

**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**

**SVILUPPO DI UN IMPIANTO SPERIMENTALE PER STUDIARE LO STEAM  
REFORMING DI METANO A BASSI RAPPORTI STEAM TO CARBON**

*Relatore: Prof. Paolo Canu*

*Correlatore: Dott. Nicola Michelin*

*Laureando: MASSIMO GREGORIS*

**ANNO ACCADEMICO 2013 - 2014**



## Riassunto

In questa tesi è stato condotto uno studio sull'attività di un catalizzatore commerciale a base di nichel per lo *steam reforming* di gas naturale. Questo è attualmente il processo più utilizzato industrialmente per la produzione di *syngas*; in questo studio l'applicazione finale è la produzione di una miscela di gas riducenti per la riduzione diretta degli ossidi di ferro e quindi interessano sia CO che H<sub>2</sub>, anche se l'idrogeno è favorito per la maggiore velocità di riduzione. Il principale problema di questi catalizzatori è legato alla difficoltà di controllare una reazione parassita (*coking*) che porta alla formazione di depositi carboniosi, riducendo notevolmente la loro efficienza e durata. La ricerca per il miglioramento di questi catalizzatori parte dal superamento dell'uso dei metalli nobili, i quali sono sicuramente più efficienti ma troppo costosi, cercando di contrastare la propensione alla formazione di depositi carboniosi sulla superficie.

Si è dunque concentrato lo studio sul comportamento di questo catalizzatore al variare di determinati parametri reattoristici.

Il lavoro è stato soprattutto sperimentale: è stato infatti progettato, realizzato e ottimizzato un impianto nel quale sono stati condotti svariati test di attività catalitica a diverse condizioni operative.

La prima parte dell'elaborato analizza lo stato dell'arte sulle metodologie di produzione di *syngas*, soffermandosi in particolare sullo *steam reforming*.

Successivamente viene descritto l'intero apparato sperimentale, dalla metodologia alla strumentazione utilizzata, nonché la procedura adottata nel condurre i vari test.

Infine vengono discussi i risultati ottenuti.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 - Processi di produzione di syngas</b> .....	5
1.1 Steam Reforming .....	5
1.2 Partial Oxidation .....	8
1.3 Autothermal Reforming .....	10
1.4 Confronto riassuntivo tra i vari processi di reforming .....	11
<b>CAPITOLO 2 - Termodinamica dello steam reforming di metano</b> .....	15
2.1 Dipendenza dalla temperatura .....	15
2.2 Dipendenza dal rapporto S/C .....	20
<b>CAPITOLO 3 - Setup sperimentale</b> .....	25
3.1 Lo schema d'impianto di laboratorio .....	25
3.1.1 I flussimetri .....	26
3.1.2 La pompa HPLC .....	27
3.1.3 L'evaporatore .....	28
3.1.4 Reattori utilizzati .....	29
3.1.5 Il condensatore .....	34
3.2 Gli strumenti di analisi .....	36
3.2.1 Lo spettrometro di massa .....	36
3.2.2 Il gascromatografo GC7820 .....	37
3.2.3 Il gascromatografo microGC .....	39
3.3 La rielaborazione dei dati .....	41
3.4 Procedure seguite .....	41
3.4.1 Calcolo della conversione .....	41
3.4.2 La procedura iniziale .....	42
3.4.3 La procedura standardizzata .....	43
3.4.4 Misura di perdite di carico .....	44
<b>CAPITOLO 4 - Test e risultati</b> .....	47
4.1 Test in bianco .....	47
4.1.1 Test in bianco a 850°C .....	47
4.1.2 Test in bianco a 650°C .....	48

4.2 Test nel reattore in quarzo .....	49
4.2.1 Test a W/F=12 fissata la temperatura, al variare del rapporto S/C .....	50
4.2.2 Test a W/F=24 fissato il rapporto S/C, al variare della temperatura .....	54
4.3 Test nel reattore in acciaio .....	62
4.3.1 Primi test a 650°C con rapporti W/F elevati .....	63
4.2.3 Test a 650°C con rapporti W/F inferiori .....	68
4.2.4 Test a 650°C e W/F intermedio .....	75
<b>CONCLUSIONI</b> .....	77
<b>NOMENCLATURA</b> .....	79
<b>APPENDICE</b> .....	93
A.1 Script utilizzati per il calcolo dell'equilibrio termodinamico .....	81
A.2 Script utilizzati nei test con GC7820 .....	84
A.3 Script utilizzati nei test al microGC con tracciante .....	88
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	93

## Introduzione

I *syngas* ( $H_2$  e CO in varie proporzioni) giocano un ruolo cruciale in molti processi catalitici come la sintesi del metanolo, reazioni di ossosintesi e il processo Fischer-Tropsch per la produzione di idrocarburi [1]. L'idrogeno poi è largamente utilizzato nella produzione di ammoniaca, in svariati processi di idrogenazione e anche come combustibile "pulito" nelle *fuel cells*, applicazione quest'ultima di largo interesse per la produzione di corrente continua grazie all'elevata efficienza energetica e ad un impatto ambientale praticamente nullo. Inoltre, la domanda di idrogeno è in continua crescita, e tutto lascia pensare che ci stiamo avviando verso un'economia sempre più basata su di esso.

L'idrogeno attualmente viene prodotto in larga misura a partire da idrocarburi, e in particolare dal gas naturale, disponibile in grandi quantità e facilmente trasportabile. Basti pensare che oltre il 95% dell'idrogeno prodotto proviene da idrocarburi, e circa il 50% di esso dallo *steam reforming* di gas naturale [21]. Da qui nasce un naturale interesse verso una migliore comprensione di tale processo e un conseguente miglioramento dello stesso.

Lo *steam reforming* di gas naturale (composto prevalentemente da metano) è attualmente il processo più sfruttato a livello industriale per la produzione di *syngas*, essendo il metodo più efficiente, dato che permette di raggiungere rese in idrogeno molto elevate, vicine all'equilibrio termodinamico [2]. Esso si basa sulla reazione in pressione tra metano e vapore in forte eccesso di quest'ultimo, all'interno di reattori (*reformers*) riscaldati esternamente e portati a temperature molto elevate.

L'elemento più importante di tale processo è senz'altro il catalizzatore adoperato: la sua scelta ha un effetto significativo sul *reformer* e sulle sue prestazioni. Infatti, il catalizzatore ha un impatto diretto sulla vita dell'intero impianto. Esso dev'essere non molto costoso, deve avere un'elevata vita ed efficienza, e non ultimo deve offrire una certa resistenza alla formazione di carbone sulla propria superficie, il che renderebbe possibile un suo utilizzo anche a temperature più basse e/o con rapporti molari di vapore per unità di metano (*steam to carbon*) inferiori.

Un catalizzatore avente queste caratteristiche può rendere un impianto per lo *steam reforming* economicamente molto più vantaggioso: basti pensare al risparmio che si avrebbe in termini di consumi energetici se si potesse adoperare una minor quantità di vapore. Infatti, i costi legati alla sua produzione e alla sua condensazione, ripartiti tra costi d'esercizio dovuti agli scambi termici e costi d'impianto imputabili alle apparecchiature necessarie, costituiscono

una voce molto importante dei costi di tale processo. Attualmente quindi la ricerca in questo settore procede in tale direzione, adoperando un catalizzatore che presenti una buona attività anche a rapporti *steam to carbon* bassi.

