno. Si ricorda che i dati sperimentali sono costituiti da valori di conversione di metano e frazioni molari secche, in uscita dal reattore, al variare dei rapporti S/C e W/F . Vengono anche riportati i risultati ottenuti con il modello 1D usato per il fitting e i valori di equilibrio, alle stesse condizioni operative. Nel paragrafo seguente viene spiegato come ottenere queste condizioni di equilibrio; seguiranno poi i grafici con i confronti, presentati singolarmente per questioni di chiarezza.

4.4.1 Calcolo dell'equilibrio

Nel confronto dei dati sperimentali o dei risultati delle simulazioni, un utile riferimento è

l'equilibrio termodinamico, inteso come conversione di metano e frazioni molari secche di equilibrio in uscita dal reattore, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Per fare questo è stata creata nel modello 2D una funzione Matlab, che riceve in input i valori della composizione della miscela in ingresso, la temperatura e la pressione per poi calcolare conversione e frazioni secche all'equilibrio; infine restituisce questi valori in Comsol. In questo modo è possibile confrontare, a parità di condizioni, i valori calcolati e quelli di equilibrio che, si ricorda, rappresentano la condizione ultima raggiungibile, per cui questo confronto consente anche una rapida verifica della consistenza termodinamica dei dati analizzati. I valori delle composizioni sono ottenuti attraverso delle sonde (già citate nel capitolo 3) che valutano la portata molare entrante di ogni componente (integrando il flusso molare sulla sezione); per ottenere le frazioni molari basta poi dividere le singole portate per la somma delle portate. Per quanto riguarda invece temperatura e pressione, si può verificare dai risultati che i profili radiali all'uscita sono piatti, per cui dalle sonde viene eseguita una semplice media sulla sezione.

4.4.2 Confronto con dati sperimentali, S/C variabile

In Figura 4.13 si riporta la conversione di metano al variare di S/C. Come si può vedere, i dati sperimentali sono riprodotti molto bene dal modello 2D, soprattutto nei valori intermedi di S/C; si discostano leggermente ai valori estremi. Questo potrebbe essere dovuto in parte all'immane errore sperimentale e in parte a fenomeni che il modello, per come è costruito, non riesce a cogliere. Si tratta comunque di differenze minime; il confronto è da considerarsi sicuramente soddisfacente. Il modello 1D prevede invece valori di conversione leggermente più bassi; si nota infine che i valori sperimentali sono molto prossimi all'equilibrio; l'unico scostamento si inizia a notare per S/C=1.4, che rappresenta il caso meno favorevole all'equilibrio (come si vede dall'andamento della linea tratteggiata).

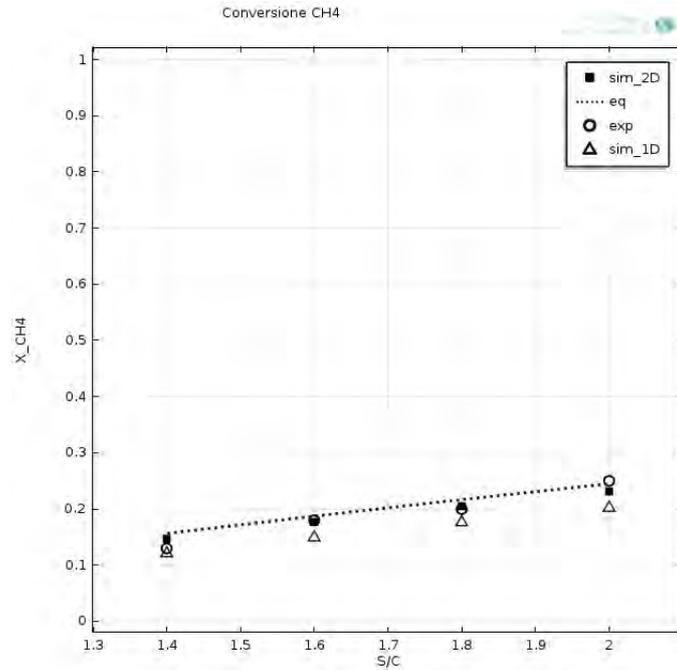


Figura 4.13 Conversione di CH_4 al variare di S/C . $T=650^\circ C$, $P=10$ bar, $W/F=13\text{kg}/(\text{mol s})$. Catalizzatore: 57-4Q (JM).
 Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

In Figura 4.14 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca di metano, al variare del rapporto S/C .

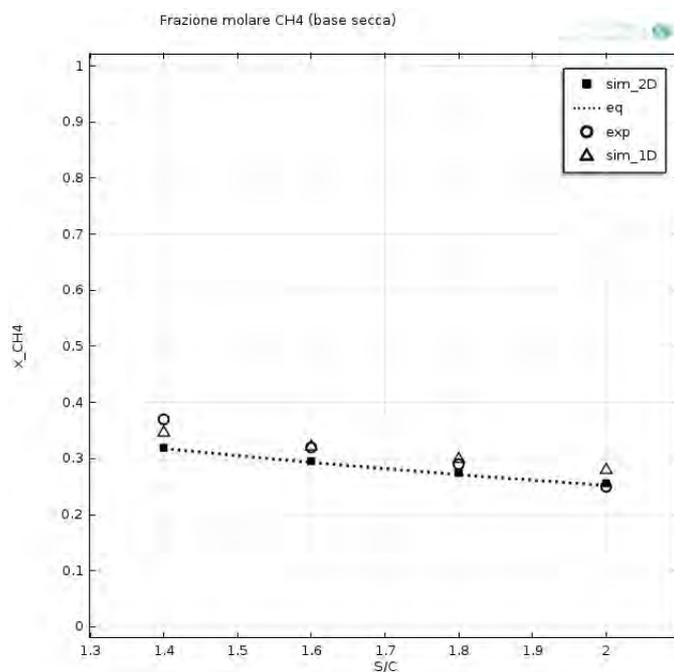


Figura 4.14 Frazione molare secca di CH_4 al variare di S/C . $T=650^\circ C$, $P=10$ bar, $W/F=13\text{kg}/(\text{mol s})$. Catalizzatore: 57-4Q (JM). Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Questo grafico fornisce in un certo senso gli stessi risultati di quello precedente; i dati sperimentali sono vicini all'equilibrio, così come i risultati di entrambi i modelli. Ad essere rigorosi si nota che a $S/C=2$ il modello 2D è più vicino ai dati sperimentali, a $S/C=1.4$ è più vicino il modello 1D. In ogni caso comunque, i valori sperimentali sono ben riprodotti.

In Figura 4.15 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca dell'idrogeno, al variare di S/C .

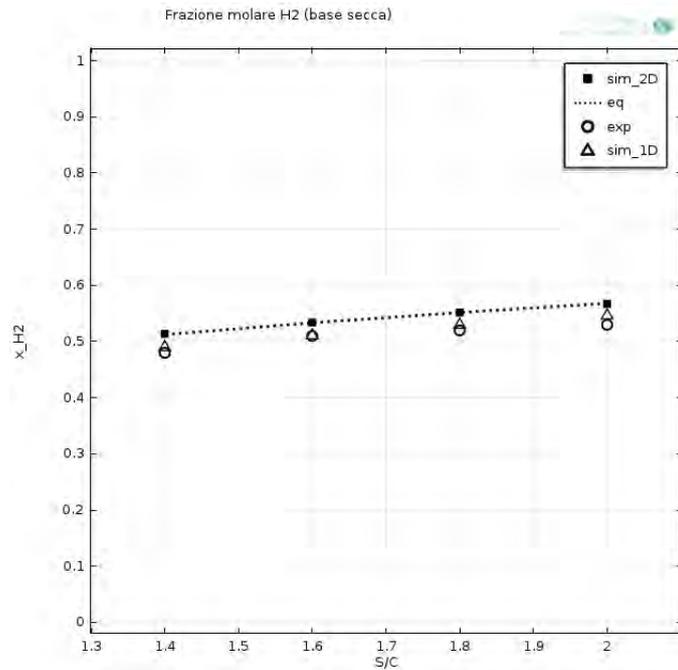


Figura 4.15 *Frazione molare secca di H₂ al variare di S/C. T=650°C, P=10 bar, W/F=13kg/(mol s). Catalizzatore: 57-4Q (JM). Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (▲), dato sperimentale (●), valori di equilibrio (---).*

In questo caso le previsioni del modello 2D sono leggermente superiori ai valori sperimentali, per tutti i valori di S/C indagati, e perfettamente coincidenti con l'equilibrio. La causa di questa sovrastima potrebbe essere dovuta all'aggiunta delle reazioni con l'etano nel meccanismo originale di Xu, Froment, dalla cui stechiometria infatti, si ha la produzione di un gran numero di moli di idrogeno (si ricordi inoltre che sono state modellate come irreversibili), mentre non sono state aggiunte reazioni in cui l'idrogeno stesso venga consumato. Nonostante questo, la discrepanza è lieve per cui il confronto è già molto buono. Di nuovo i dati sperimentali sono molto vicini all'equilibrio.

In Figura 4.16 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca di CO al variare del rapporto S/C . In questo caso il confronto con i dati sperimentali è praticamente perfetto, sia per il modello 1D che per quello 2D: si nota solo un leggero scostamento per $S/C = 1.4$, in cui la frazione di CO viene sovrastimata. Le considerazioni

sono ormai consuete: la discrepanza è in parte dovuta all'errore sperimentale e in parte a mancanze del modello; in questo caso, visto lo scostamento minimo, si ricade sicuramente all'interno dell'errore sperimentale.

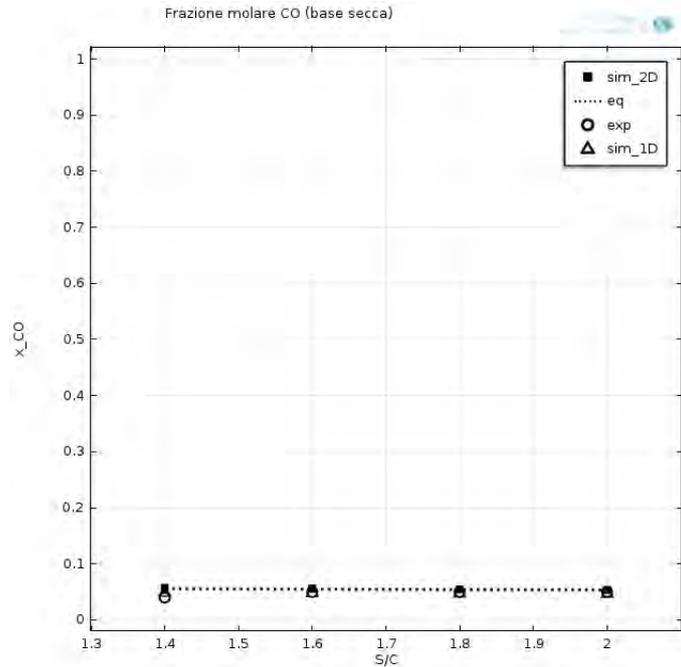


Figura 4.16 Frazione molare secca di CO al variare di S/C. $T=650^{\circ}\text{C}$, $P=10$ bar, $W/F=13\text{kg}/(\text{mol s})$. Catalizzatore: 57-4Q (JM). Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (Δ), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (--).

In Figura 4.17 e 4.18 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca di CO_2 e C_2H_6 al variare del rapporto S/C.

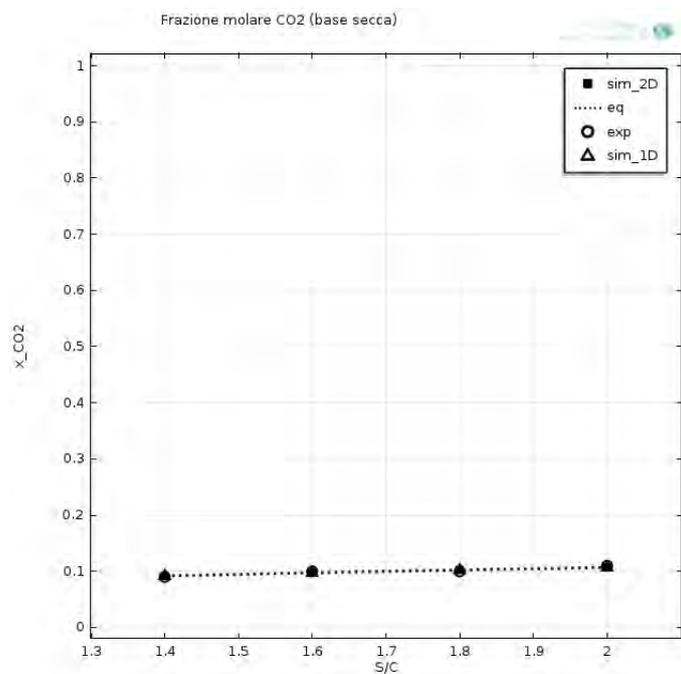


Figura 4.17 Frazione molare secca di CO_2 al variare di S/C. $T=650^{\circ}\text{C}$, $P=10$ bar, $W/F=13\text{kg}/(\text{mol s})$. Catalizzatore: 57-4Q (JM). Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (Δ), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (--).

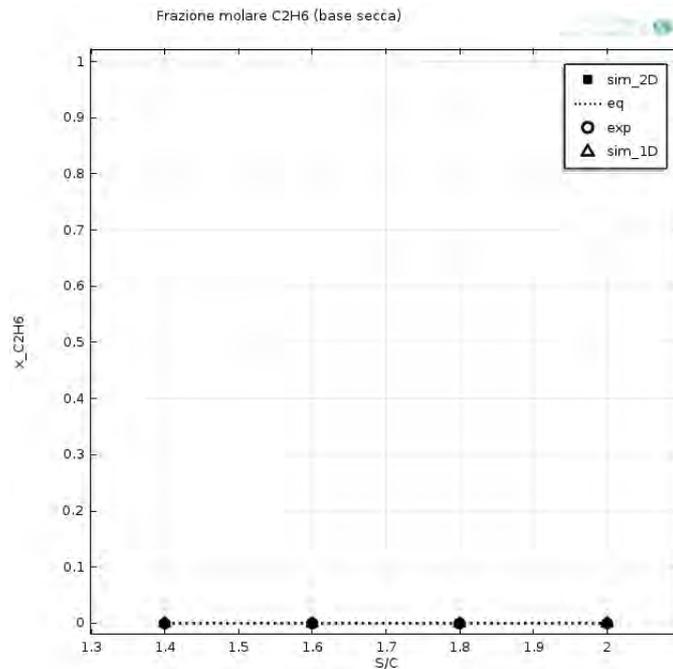


Figura 4.18 Frazione molare secca di C_2H_6 al variare di S/C . $T=650^\circ C$, $P=10$ bar, $W/F=13\text{kg}/(\text{mol s})$. Catalizzatore: 57-4Q (JM). Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

In questi casi il confronto è perfetto per entrambi i modelli, non c'è traccia del minimo scostamento tra dati sperimentali e valori calcolati con entrambi i modelli. Come si era anticipato, si nota chiaramente che l'etano viene consumato completamente per tutti i valori di S/C considerati. Da qui la giustificazione di aver considerato irreversibili le reazioni che lo coinvolgono. Dai risultati di queste ultime tre figure (frazioni di CO , CO_2 e C_2H_6) è possibile dire che l'aggiunta delle reazioni R4 e R5, che coinvolgono l'etano, completa in modo adeguato la descrizione dell'andamento di queste tre specie.