Questo lavoro di tesi è volto allo studio di un catalizzatore a base di nichel su alluminato di calcio (*Katalco 57-4Q*): in particolare, si è voluto testare la sua attività in differenti *range* operativi, specie in condizioni critiche, ovvero bassa temperatura, basso rapporto *steam to carbon* (S/C) e in presenza di etano, il quale si trova spesso ad elevate concentrazioni nel gas naturale. È proprio la presenza di idrocarburi superiori al metano la principale causa della formazione di *coke* sulla superficie catalitica.

Tale catalizzatore è stato progettato per:

- lavorare con gas naturale a basso contenuto di idrocarburi pesanti, non oltre il butano;
- dare conversioni prossime all'equilibrio a temperature superiori gli 800°C e S/C elevati;
- ridurre le perdite di carico.

I test effettuati sono quindi stati condotti dapprima per validare tali supposizioni, e successivamente per testare il comportamento del catalizzatore in condizioni meno favorevoli: in tal modo si è potuto osservare fino a quali condizioni operative potersi spingere nell'utilizzo di tale catalizzatore. I test sono stati condotti in un impianto sperimentale allestito durante il periodo di tesi.

Tale catalizzatore viene utilizzato industrialmente in cilindri di 13 mm di diametro e 17.5 mm di altezza, suddiviso in 4 canali del diametro di 3.3 mm: tale forma prende il nome di *QUADRALOBE*. Generalmente viene suggerito di miscelare il 57-4Q, ovvero il catalizzatore testato, insieme ad un altro catalizzatore della famiglia *Katalco* che sia più resistente ai depositi di carbone, perlomeno nei tratti iniziali del reattore. Infatti il maggiore problema di tale catalizzatore può essere il suo rapido deterioramento se utilizzato a basse temperature e bassi rapporti S/C.

Durante il periodo di tesi le prove sono state condotte utilizzando esclusivamente il 57-4Q in forma granulare, con particelle delle dimensioni di circa 1 mm.

Lo *scale down* di laboratorio è stato possibile grazie a dei dati relativi ad un impianto di *steam reforming* operativo.

L'Università di Padova partecipa a questo progetto in collaborazione con Johnson Matthey, la quale ha fornito il catalizzatore, con un'azienda che realizza impianti per lo *steam reforming*

con catalizzatori Johnson Matthey, e Università di Udine, che ha condotto delle analisi di caratterizzazione del catalizzatore stesso, sia pre- che post- utilizzo.



# Capitolo 1

## Processi di produzione di syngas

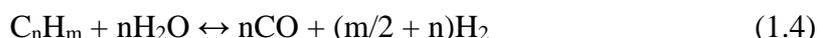
Esistono fondamentalmente tre processi per la produzione di *syngas*, tutti a partire da metano: *steam reforming*, *partial oxidation* e *autothermal reforming* [10, 17, 19]. Qui di seguito sono riportate le principali caratteristiche di tali processi, nonché le loro principali limitazioni.

### 1.1 Steam Reforming

Lo steam reforming rappresenta il principale processo di formazione di syngas a partire da metano, nonché il più diffuso. Il processo prevede la formazione di idrogeno a partire da vapore e metano, secondo tre reazioni reversibili, quindi di equilibrio: le due reazioni di reforming, (1.1) e (1.3), fortemente endotermiche, e una debolmente esotermica detta *water gas shift*, (1.2).



Per un generico idrocarburo, invece, la reazione di *reforming* può essere scritta come segue:



Vi è altresì un'ulteriore reazione indesiderata, ovvero la decomposizione del metano a dare carbone ed idrogeno secondo la (1.5):



Tale reazione è da evitare proprio perché genera depositi carboniosi che disattivano il catalizzatore.

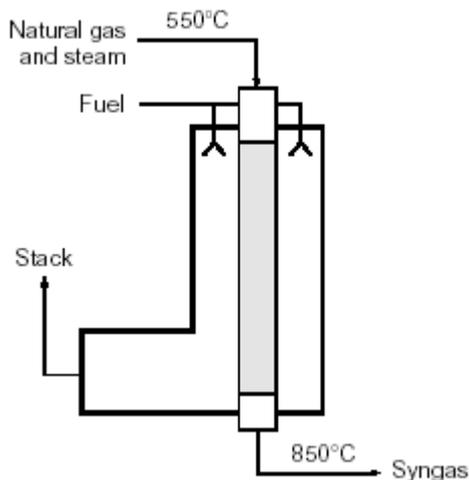
Va ricordato che quelle riportate sopra sono solamente delle rappresentazioni semplificate delle reazioni che hanno luogo in presenza di vapore e idrocarburi; esse nascondono un

meccanismo di più reazioni elementari, il più delle volte studiate proprio su catalizzatori a base di nickel [11,12,20].

Il processo complessivamente è endotermico e avviene con un aumento del numero di moli; lo studio della termodinamica, dettagliato nel capitolo 2, mostra che la produzione di idrogeno è favorita alle alte temperature, basse pressioni ed elevati rapporti *steam to carbon* (S/C). L'equilibrio delle (1.1) e (1.3), ovvero le reazioni di *reforming* vero e proprio, è spostato verso destra, come detto, ad alte temperature e basse pressioni; usando un opportuno catalizzatore è possibile ridurre la temperatura necessaria per ottenere la massima conversione del metano al di sotto dei 1000°C, con bassi tempi di residenza. I catalizzatori maggiormente diffusi sono monoliti porosi composti da nichel generalmente su supporto di allumina [4]: il supporto evita il problema della sinterizzazione del metallo, favorito a temperature elevate, che porterebbe alla disattivazione del catalizzatore. Vi sono altresì catalizzatori a base di rodio o altri metalli nobili, più efficienti del nichel ma anche molto più costosi e pertanto meno utilizzati nelle pratiche industriali.

Un tipico veleno per questi catalizzatori è lo zolfo, che nel gas naturale è presente, seppur in piccole quantità: è necessario perciò purificare l'alimentazione con opportune apparecchiature di desolforizzazione, abbattendo la quantità di zolfo nella corrente gassosa fino a pochi ppm.

La necessità di addurre calore al reattore ad alte temperature, al fine di compensare l'endotermicità del processo, impone l'utilizzo di reattori scambiatori; infatti, su scala industriale i reattori utilizzati per lo *steam reforming* sono a riscaldamento indiretto. In questo tipo di reattori una miscela preriscaldata di gas naturale e vapore passa attraverso reattori tubulari riempiti di catalizzatore a letto fisso, inseriti all'interno di una camera ove sono presenti dei bruciatori nei quali avviene la combustione di parte del combustibile: tale miscela attraversa i bruciatori in equicorrente rispetto ai gas di reazione. Il calore viene dunque fornito in modo indiretto: bisogna quindi ricercare anche una buona efficienza nello scambio termico. Un tipico reattore di *reforming* può contenere dai 40 ai 400 tubi; il diametro interno è nel range 70-160 mm, con uno spessore di 10-20 mm.



**Figura 1.1.** *Steam reforming convenzionale di gas naturale.*

Nello *steam reforming* del gas naturale il 35-50% dell'energia fornita attraverso i bruciatori viene assorbita dal processo [13]: una parte serve ad aumentare la temperatura, un'altra occorre alla reazione per compiersi. La parte restante del calore viene persa a causa delle notevoli dispersioni termiche che si hanno in questi impianti; ciò, unito alle elevate temperature che bisogna raggiungere per il processo, fa capire quanto esso sia dispendioso da un punto di vista energetico.