Per quanto riguarda quindi le previsioni del modello al variare del rapporto S/C , i risultati sono soddisfacenti in tutti i casi.

4.4.3 Confronto con dati sperimentali, W/F variabile

Il secondo set di dati sperimentali comprende invece prove al variare del rapporto W/F ; si ricorda ancora una volta che a valori di W/F bassi corrispondono portate elevate e quindi tempi di contatto medi inferiori.

In Figura 4.19 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della conversione di metano al variare del rapporto W/F . Ovviamente l'equilibrio non è influenzato dal tempo di

contatto per cui, in questo grafico come in tutti i successivi, le linee con le condizioni di equilibrio sono orizzontali.

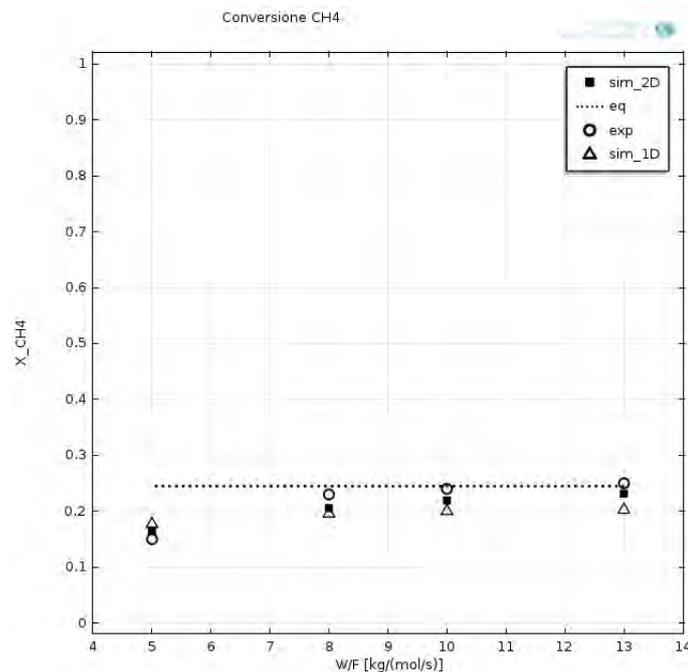


Figura 4.19 Conversione di CH₄ al variare di W/F. T=650°C, P=10 bar, S/C=2. Catalizzatore: 57-4Q (JM).
 Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Il confronto tra previsioni dei modelli e dati sperimentali è in generale molto buono. I modelli prevedono correttamente che la conversione diminuisca all'aumentare della portata (per il minor tempo di contatto) ma ci si aspetterebbe che le previsioni fossero in tutti i casi superiori ai valori sperimentali o in tutti i casi minori. Qui invece, i modelli sottostimano la conversione a W/F elevati, mentre nel caso a W/F = 5 la conversione prevista è superiore a quella sperimentale. Questo dimostra che i modelli non sono sufficientemente sensibili alle variazioni di portata (il modello 1D ancora meno del 2D), probabilmente a causa della mancanza di un'effettiva descrizione dei fenomeni di trasporto di materia alla superficie e all'interno del catalizzatore. È evidente comunque che le discrepanze sono minime per cui il risultato è da considerarsi soddisfacente.

In Figura 4.20 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca di metano al variare del rapporto W/F. Anche qui il confronto è buono, si nota uno scostamento leggermente più evidente solo nel caso a W/F = 5, in cui la frazione molare prevista è inferiore a quella sperimentale, in accordo con la previsione di una conversione maggiore nella figura precedente. Di nuovo la causa dello scostamento può essere identificata

in una non-ottimale descrizione dei fenomeni di trasporto di materia alla superficie e all'interno del catalizzatore.

In Figura 4.21 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni della frazione molare secca di idrogeno al variare del rapporto W/F. In questo caso sia i dati sperimentali sia i modelli sembrano essere insensibili alle variazioni di portata (si nota un leggero scostamento solo per W/F=5), segno che nonostante il tempo di contatto vari, esso influenza in ugual modo tutte le reazioni, mantenendo invariate le velocità relative.

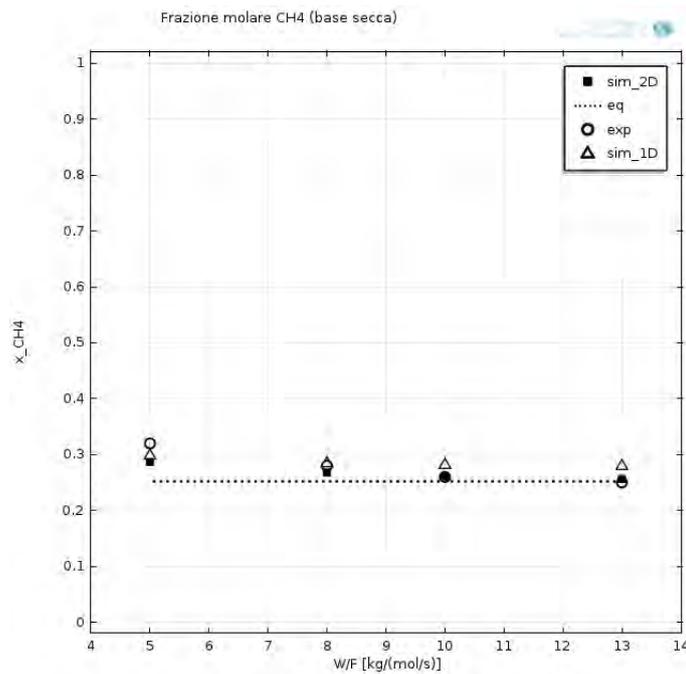


Figura 4.20 *Frazione molare secca di CH₄ al variare di W/F. T=650°C, P=10 bar, S/C=2. Catalizzatore: 57-4Q (JM).*
 Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (Δ), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Come per il caso a S/C variabile però, è evidente che i modelli sovrastimino la produzione di idrogeno rispetto ai dati sperimentali (il modello 2D più di quello 1D); ancora una volta la spiegazione può essere data dall'inserimento delle reazioni R4 e R5, non bilanciata dall'aggiunta di reazioni in cui l'idrogeno viene consumato.

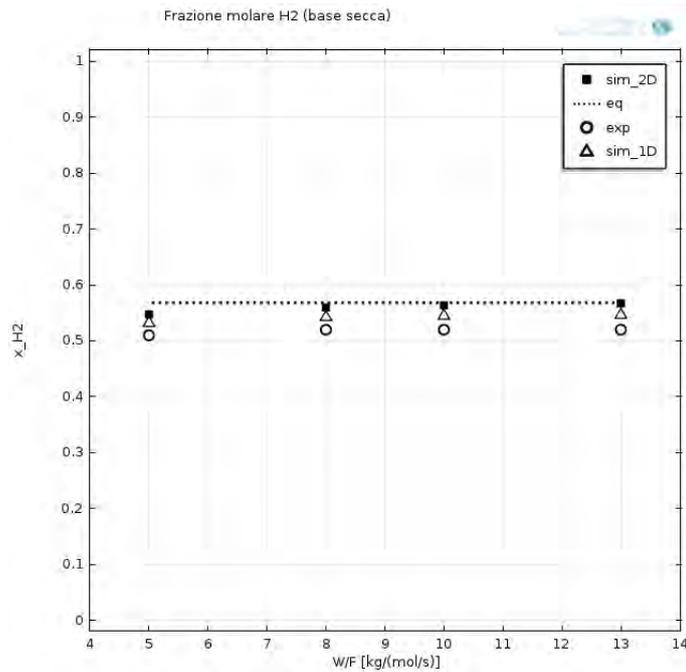


Figura 4.21 Frazione molare secca di H_2 al variare di W/F . $T=650^\circ C$, $P=10$ bar, $S/C=2$. Catalizzatore: 57-4Q (JM).
 Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Nelle Figure 4.22, 4.23 e 4.24 è mostrato il confronto fra dati sperimentali e simulazioni delle frazioni molare secche di CO , CO_2 e C_2H_6 al variare del rapporto W/F .

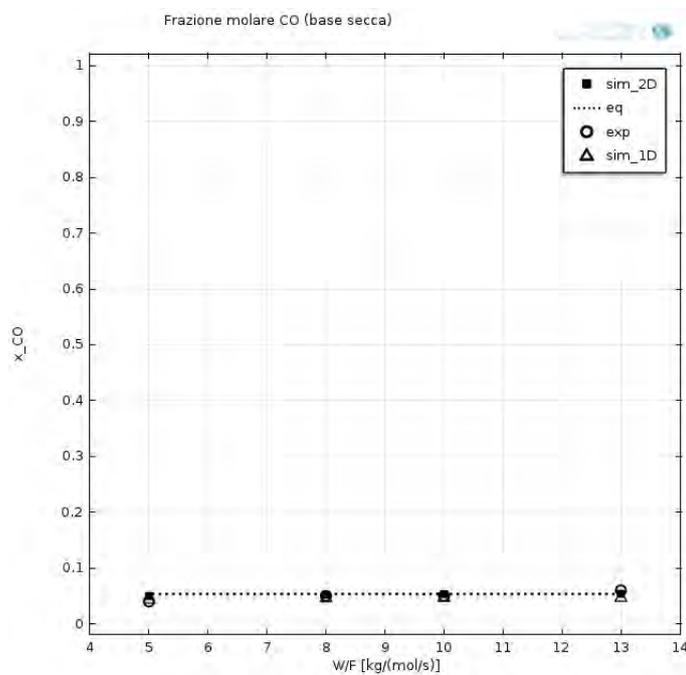


Figura 4.22 Frazione molare secca di CO al variare di W/F . $T=650^\circ C$, $P=10$ bar, $S/C=2$. Catalizzatore: 57-4Q (JM).
 Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

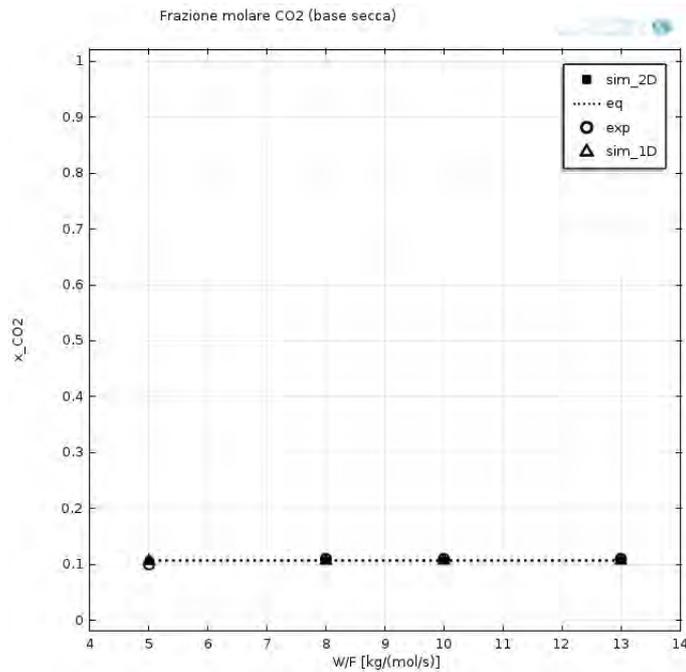


Figura 4.23 *Frazione molare secca di CO₂ al variare di W/F. T=650°C, P=10 bar, S/C=2. Catalizzatore: 57-4Q (JM).*
Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Il confronto tra simulazioni dei modelli e dati sperimentali è perfetta, dopotutto le frazioni molarie sperimentali coincidono perfettamente con quelle all'equilibrio, per cui nemmeno si nota l'effetto della variazione di portata.

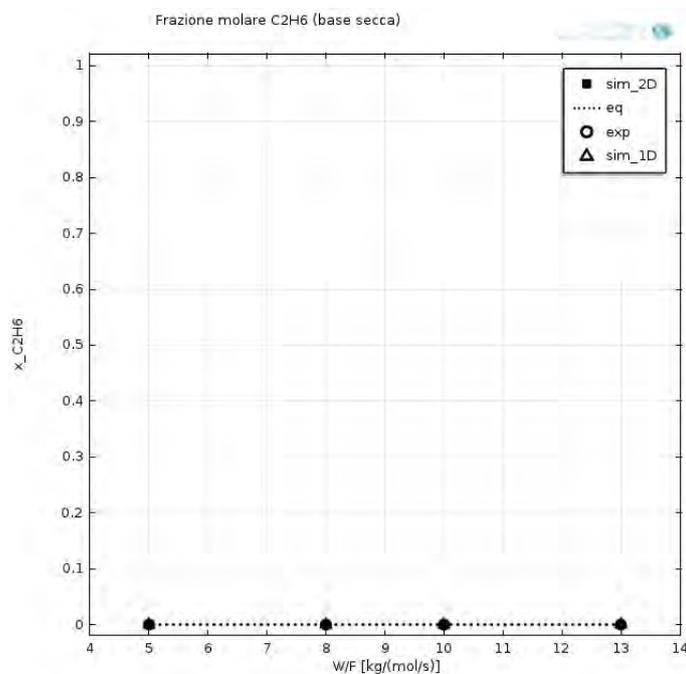


Figura 4.24 *Frazione molare secca di C₂H₆ al variare di W/F. T=650°C, P=10 bar, S/C=2. Catalizzatore: 57-4Q (JM).*
Simboli: simulazione 2D (■), simulazione 1D (△), dato sperimentale (○), valori di equilibrio (---).

Come nel caso a S/C variabile, l'aggiunta delle reazioni con l'etano completa in modo adeguato la previsione della produzione di queste specie. Ancora una volta l'etano viene consumato completamente per tutti i valori di W/F indagati.

A conclusione di questi confronti quindi, si è visto che i dati sperimentali sono spesso molto vicini all'equilibrio termodinamico; se da un lato questa situazione non è ottimale per il confronto con le previsioni di un modello cinetico, dall'altro lato si deve considerare che le condizioni operative sono piuttosto critiche, ossia rendono più probabile la formazione di carbone: in realtà in queste prove non si è formato carbone per cui il catalizzatore su cui sono condotti i test evidentemente offre prestazioni molto buone.

Conclusioni

In questa tesi si è sviluppata la modellazione della reazione di steam reforming di gas naturale in pressione, basato su un catalizzatore commerciale, il 57-4Q prodotto da Johnson Matthey, costituito da Ni/Al₂O₃. Partendo dagli studi di letteratura è stato sviluppato un modello 1D e uno 2D. Il più semplice è stato utilizzato per verificare cinetiche di letteratura e formulare leggi cinetiche aggiuntive, utilizzando dati sperimentali ottenuti nel laboratorio CreLab come confronto. Con il modello più complesso, 2D, si è cercato di dare una rappresentazione più dettagliata dei fenomeni che avvengono all'interno del reattore.

Il modello 1D è un *plug flow reactor* ideale ed isoterma, basato sul bilancio di materia, che viene integrato all'interno di MatLab. Il modello 2D è stato sviluppato con un codice CFD commerciale (Comsol Multiphysics) applicando le equazioni di conservazione tipiche dell'ingegneria chimica, ossia quantità di moto, materia ed energia sia a domini a flusso libero, sia a domini con materiale di riempimento (catalitico o no), approssimati a matrici porose.

Il modello 2D è stato costruito con complessità crescente, analizzando le prime simulazioni con riferimento ad altri reattori coinvolgenti matrici porose con reazioni più semplici (o nessuna reazione affatto).