In questa configurazione l'energia richiesta per la reazione di *reforming* deve passare attraverso diverse "barriere": dalla zona di combustione alle pareti dei tubi, dalle pareti al catalizzatore posto all'interno, e da qui ancora verso i canali del catalizzatore. Di conseguenza, la differenza di temperatura tra i gas all'interno e all'esterno dei tubi può essere dell'ordine dei 300-400°C. La maggiore differenza di temperatura si ha all'ingresso dei tubi, a causa dell'elevata conversione del metano in quella zona.

Gli impianti di *steam reforming* di gas naturale sono progettati per operare ad elevate pressioni (che solitamente vanno dai 10 ai 30 bar) ed a temperature comprese tra gli 800 ed i 900 °C. In precedenza è stato detto che la reazione però è favorita a basse pressioni: la ragione per operare a così alte pressioni è tuttavia da ricercare nella salvaguardia dell'energia di compressione nelle fasi di sintesi a valle del processo e nel fatto che il gas naturale disponibile arriva già pressurizzato.

Il rapporto *steam to carbon* solitamente è compreso tra 2 e 4: questo eccesso permette una maggiore conversione di metano e soprattutto diminuisce la formazione di depositi carboniosi sul catalizzatore, i quali ne diminuiscono l'attività e la durata, grazie alla gassificazione del carbone per mezzo del vapore appunto. La principale causa della formazione di nero fumo è da imputare agli idrocarburi superiori, i quali a temperature superiori ai 700°C subiscono un

cracking termico, causando appunto la formazione di *coke*; tuttavia anche il metano, alla lunga, determina la deposizione sulla superficie catalitica di carbonio solido.

Il processo di *steam reforming* è il più diffuso a livello industriale tra i *reforming*, ed è anche quello di cui si ha maggiore esperienza e conoscenza: non richiede ossigeno e produce *syngas* con un elevato rapporto  $H_2/CO$ , tipicamente compreso tra 3 e 6 [3], a volte anche superiore: per determinati utilizzi, in cui vengono richiesti rapporti  $H_2/CO$  molto alti, lo *steam reforming* rappresenta l'unica strada percorribile. Inoltre, le temperature e le pressioni di esercizio sono relativamente basse in confronto alle altre tecnologie. Tuttavia, nonostante sia un processo piuttosto sviluppato, soffre di diverse problematiche, quali problemi di conduzione termica, limitazioni diffusive, considerevoli perdite di carico, grandi volumi, depositi carboniosi sul catalizzatore che ne diminuiscono l'attività e la vita, grandi quantità di catalizzatore da impiegare, e soprattutto notevoli consumi energetici dovuti all'utilizzo di vapore in grande quantità, i quali richiedono di recuperare parte del calore fornito. Basti pensare che i costi operativi, imputabili in larga misura alla produzione di vapore, pesano per circa i due terzi dei costi totali nella produzione di idrogeno [18].

Uno dei principali obiettivi è proprio quello di ridurre il consumo di vapore, che rappresenta appunto una parte considerevole dei costi dell'intero processo, preservando comunque elevate conversioni di metano e rese in idrogeno. Inoltre, con lo *steam reforming* non si può ottenere una conversione completa: generalmente viene convertito il 65%, difficilmente si arriva oltre il 95%. Lo *steam reforming*, tuttavia, consente di ottenere rese più alte in gas di sintesi rispetto agli altri processi, essendo l'adduzione di calore effettuata dall'esterno del reattore.

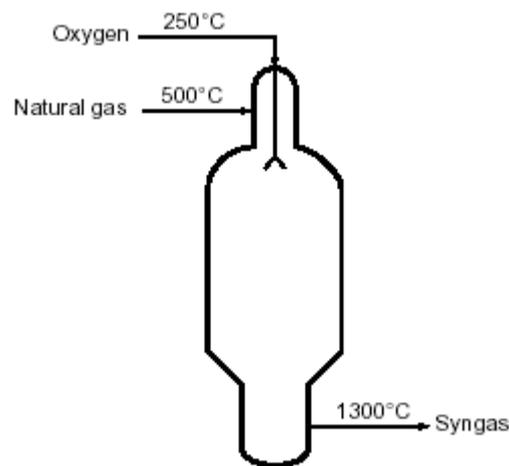
## 1.2 Partial Oxidation

Nello *steam reforming*, la necessità di dover addurre calore dall'esterno causa grandi dispersioni termiche e un notevole dispendio energetico: per ovviare tale problema, si potrebbe cercare di addurre il calore per il decorso delle reazioni endotermiche all'interno del reattore stesso, tramite lo sviluppo di reazioni esotermiche. Ciò, in realtà, è proprio quello che avviene nella *partial oxidation*: tale processo può essere condotto per via termica o catalitica.

L'ossidazione non catalitica viene condotta a più alte temperature, tipicamente comprese tra i 1200 e i 1500 °C, e ad elevate pressioni, circa 40 bar, ma ha il vantaggio di non dover purificare le alimentazioni da composti a base di zolfo, il quale rappresenta un veleno nel processo catalitico (anche qui si hanno generalmente catalizzatori a base di nichel); in alcuni casi si aggiunge vapore per limitare la formazione di carbone.

Nel processo catalitico, i volumi richiesti sono minori, come pure il consumo di ossigeno, ma il catalizzatore si sporca di nero fumo molto più facilmente rispetto allo steam reforming, tant'è che attualmente la partial oxidation viene condotta quasi esclusivamente per via termica.

L'ossidazione parziale viene condotta alimentando metano e ossigeno in quantità opportune all'interno di un reattore costruito in maniera tale da poter operare in condizioni adiabatiche. Nella prima parte del reattore decorrono i processi ossidativi che generano calore e vapore per il successivo decorso delle reazioni di *reforming*, che saranno condotte nella seconda parte del reattore fino al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.



**Figura 1.2.** Reattore per l'ossidazione parziale del metano.

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



Un valore del rapporto  $O_2/CH_4$  prossimo a 0.5, se da un lato favorisce la formazione dei prodotti ottenuti dalla parziale ossidazione rispetto alla combustione totale, dall'altro impedisce il raggiungimento di alte temperature in maniera autotermica; ciò fa sì che il metano non reagito con l'ossigeno, anziché reagire con il vapore d'acqua secondo le reazioni di *reforming* generando idrogeno e monossido di carbonio, tende in parte a subire *cracking*, dando luogo alla formazione di nerofumo, e in parte resta inconvertito; ciò comporta una bassa resa in gas di sintesi. Per far sì che il sistema raggiunga in maniera autotermica le alte temperature richieste per la massimizzazione della resa in gas di sintesi, sarà dunque

necessario operare a  $O_2/CH_4$  maggiori di 0.5, in modo tale da far avvenire anche la reazione di combustione totale, la quale genererà una diminuzione di selettività, ma consentirà di raggiungere le alte temperature in maniera autotermica.

Nella *partial oxidation*, quindi, si risolve il problema della endotermicità del processo; tuttavia, tale processo viene impiegato solo per idrocarburi pesanti, in quanto i costi legati all'utilizzo di ossigeno puro, la deposizione del *coke*, la bassa resa in idrogeno e il difficile controllo di una reazione che può diventare instabile, con il conseguente sviluppo di ingenti quantità di calore, la rendono conveniente solo qualora lo *steam reforming* non sia praticabile.