Nei modelli di reattore per steam reforming, è stato utilizzato un modello cinetico di letteratura, relativamente complesso, integrandolo con reazioni coinvolgenti specie chimiche (C2) che nel meccanismo cinetico di letteratura non erano presenti. I parametri cinetici per queste nuove reazioni sono stati stimati da un fitting dei dati sperimentali utilizzando il modello 1D semplificato, che è riuscito però a cogliere le informazioni ricercate. In molti casi si è fatto ricorso al software Cantera, per la determinazione di proprietà di trasporto e termodinamiche, interpolando i risultati con espressioni più facilmente utilizzabili nel modello CFD.

Nella soluzione del modello completo 2D si sono incontrate difficoltà nella convergenza, date dall'alto grado di accoppiamento delle equazioni, ma si è trovato il modo di arrivare gradualmente alla soluzione usando tecniche di soluzione parametrica. Raggiunta la soluzione stabile per un caso di riferimento, questa è stata utilizzata per calcolare altre configurazioni ed

in particolare valutare l'effetto della variazione dei parametri operativi (S/C e W/F), in modo da confrontare i risultati con i dati sperimentali disponibili.

I confronti tra i valori calcolati dai modelli e quelli sperimentali è in generale molto buono, riuscendo a cogliere e prevedere correttamente l'effetto di variazioni dei parametri operativi. Bisogna osservare però che spesso i dati sperimentali sono molto prossimi all'equilibrio, una situazione non ideale per il confronto con un modello cinetico; si è visto infatti che i risultati del modello 1D e quello 2D non sono poi così diversi. Questo, se da un lato rende poco utile l'utilizzo di un modello cinetico, poichè non si riescono ad apprezzare le differenze, dall'altro dimostra che esso è termodinamicamente coerente. Ulteriori confronti potranno essere fatti avendo a disposizione dati sperimentali molto lontani dall'equilibrio. Da un altro punto di vista però, si ricorda che le condizioni operative a cui viene testato il catalizzatore sono piuttosto critiche, ossia favorevoli alla formazione di carbone: in realtà esso non si forma per cui il fatto di aver raggiunto comunque l'equilibrio termodinamico indica come il catalizzatore sia in grado di offrire buone prestazioni. Il modello 2D è comunque in grado di descrivere adeguatamente il reattore in questione, fornendo informazioni attendibili almeno per quanto riguarda gli aspetti fluidodinamici e termici; potrà essere utilizzato per avere una stima anche quantitativa degli effetti provocati da variazioni delle condizioni operative ed eventualmente anche della geometria, anche al fine di ridurre il numero di prove sperimentali necessarie; potrà infine essere un utile riferimento per un eventuale scale-up.


```

D_CH4_H2Ov=[D_CH4_H2Ov,d(1,2)];
D_CH4_H2v=[D_CH4_H2v,d(1,3)];
D_CH4_COv=[D_CH4_COv,d(1,4)];
D_CH4_CO2v=[D_CH4_CO2v,d(1,5)];
D_CH4_N2v=[D_CH4_N2v,d(1,7)];
D_H2O_H2v=[D_H2O_H2v,d(2,3)];
D_H2O_COv=[D_H2O_COv,d(2,4)];
D_H2O_CO2v=[D_H2O_CO2v,d(2,5)];
D_H2O_N2v=[D_H2O_N2v,d(2,7)];
D_H2_COv=[D_H2_COv,d(3,4)];
D_H2_CO2v=[D_H2_CO2v,d(3,5)];
D_H2_N2v=[D_H2_N2v,d(3,7)];
D_CO_CO2v=[D_CO_CO2v,d(4,5)];
D_CO_N2v=[D_CO_N2v,d(4,7)];
D_CO2_N2v=[D_CO2_N2v,d(5,7)];
D_CH4_C2H6v=[D_CH4_C2H6v,d(1,6)];
D_H2O_C2H6v=[D_H2O_C2H6v,d(2,6)];
D_H2_C2H6v=[D_H2_C2H6v,d(3,6)];
D_CO_C2H6v=[D_CO_C2H6v,d(4,6)];
D_CO2_C2H6v=[D_CO2_C2H6v,d(5,6)];
D_N2_C2H6v=[D_N2_C2H6v,d(7,6)];
end

delete SR3.xml

% Fitting of the values using the form D = A*T^B T[K]
CH4_H2O=fit(Tv',D_CH4_H2Ov','power1')
CH4_H2=fit(Tv',D_CH4_H2v','power1')
CH4_CO=fit(Tv',D_CH4_COv','power1')
CH4_CO2=fit(Tv',D_CH4_CO2v','power1')
CH4_N2=fit(Tv',D_CH4_N2v','power1')
CH4_C2H6=fit(Tv',D_CH4_C2H6v','power1')
H2O_H2=fit(Tv',D_H2O_H2v','power1')
H2O_CO=fit(Tv',D_H2O_COv','power1')
H2O_CO2=fit(Tv',D_H2O_CO2v','power1')
H2O_N2=fit(Tv',D_H2O_N2v','power1')
H2O_C2H6=fit(Tv',D_H2O_C2H6v','power1')
H2_CO=fit(Tv',D_H2_COv','power1')
H2_CO2=fit(Tv',D_H2_CO2v','power1')
H2_N2=fit(Tv',D_H2_N2v','power1')
H2_C2H6=fit(Tv',D_H2_C2H6v','power1')
CO_CO2=fit(Tv',D_CO_CO2v','power1')
CO_N2=fit(Tv',D_CO_N2v','power1')
CO_C2H6=fit(Tv',D_CO_C2H6v','power1')
CO2_N2=fit(Tv',D_CO2_N2v','power1')
CO2_C2H6=fit(Tv',D_CO2_C2H6v','power1')
N2_C2H6=fit(Tv',D_N2_C2H6v','power1')

% Plot some example
figure(1),subplot(1,3,1),plot(Tv,D_CH4_H2Ov,'ok',Tv,CH4_H2O(Tv),'-k')
ylabel('D-CH4-H2O [m^2/ s]','FontSize',12),xlabel('T[K]','FontSize',12)
subplot(1,3,2),plot(Tv,D_H2_COv,'ok',Tv,H2_CO(Tv),'-k')
ylabel('D-H2-CO [m^2/ s]','FontSize',12),xlabel('T[K]','FontSize',12)
subplot(1,3,3),plot(Tv,D_CO2_C2H6v,'ok',Tv,CO2_C2H6(Tv),'-k')
ylabel('D-CO2-C2H6 [m^2/ s]','FontSize',12),xlabel('T[K]','FontSize',12)

end

```

PROGRAMMA PER IL FITTING DEI PARAMETRI CINETICI DELLE REAZIONI CON L'ETANO, FATTO SUI DATI SPERIMENTALI.

```

% ZAMPIERI MATTIA - UNIPD - DII - MSc THESIS - 2014-2015
% Simulation of a PFR with SR reactions: kinetic from Xu/Froment, reaction
% conditions and reactor geometry from M.G. Fitting MG data
%
% 1) CH4 + H2O <=> CO + 3H2 (methane steam reforming)
% 2) CO + H2O <=> CO2 + H2 (water-gas shift)
% 3) CH4 + 2H2O <=> CO2 + 4H2 (methanation)
% 4) C2H6 + 2H2O => 2CO + 5H2 (ethane steam reforming)
% 5) C2H6 + 4H2O => 2CO2 + 7H2

function fitt_SR

clear all
close all
clc
format shorteng
warning off all
help fitt_SR

P=10; % [bar]
nsp=7; % n∞ of species
CH4,H2O,H2,CO,CO2,C2H6,N2

% Exp data taken from "Presentation SR 01_12_14_e.pptx", slides 41-44,47-50
% Files with exp data: reply2 == 650∞C, S/C=2, W/F= 5 8 10 13
% reply1 == 650∞C, W/F=13, S/C= 1.4 1.6 1.8 2

data_2=csvread('reply2'); % load exp. data
WF_exp=data_2(:,1); % exp. value of W/F
x_exp_WF=data_2(:,2:end-2); % exp. dry gas molar fractions
X_exp_WF=data_2(:,end-1); % exp. methane conversion
data_1=csvread('reply1'); % load exp. data
SC_exp=data_1(:,1); % exp. value of S/C
x_exp_SC=data_1(:,2:end-2); % exp. dry gas molar fractions
X_exp_SC=data_1(:,end-1); % exp. methane conversion

d=12.5e-3; % reactor diameter [m]
L_ctz=1e-2; % catalyst length [m]
rho_ctz=1900; % catalyst density [kg/m^3]
W=pi/4*d^2*L_ctz*rho_ctz; % catalyst mass [kg]
R_const=8.314; % [J/(mol*K)]
P=1e5*P; % [Pa]

C_out_1=zeros(size(SC_exp),nsp); % Initialization
F_out_1=zeros(size(SC_exp),nsp);
x_out_1=zeros(size(SC_exp),nsp);
x_out_dry_1=zeros(size(SC_exp),nsp);
X_CH4_out_1=zeros(size(SC_exp));

C_out_2=zeros(size(WF_exp),nsp);
F_out_2=zeros(size(WF_exp),nsp);
x_out_2=zeros(size(WF_exp),nsp);
x_out_dry_2=zeros(size(WF_exp),nsp);
X_CH4_out_2=zeros(size(WF_exp));