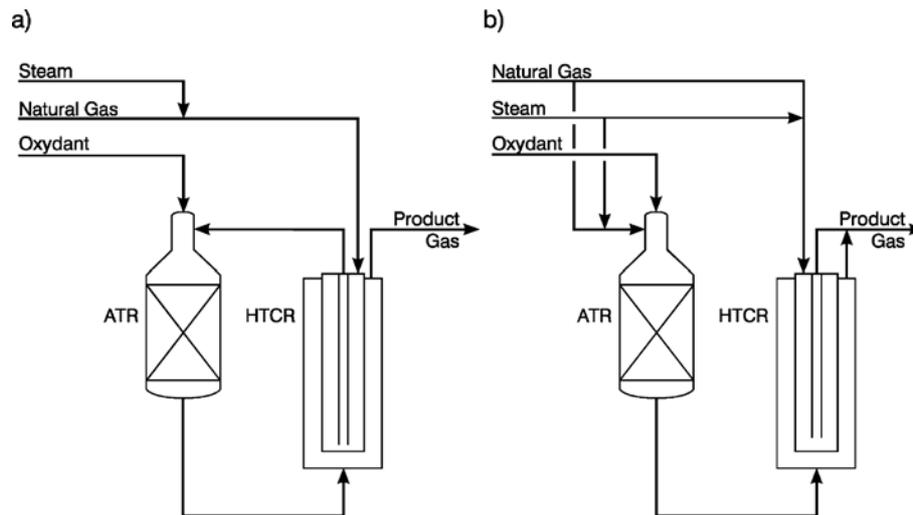
### 1.3 Autothermal Reforming

L'*autothermal reforming* è un processo dato dalla combinazione dello *steam reforming* catalitico e della *partial oxidation*: l'alimentazione è infatti costituita da  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $CH_4$ , in rapporti tali da far sì che il processo si autosostenga termicamente e non si abbia formazione di nerofumo.

In questo processo, l'energia richiesta dalle reazioni di *reforming* viene fornita totalmente dalle reazioni di ossidazione del metano, in modo tale da permettere l'auto-sostenimento della reazione senza bisogno di fornire calore dall'esterno. Inoltre il consumo di vapore è decisamente ridotto.

L'aggiunta di vapore alla miscela di parziale ossidazione comporta sia un aumento della resa in idrogeno che un abbassamento delle temperature del letto catalitico. Ciò si traduce, a parità di idrogeno da produrre, in una maggiore compattezza del reattore e in una minore disattivazione termica del catalizzatore rispetto al processo di parziale ossidazione. Per questi motivi, l'aggiunta di vapore alla miscela di ossidazione parziale rende il processo fattibile su larga scala.

La temperatura di uscita dei gas dal letto catalitico si aggira tra gli 850 ed i 1050°C; il rapporto  $H_2/CO$  non è molto elevato (1,6-2,6), ma rispetto allo *steam reforming* le emissioni sono decisamente ridotte, le conversioni di metano sono più elevate e si può variare la composizione dei gas di sintesi agendo sulla temperatura. Tuttavia è richiesto ossigeno, il quale ricopre una buona parte delle spese di esercizio: infatti, rispetto allo *steam reforming*, i costi d'impianto sono minori, ma quelli di esercizio sono talvolta superiori.



**Figura 1.3.** Schema di processo dell'ATR, con i due reforming in serie (a) e in parallelo (b).

## 1.4 Confronto riassuntivo tra i vari processi di reforming

Si è visto quindi che il vantaggio dell'ossidazione parziale e del *reforming* autotermico è che entrambi si sostengono autonomamente e non richiedono calore dall'esterno. Tuttavia, sono meno efficienti per quanto riguarda la resa di produzione di idrogeno.

Lo steam reforming, invece, presenta diversi problemi legati principalmente agli elevati costi energetici e alle dimensioni impiantistiche.

Qui di seguito vengono riportate due tabelle riassuntive per mettere a confronto in maniera rapida queste tre tipologie di *reforming*.

**Tabella 1.1.** Confronto tra i diversi processi di reforming.

Parametro	SMR	POX	ATR
Temperatura [°C]	800 – 900	1000 – 1450	850 – 1300
Pressione [bar]	10 – 30	30 – 85	20 – 70
Rapporto H <sub>2</sub> /CO	3 – 10	1.6 – 2	1.6 – 2.5
Conversione CH <sub>4</sub> %	65 – 95	95 – 100	95 – 100
Consumo O <sub>2</sub>	no	elevato	elevato
Consumo di vapore	elevato	facoltativo	medio-alto
Costi d'impianto	100 (riferimento)	80 – 110	65 – 80
Emissioni	elevate	basse	basse
Scala	larga	da piccola a larga	larga

**Tabella 1.2.** Vantaggi e svantaggi per le diverse tipologie di sintesi.

Processo	Vantaggi	Svantaggi
SMR	Assenza di O <sub>2</sub> Elevato rapporto H <sub>2</sub> /CO	Elevato consumo vapore Elevate emissioni
ATR	Basso rapporto S/C Elevate conversioni	Basso rapporto H <sub>2</sub> /CO Richiede O <sub>2</sub>
POX	Basso rapporto S/C Ridotti costi d'impianto Elevate conversioni	Basso rapporto H <sub>2</sub> /CO Forte consumo di O <sub>2</sub>

Per concludere, il processo di *partial oxidation* è senz'altro quello di più difficile attuazione, a causa degli elevati costi d'esercizio dovuti all'utilizzo di grandi quantità di ossigeno puro e alle basse rese in idrogeno.

Il *reforming* autotermico è una strada su cui invece si sta indagando con interesse sempre maggiore: gli aspetti positivi sono e i margini di miglioramento sono molti.

Tuttavia, al giorno d'oggi l'unico processo che consente di ottenere elevate quantità di idrogeno su larga scala è lo *steam reforming*, che infatti è quello maggiormente diffuso, nonché il più efficiente da un punto di vista energetico [16].

Negli ultimi anni si sono osservati notevoli miglioramenti, i quali hanno portato ad impianti economicamente più efficienti: materiali migliori per le tubazioni del *reformer*, migliori catalizzatori in termini di resistenza ai depositi carboniosi e flessibilità rispetto alle varie composizioni dell'alimentazione, maggiore conoscenza del meccanismo di reazione.

Gli alti costi legati alla gestione della reazione endotermica, gli ampi tempi di residenza richiesti per giungere alle conversioni desiderate, la presenza di apparecchiature di recupero energetico e la deposizione di nero fumo sul catalizzatore sono i principali problemi legati a questo processo.

Ecco perché molti studi sono incentrati sullo sviluppo di un catalizzatore in grado di ridurre al minimo tali problematiche: si ricercano soprattutto buone condizioni operative a bassi rapporti vapore su metano, il che consentirebbe come visto un notevole risparmio energetico.



## Capitolo 2

### Termodinamica dello steam reforming di metano

Prima di intraprendere la campagna sperimentale è utile indagare la termodinamica del processo, per poi confrontare i risultati ottenuti con l'equilibrio.

La composizione all'equilibrio dipende ovviamente da temperatura, pressione di esercizio, e dalla composizione dell'alimentazione, di cui il rapporto *steam to carbon* è l'aspetto più rilevante.