```

```

% par_ID= [a4 ea4 a5 ea5]

% INITIAL ESTIMATES = previous solution obtained
% par_ID= [a4 ea4 a5 ea5]
par0=[2.75e+09 7.99e+04 7.46e+08 7.93e+04];

% Minimization
options=optimset('MaxIter',5e2,'PlotFcns',@optimplotfval);
[par]=fminsearch(@err,par0,options,WF_exp,X_exp_WF,SC_exp,X_exp_SC,...
                d,L_ctz,rho_ctz,W,R_const,P);

% Print results
sprintf('%s','A4[mol/(m^3 s bar^3)]: ',par(1))
sprintf('%s','E4[J/mol]: ',par(2))
sprintf('%s','A5[mol/(m^3 s bar^5)]: ',par(3))
sprintf('%s','E5[J/mol]: ',par(4))

%=====
% Error function
function S=err(par,WF_exp,X_exp_WF,SC_exp,X_exp_SC,d,L_ctz,rho_ctz,W,...
              R_const,P)

% Fitting of data with variable W/F
for i=1:length(WF_exp)

    W_F=WF_exp(i); % [kg_cat/(mol/s)]
    T_i=650+273.15; % [K]
    C2_C=10/85; % ethane/methane
    S_C=2; % steam/carbon
    H_C=5/85; % hydrogen/carbon
    N_C=5/85; % nitrogen/carbon
    F_tot=W/W_F; % total inlet molar flowrate [mol/s]
    rho_gas=P/(R_const*T_i); % gas molar density [mol/m^3]
    V_tot=F_tot/rho_gas; % inlet volumetric flowrate [m^3/s]
    v=V_tot/(pi/4*d^2); % velocity [m/s]
    F_CH4=F_tot/(1+S_C*(1+2*C2_C)+H_C+N_C+C2_C); % in.CH4 molar flowrate [mol/s]
    F_H2O=F_CH4*S_C*(1+2*C2_C); % in. H2O molar flowrate [mol/s]
    F_H2=F_CH4*H_C; % inlet H2 molar flowrate [mol/s]
    F_N2=F_CH4*N_C; % inlet N2 molar flowrate [mol/s]
    F_CO=0; % inlet CO molar flowrate [mol/s]
    F_CO2=0; % inlet CO2 molar flowrate [mol/s]
    F_C2H6=F_CH4*C2_C; % inlet C2H6 molar flowrate [mol/s]
    x_i=[F_CH4,F_H2O,F_H2,F_CO,F_CO2,F_C2H6,F_N2]/F_tot; % in.mol. fractions
    C_i=x_i*rho_gas; % inlet concentrations [mol/m^3]

    %===== Reactor calculation =====
    [~,Y2]=ode15s(@BMBE,[0 L_ctz],C_i,[],T_i,R_const,v,rho_ctz,par);

    C_out_2(i,:)=Y2(end,1:end); % exit concentrations
    % Correction by using N2 as tracer
    V_dot_out=C_i(end)*V_tot/C_out_2(i,end); % [m^3/s]
    F_out_2(i,:)=C_out_2(i,:)*V_dot_out; % [mol/s]
    X_CH4_out_2(i)=1-F_out_2(i,1)/F_CH4; % exit conversion
    x_out_2(i,:)=F_out_2(i,:)/sum(F_out_2(i,:)); % exit molar fractions
    x_out_dry_2(i,:)=x_out_2(i,:); % exit dry molar fractions
    x_out_dry_2(i,2)=0; % remove H2O
    x_out_dry_2(i,:)=x_out_dry_2(i,:)/sum(x_out_dry_2(i,:));
end

% Fitting of data with variable S/C
for i=1:length(SC_exp)

```

```

SC_i=SC_exp(i);
W_F=13; % [kg_cat/(mol/s)]
T_i=650+273; % [K]
C2_C=10/85; % ethane/methane
H_C=5/85; % hydrogen/carbon
N_C=5/85; % nitrogen/carbon
F_tot=W/W_F; % total inlet molar flowrate [mol/s]
rho_gas=P/(R_const*T_i); % gas molar density [mol/m^3]
V_tot=F_tot/rho_gas; % inlet volumetric flowrate [m^3/s]
v=V_tot/(pi/4*d^2); % velocity [m/s]
F_CH4=F_tot/(1+SC_i*(1+2*C2_C)+H_C+N_C+C2_C);%inCH4mol.flowarate[mol/s]
F_H2O=F_CH4*SC_i*(1+2*C2_C); % inlet H2O molar flowarate [mol/s]
F_H2=F_CH4*H_C; % inlet H2 molar flowarate [mol/s]
F_N2=F_CH4*N_C; % inlet N2 molar flowarate [mol/s]
F_CO=0; % inlet CO molar flowarate [mol/s]
F_CO2=0; % inlet CO2 molar flowarate [mol/s]
F_C2H6=F_CH4*C2_C; % inlet C2H6 molar flowarate [mol/s]
x_i=[F_CH4,F_H2O,F_H2,F_CO,F_CO2,F_C2H6,F_N2]/F_tot;% in.mol. fractions
C_i=x_i*rho_gas; % inlet concentrations [mol/m^3]

%===== Reactor calculation =====
[~,Y1]=ode15s(@BMBE,[0 L_ctz],C_i,[],T_i,R_const,v,rho_ctz,par);

C_out_1(i,:)=Y1(end,1:end); % exit concentrations
% Correction by using N2 as tracer
V_dot_out=C_i(end)*V_tot/C_out_1(i,end); % [m^3/s]
F_out_1(i,:)=C_out_1(i,:)*V_dot_out; % [mol/s]
X_CH4_out_1(i)=1-F_out_1(i,1)/F_CH4; % exit conversion
x_out_1(i,:)=F_out_1(i,:)/sum(F_out_1(i,:)); % exit molar fractions
x_out_dry_1(i,:)=x_out_1(i,:); % exit dry molar fractions
x_out_dry_1(i,2)=0; % remove H2O
x_out_dry_1(i,:)=x_out_dry_1(i,:)/sum(x_out_dry_1(i,:));
end
% Sum of the square errors
S=norm(X_CH4_out_2-X_exp_WF)+norm((X_CH4_out_1-X_exp_SC))+...
norm(x_out_dry_2(:,1:end)-x_exp_WF)+...
norm(x_out_dry_1(:,1:end)-x_exp_SC);
end
% Make plots
figure(2) % CH4 conversion
subplot(2,2,1)
plot(WF_exp,X_CH4_out_2,'-k',WF_exp,X_exp_WF,'ok')
xlabel('W/F [kg/(mol s)]','FontSize',12)
ylabel('CH4 conversion','FontSize',12)
axis([min(WF_exp)-1 max(WF_exp)+3 -0.04 1.04])
title('- = sim o = exp','FontSize',12)
grid on
subplot(2,2,2)
plot(WF_exp,x_out_dry_2(:,1:end),'-',WF_exp,x_exp_WF,'o')
xlabel('W/F [kg/(mol s)]','FontSize',12)
ylabel('dry gas mol frac','FontSize',12)
axis([min(WF_exp)-1 max(WF_exp)+5 -0.04 1.04])
legend('CH4','H2O','H2','CO','CO2','C2H6','N2')
title('- = sim o = exp','FontSize',12)
grid on

subplot(2,2,3)
plot(SC_exp,X_CH4_out_1,'-k',SC_exp,X_exp_SC,'ok')
xlabel('S/C','FontSize',12)
ylabel('CH4 conversion','FontSize',12)

```

```

axis([min(SC_exp)-0.1 max(SC_exp)+0.3 -0.04 1.04])
title('- = sim   o = exp','FontSize',12)
grid on
subplot(2,2,4)
plot(SC_exp,x_out_dry_1(:,1:end),'-',SC_exp,x_exp_SC,'o')
xlabel('S/C','FontSize',12)
ylabel('dry gas mol frac','FontSize',12)
axis([min(SC_exp)-0.1 max(SC_exp)+0.5 -0.04 1.04])
legend('CH4','H2O','H2','CO','CO2','C2H6','N2')
title('- = sim   o = exp','FontSize',12)
grid on
%end
=====
% Reactor equation
function dCdz=BMBE(~,C,T,R_const,v,rho_ctz,par)

% KINETICS OF XU/FROMENT
cCO=C(4)*R_const.*T*1e-5;    % conversion to partial pressures [bar]
cH2=C(3)*R_const.*T*1e-5;
cCH4=C(1)*R_const.*T*1e-5;
cH2O=C(2)*R_const.*T*1e-5;
cCO2=C(5)*R_const.*T*1e-5;
cC2H6=C(6)*R_const.*T*1e-5;
%cN2=C(7)*R_const.*T*1e-5;
f=rho_ctz/3.6;                % to have correct dimensions [mol/(m^3 s)]

K1=exp(30.481-27.187e3./T);% equilibrium constants Kp[bar] (SR.cti)
K2=exp(-3.924+4.291e3./T);
K3=exp(26.891-23.258e3./T);

% ORIGINAL KINETIC FROM XU/FROMENT 1989
k1=4.225e15*exp(-240.1e3./(R_const*T));    % kinetic constants
k2=1.955e6*exp(-67.13e3./(R_const*T));
k3=1.020e15*exp(-243.9e3./(R_const*T));
K_CO=8.23e-5*exp(-(-70.65e3)/(R_const*T)); % adsorption const
K_H2=6.12e-9*exp(-(-82.90e3)/(R_const*T));
K_CH4=6.65e-4*exp(-(-38.28e3)/(R_const*T));
K_H2O=1.77e5*exp(-(-88.68e3)/(R_const*T));
DEN=1+K_CO.*cCO+K_H2.*cH2+K_CH4.*cCH4+K_H2O.*cH2O./cH2;

% PARAMETERS FOR REACTION WITH ETHANE
k4=par(1)*exp(-par(2)/(R_const*T));
k5=par(3)*exp(-par(4)/(R_const*T));

% Reaction rates [mol/m^3 s].
% Efficiencies: 0.01 for R1, R3; 0.03 for R2
R1=0.01*f*k1./cH2.^2.5.*(cCH4.*cH2O-cH2.^3.*cCO./K1)./DEN.^2;
R2=0.03*f*k2./cH2.*(cCO.*cH2O-cH2.*cCO2./K2)./DEN.^2;
R3=0.01*f*k3./cH2.^3.5.*(cCH4.*cH2O.^2-cH2.^4.*cCO2./K3)./DEN.^2;
R4=k4*cC2H6*cH2O^2;
R5=k5*cC2H6*cH2O^4;

nu=[-1  0 -1  0  0;
    -1 -1 -2 -2 -4;
     3  1  4  5  7;
     1 -1  0  2  0;
     0  1  1  0  2;
     0  0  0 -1 -1;
     0  0  0  0  0];
R=[R1;R2;R3;R4;R5];
% stech. coeffs.

```

```

        r=nu*R;                % species' rates of production/destruction
        dCdz=r/v;              % PFR material balance
end
end
%=====

```

PROGRAMMA PER IL FITTING DELLE PROPRIETÀ DI TRASPORTO/TERMODINAMICHE DI MISCELA AL VARIARE DI T.

```

% ZAMPIERI MATTIA - UNIPD - DII - MSc THESIS - 2014-2015
% Fitting of thermo/transport properties from Cantera as function of T.
% Property are evaluated at composition which is the average between the
% inlet and the equilibrium one, to take into account in some way the
% variation of composition.

function mix_prop

clc
clear all
close all
help mix_prop
setenv('PYTHONPATH', '/opt/cantera/lib/python2.7/site-packages')
gas=IdealGasMix('SR3.cti');

C2_C=10/85;                % ethane/methane
S_C=1.8;                   % steam/carbon
H_C=5/85;                  % hydrogen/carbon
N_C=5/85;                  % nitrogen/carbon
F_tot=1;                   % total inlet molar flowrate [mol/s]
F_CH4=F_tot/(1+S_C*(1+2*C2_C)+H_C+N_C+C2_C);%in. CH4 mol. flowrate [mol/s]
F_H2O=F_CH4*S_C*(1+2*C2_C); % in. H2O molar flowrate [mol/s]
F_H2=F_CH4*H_C;           % inlet H2 molar flowrate [mol/s]
F_N2=F_CH4*N_C;          % inlet N2 molar flowrate [mol/s]
F_CO=0;                   % inlet CO molar flowrate [mol/s]
F_CO2=0;                  % inlet CO2 molar flowrate [mol/s]
F_C2H6=F_CH4*C2_C;       % inlet C2H6 molar flowrate [mol/s]
x_i=[F_CH4,F_H2O,F_H2,F_CO,F_CO2,F_C2H6,F_N2]'/F_tot; % in.mol. fractions
cpv=[];
muv=[];
kv=[];
Tv=500:25:850;           % [degC]
Tv=Tv+273.15;           % [K]

for i=1:length(Tv)
T=Tv(i);                 % [K]
P=10*101325;             % [Pa]
set(gas,'T',T,'P',P,'X',x_i);
equilibrate(gas,'TP');
x=moleFractions(gas);
x_m=(x_i+x)/2;           % mean composition
set(gas,'T',T,'P',P,'X',x_m);
mu=viscosity(gas);      % [Pa s]
cp=cp_mass(gas);       % J/ kg K
k=thermalConductivity(gas); % W/m K
muv=[muv,mu];
cpv=[cpv,cp];
kv=[kv,k];

```

```

end

% Fitting
[mu_T,G]=fit(Tv',muv','poly1')
[cp_T,G]=fit(Tv',cpv','poly1')
[k_T,G]=fit(Tv',kv','poly1')

% Plot
subplot(1,3,1)
plot(Tv,muv,'ok',Tv,mu_T(Tv),'-k'),title('μ_{mix}','FontSize',12)
ylabel('viscosity [Pa s]','FontSize',12),xlabel('T[K]','FontSize',12)
subplot(1,3,2)
plot(Tv,cpv,'ok',Tv,cp_T(Tv),'-k'),title('cp_{mix}','FontSize',12)
ylabel('specific heat [J/ kg K]','FontSize',12),xlabel('T[K]','FontSize',12)
subplot(1,3,3)
plot(Tv,kv,'ok',Tv,k_T(Tv),'-k'),title('k_{mix}','FontSize',12)
ylabel('thermal conductivity [W/ m K]','FontSize',12)
xlabel('T[K]','FontSize',12)
delete SR3.xml
end
%=====