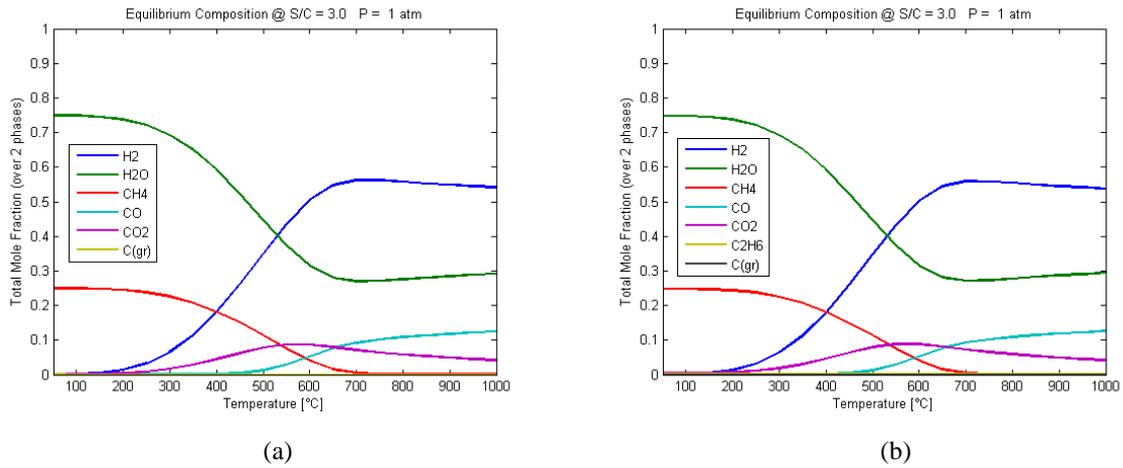
In questo capitolo si mostrerà come queste variabili influenzino la reazione di *steam reforming* da un punto di vista termodinamico. Tutti i calcoli sono stati svolti mediante *Cantera*, con l'opzione multifase (i calcoli richiedono anche la formazione di carbone, se le condizioni lo favoriscono).

#### 2.1 Dipendenza dalla temperatura

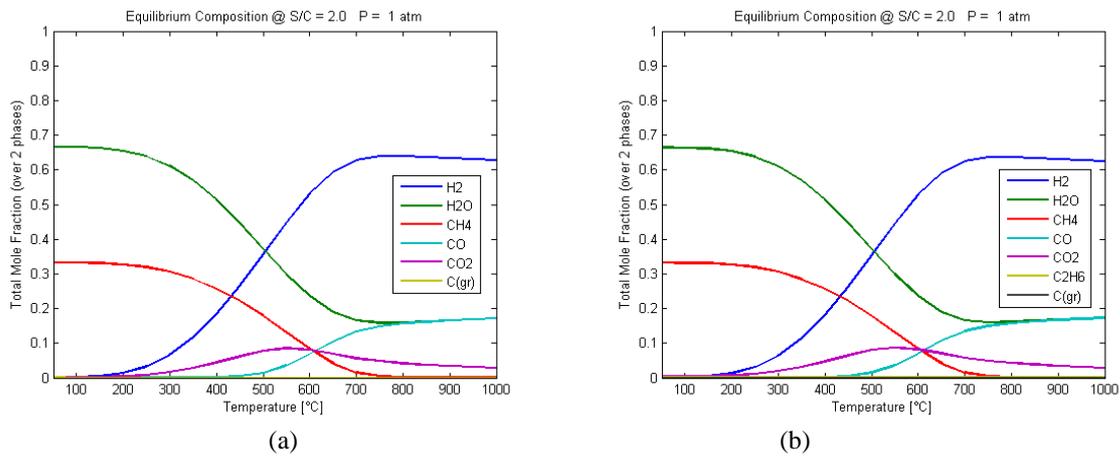
Essendo la reazione di *steam reforming* globalmente molto endotermica, la temperatura sposta l'equilibrio della 1.1 e 1.3 verso destra. È stato già detto che le temperature di esercizio sono normalmente comprese tra gli 800 e i 900°C: tuttavia, nei tratti iniziali del reattore la temperatura può essere decisamente inferiore a causa della forte endotermicità del processo, e si possono avere di conseguenza zone in cui l'equilibrio è più spostato verso i reagenti.

Poichè durante la campagna sperimentale è stato richiesto di esplorare un *range* che va da temperature basse ad elevate (650 – 850°C), è stata valutata l'influenza della temperatura a pressione fissata (1 atm) e rapporto *steam to carbon* variabile. Inoltre, sono state valutate due diverse miscele reagenti, una con solo metano e vapore, l'altra con metano, etano, idrogeno e vapore, che rappresenta più verosimilmente la situazione impiantistica: le composizioni dei gas secchi utilizzate per il calcolo sono 85% CH<sub>4</sub>, 10 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 5% H<sub>2</sub>. I risultati serviranno poi da confronto con i test effettuati.

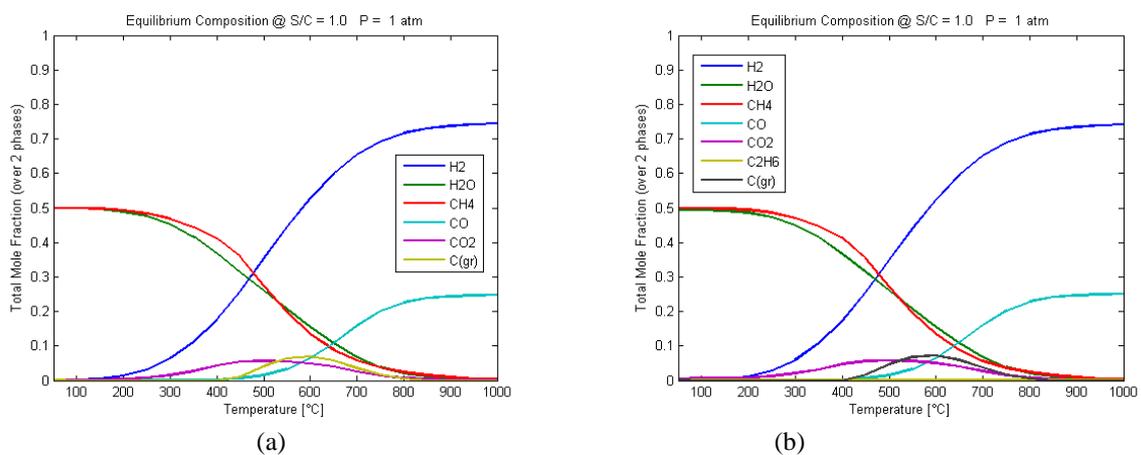
Qui di seguito vengono riportati i grafici delle composizioni all'equilibrio al variare della temperatura, includendo anche la fase solida (carbone), confrontando le due diverse miscele reagenti.



**Figura 2.1.** Andamento delle composizioni dei prodotti di reazione all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=3$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno tra i reagenti (b).



**Figura 2.2.** Andamento delle composizioni dei prodotti di reazione all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=2$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno tra i reagenti (b).

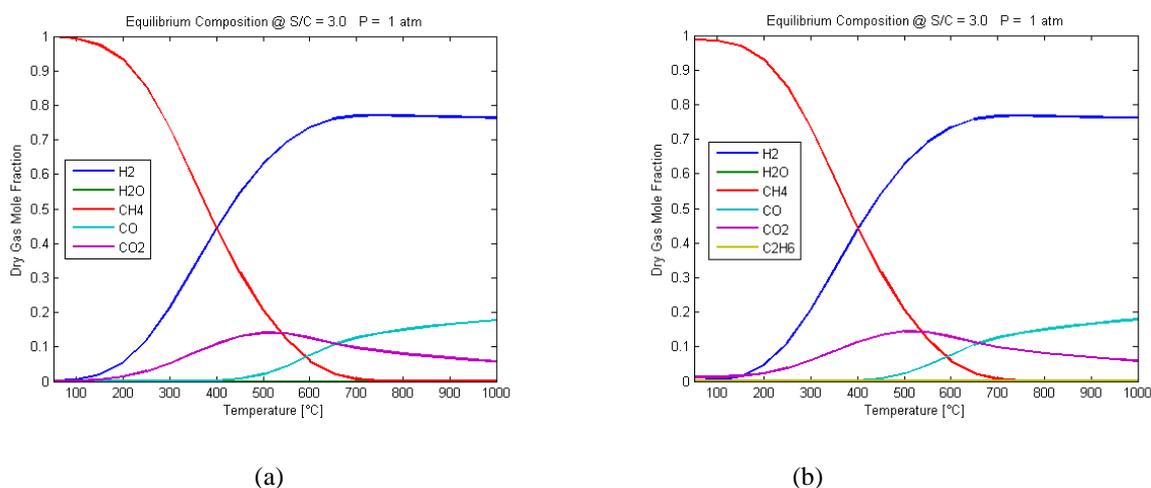


**Figura 2.3.** Andamento delle composizioni dei prodotti di reazione all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=1$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno tra i reagenti (b).

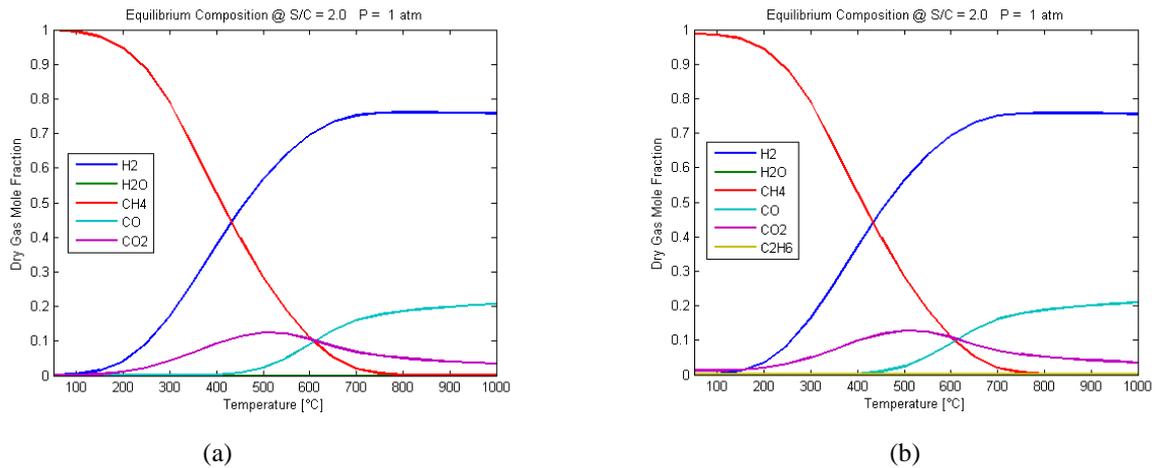
Ciò che si può notare da questi grafici è che per avere quantità di idrogeno apprezzabili in uscita dal *reformer* non si può scendere al di sotto dei 600°C, mentre al di sopra degli 800°C la situazione resta praticamente inalterata. L'effetto del rapporto *steam to carbon* è quello di avere, a parità di temperatura, una minor concentrazione di prodotti al suo diminuire. I calcoli qui riportati sono solo per pochi valori di S/C (1, 2, 3). La transizione sarà meglio evidenziata in calcoli parametrici sul rapporto S/C, a parità di tutto il resto, riportati più oltre.

Un aspetto interessante è notare, come mostrato in fig. 2.3, che per S/C=1 vi è un intervallo di temperatura, compreso tra i 450 e gli 800°C, in cui si ha formazione di carbone. Di conseguenza è decisamente sconsigliabile lavorare in tali condizioni. Le condizioni ottimali per il rapporto S/C verranno meglio identificate con calcoli parametrici a seguire.

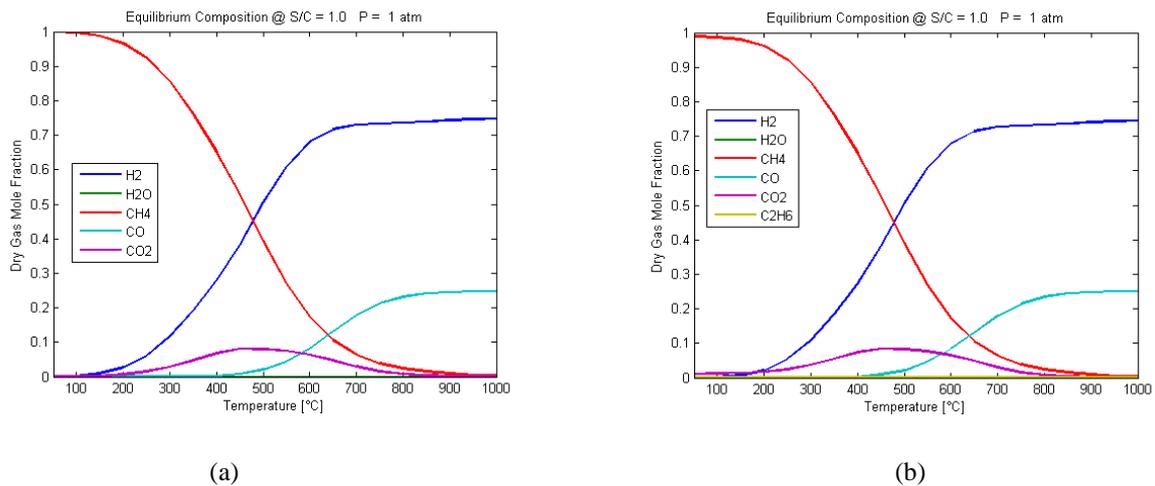
Non vi sono invece differenze tra il caso con solo metano e vapore e quello con l'aggiunta di etano e idrogeno nella miscela reagente: l'equilibrio dunque non viene influenzato dalla presenza di tali composti in alimentazione. Anzi, si può notare come già a temperature molto basse etano e idrogeno reagiscano a dare metano. Ciò risulta evidente anche nei seguenti grafici, in cui si riporta l'andamento delle composizioni dei gas secchi al variare della temperatura.