```

PROGRAMMA PER IL FITTING DEI CALORI DI REAZIONE AL VARIARE DI T

```

% ZAMPIERI MATTIA - UNIPD - DII - MSc THESIS - 2014-2015
% To calculate enthalpies of reaction as function of T

function DH
close all
clear all
clc

help DH

setenv('PYTHONPATH', '/opt/cantera/lib/python2.7/site-packages')

gas=IdealGasMix('SR3.cti');
P=101325*10; % [Pa]

% Reactions
% 1) CH4 + H2O <=> CO + 3H2
% 2) CO + H2O <=> CO2 + H2
% 3) CH4 + 2H2O <=> CO2 + 4H2
% 4) C2H6 + 2H2O => 2CO + 5H2
% 4) C2H6 + 4H2O => 2CO2 + 7H2

T=600+273:25:950+273;
    DHr1=zeros(size(T));
    DHr2=zeros(size(T));
    DHr3=zeros(size(T));
    DHr4=zeros(size(T));
    DHr5=zeros(size(T));

set(gas,'T',298,'P',P,'X','CH4:1'); % enthalpies @ 25degC
h_ch4_i=enthalpy_mole(gas); % J/kmol
set(gas,'T',298,'P',P,'X','H2O:1');
h_h2o_i=enthalpy_mole(gas);

```

```

set(gas, 'T', 298, 'P', P, 'X', 'CO:1');
h_co_i=enthalpy_mole(gas);
set(gas, 'T', 298, 'P', P, 'X', 'H2:1');
h_h2_i=enthalpy_mole(gas);
set(gas, 'T', 298, 'P', P, 'X', 'CO2:1');
h_co2_i=enthalpy_mole(gas);
set(gas, 'T', 298, 'P', P, 'X', 'C2H6:1');
h_c2h6_i=enthalpy_mole(gas);

for i=1:length(T)
    Ti=T(i);
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'CH4:1');
    h_ch4=enthalpy_mole(gas); % J/kmol
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'H2O:1');
    h_h2o=enthalpy_mole(gas);
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'CO:1');
    h_co=enthalpy_mole(gas);
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'H2:1');
    h_h2=enthalpy_mole(gas);
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'CO2:1');
    h_co2=enthalpy_mole(gas);
    set(gas, 'T', Ti, 'P', P, 'X', 'C2H6:1');
    h_c2h6=enthalpy_mole(gas);

    % ΔH reactions
    DHr1(i)=(h_co+3*h_h2-h_ch4-h_h2o)/1e6; %kJ/mol
    DHr2(i)=(h_co2+h_h2-h_co-h_h2o)/1e6; %kJ/mol
    DHr3(i)=(h_co2+4*h_h2-h_ch4-2*h_h2o)/1e6; %kJ/mol
    DHr4(i)=(5*h_h2+2*h_co-h_c2h6-2*h_h2o)/1e6;
    DHr5(i)=(7*h_h2+2*h_co2-h_c2h6-4*h_h2o)/1e6;
end

% Fitting [kJ/mol]
[D1]=fit(T, DHr1, 'power2')
[D2]=fit(T, DHr2, 'power1')
[D3]=fit(T, DHr3, 'power1')
[D4]=fit(T, DHr4, 'power2')
[D5]=fit(T, DHr5, 'power1')

% Plot
subplot(2,3,1),plot(T,DHr1,'ok',T,D1(T),'-k'),title('R1')
ylabel('DH_R [kJ/mol]', 'FontSize',12),xlabel('T[K]', 'FontSize',12)
subplot(2,3,2),plot(T,DHr2,'ok',T,D2(T),'-k'),title('R2')
ylabel('DH_R [kJ/mol]', 'FontSize',12),xlabel('T[K]', 'FontSize',12)
subplot(2,3,3),plot(T,DHr3,'ok',T,D3(T),'-k'),title('R3')
ylabel('DH_R [kJ/mol]', 'FontSize',12),xlabel('T[K]', 'FontSize',12)
subplot(2,3,4),plot(T,DHr4,'ok',T,D4(T),'-k'),title('R4')
ylabel('DH_R [kJ/mol]', 'FontSize',12),xlabel('T[K]', 'FontSize',12)
subplot(2,3,5),plot(T,DHr5,'ok',T,D5(T),'-k'),title('R5')
ylabel('DH_R [kJ/mol]', 'FontSize',12),xlabel('T[K]', 'FontSize',12)
delete SR3.xml
end
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

Bibliografia

Aparicio L.M. (1997). Transient Isotopic Studies and Microkinetic Modeling of Methane Reforming over Nickel Catalysts. *Journal of Catalysis*, **165**, 262-274.

Barnali B., Narayan C.P., Swati N. (2013). Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/SiO₂ catalyst. *Catalyst Today*, **207**, 28-35.

Deutschmann O., Maier L., Schadel B., Herrera Delgado K., Tischer S. (2011). Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism. *Topics in Catalysis*, **54**, 845-858.

Dixon A.G., Nijemeisland M., Stitt E.H. (2006). Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics. *Advances in Chemical Engineering*, **31**, 308-389.

Dixon A.G., Taskin M.E., Stitt E.H., Nijemeisland M. (2007). 3D CFD simulations of steam reforming with resolved intraparticle reaction and gradients. *Chemical Engineering Science*, **62**, 4963-4966.

Donazzi A., Beretta A., Groppi G., Forzatti P. (2008). Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst Part I: Kinetic study in annular reactor, *Journal of Catalysis*, **255**, 241-258.

Donazzi A., Beretta A., Groppi G., Forzatti P. (2008). Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/ α -Al₂O₃ catalyst Part II: Role of CO₂ reforming, *Journal of Catalysis*, **255**, 259-268.

Hou K. (1998). Experimental studies of intrinsic kinetics and diffusion during methane steam reforming. *Ph.D. Thesis*, University of Salford, Salford (UK).

Hou K., Hughes R. (2001). The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, **82**, 311-328.

Hu J., He D. Li., Wang H., Zhang. (2003). Influences of reaction conditions on steam reforming of methane over Ni/ZrO₂ catalyst. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2003**, 48(2), 738-739.

Maestri M., Vlachos D.G., Beretta A., Groppi., Tronconi E. (2008). Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models. *Journal of Catalysis*, **259**, 211-222.

Maestri M., Vlachos D.G., Beretta A., Groppi., Tronconi E. (2009). A C1 Microkinetic Model for Methane Conversion to Syngas on Rh/Al₂O₃. *AIChE Journal*, **Vol 55, No. 4**, 993-1008.

Ryu J-H., Lee K-Y., La H., Kim H-J., Yang J-II., Jung H. (2007). Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. *Journal of Power Sources*, **171**, 499-505.

Snoeck J-W, Froment G.F., Fowles M. (1997). Kinetic study of the carbon filament formation by Methane cracking on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*, **169**, 250-262.

Strada M., (2013). Indagine sperimentale sulla decomposizione termica selettiva di polietilene e caffè. *Università degli Studi di Padova*.

Stutz M.J., Hotz N., Poulikakos D. (2006). Optimization of methane reforming in a microreactor-effects of catalyst loading and geometry. *Chemical Engineering Science*, **61**, 4027-4040.

Xu J., Froment G.F. (1989, a). Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE Journal*, **35**, No.1, 88-96.

Xu J., Froment G.F. (1989, b). Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. *AIChE Journal*, **35**, No.1, 97-103.

Zanfir M., Gavriilidis A. (2003). Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a

catalytic plate reactor. *Chemical Engineering Science*, **58**, 3947-3960.

Web

Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin

http://www.me.berkeley.edu/gri_mech

<http://www.cantera.org/docs/sphinx/html/index.html>