**Figura 2.4.** Andamento delle composizioni dei gas secchi all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=3$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

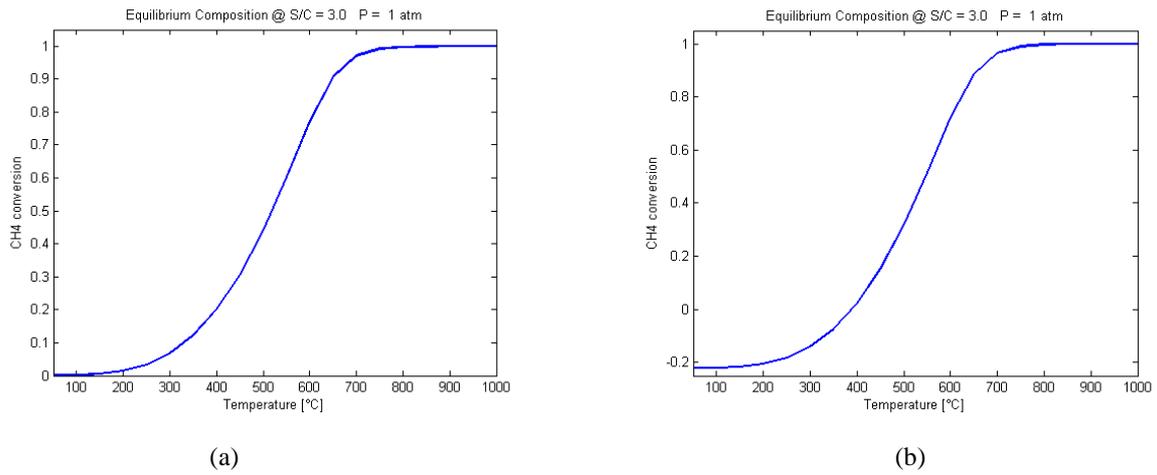


**Figura 2.5.** Andamento delle composizioni dei gas secchi all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=2$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

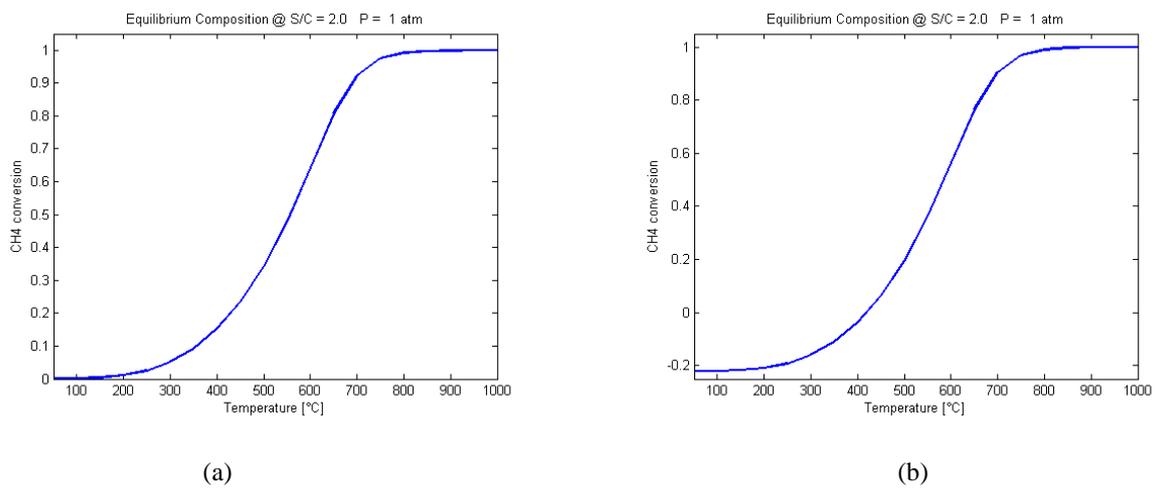


**Figura 2.6.** Andamento delle composizioni dei gas secchi all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=1$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

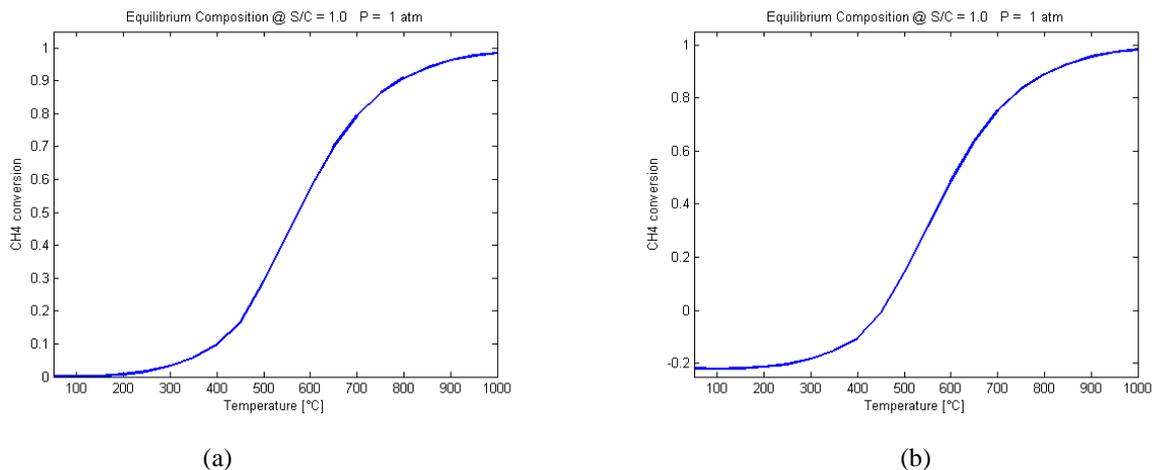
Come si può osservare invece dai grafici relativi alle conversioni (fig. 2.7, 2.8, 2.9), per consumare quasi interamente il metano bisogna scaldare fino a temperature prossime agli  $800^{\circ}\text{C}$ ; ovviamente, al diminuire del rapporto  $S/C$ , la temperatura necessaria a raggiungere conversione unitaria aumenta, tant'è che addirittura per rapporto  $S/C=1$  essa è impossibile da raggiungere alle normali condizioni a cui opera lo *steam reforming*. Per ciò che concerne la conversione di metano nei casi in cui è presente anche etano in miscela, è possibile notare come essa sia addirittura negativa a temperature inferiori ai  $400^{\circ}\text{C}$ , a dimostrazione del fatto che all'equilibrio l'etano si converte in  $\text{CH}_4$ . Tuttavia alle temperature a cui operano industrialmente i *reformer*, non vi è pressoché alcuna differenza tra i due casi.



**Fig. 2.7.** Andamento della conversione di metano all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=3$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).



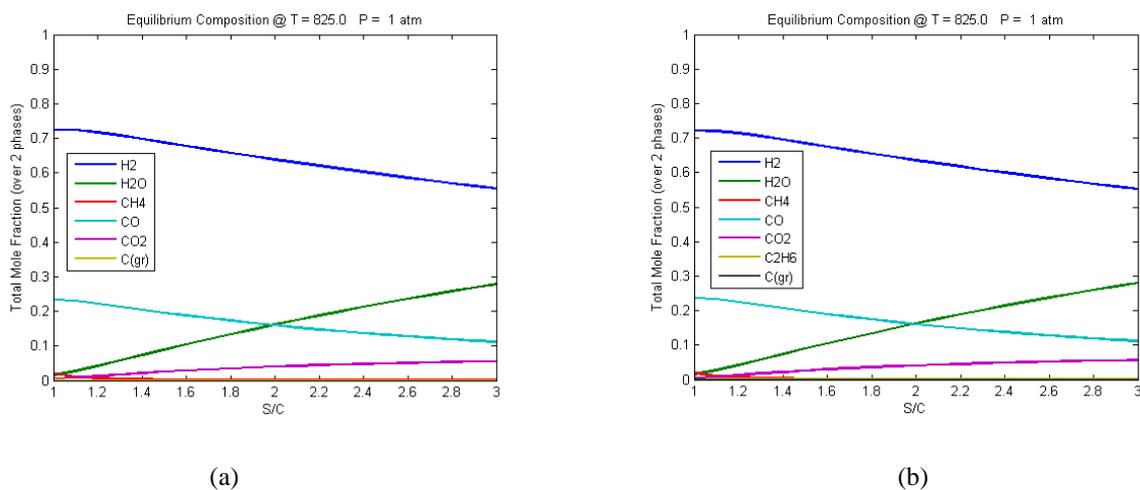
**Fig. 2.8.** Andamento della conversione di metano all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=2$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).



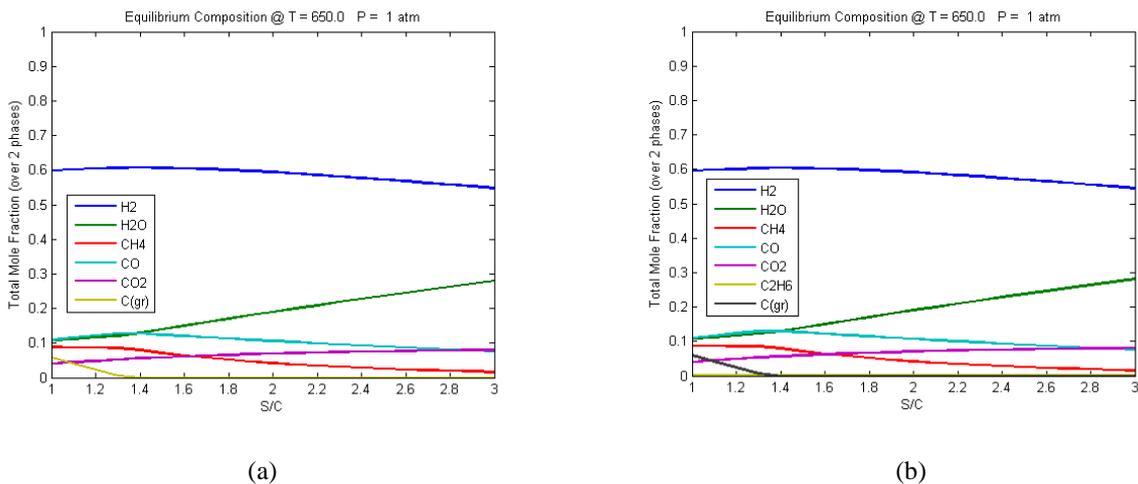
**Fig. 2.9.** Andamento della conversione di metano all'equilibrio in funzione della temperatura a  $P=1$  atm e  $S/C=1$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

## 2.2 Dipendenza dal rapporto S/C

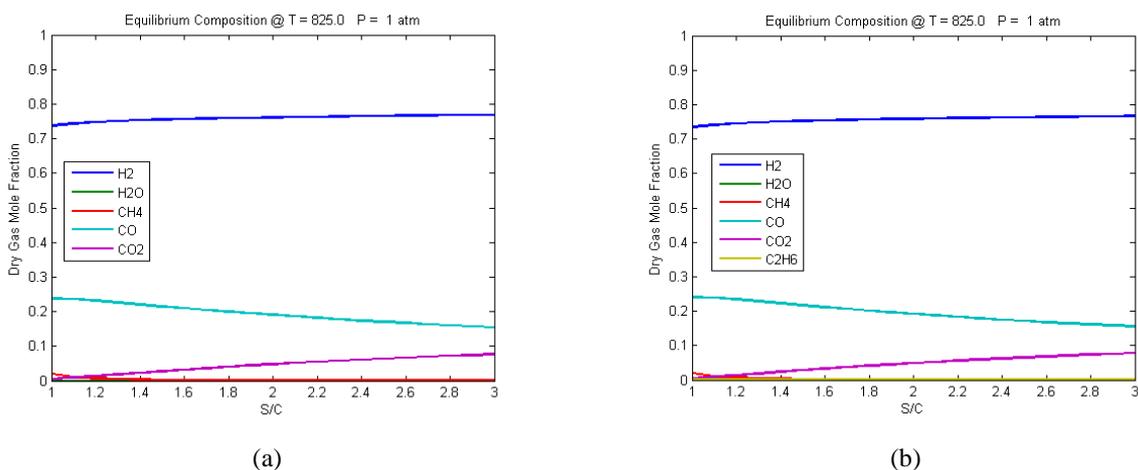
Lavorare con elevati rapporti S/C significa, come è stato detto in precedenza, limitare la formazione di nero fumo sulla superficie catalitica: d'altro canto, però, un elevato valore di tale rapporto comporta un forte consumo di vapore e portate di gas maggiori che incidono sia sui costi d'impianto che su quelli d'esercizio. Vediamo ora, dalle seguenti figure, come il variare del rapporto S/C agisce sull'equilibrio: per il calcolo sono state fissate le due temperature a cui sono stati condotti i test successivi, ovvero 650°C e 825°C.



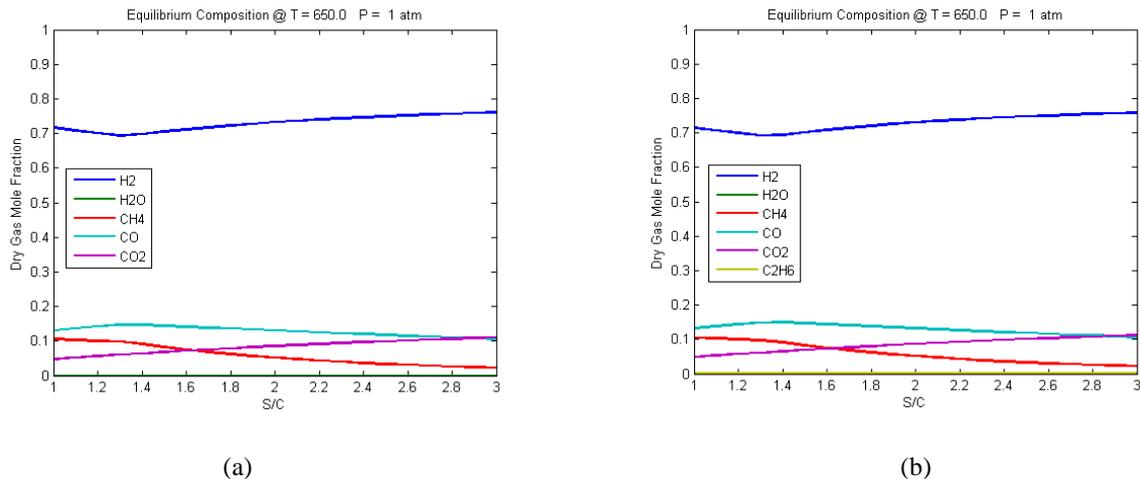
**Figura 2.10.** Andamento delle composizioni dei prodotti all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a  $P=1$  atm e  $T=825^{\circ}\text{C}$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).



**Figura 2.11.** Andamento delle composizioni dei prodotti all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a P=1 atm e T=650°C, alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).



**Figura 2.12.** Andamento della composizione dei gas secchi all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a P=1 atm e T=825°C, alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

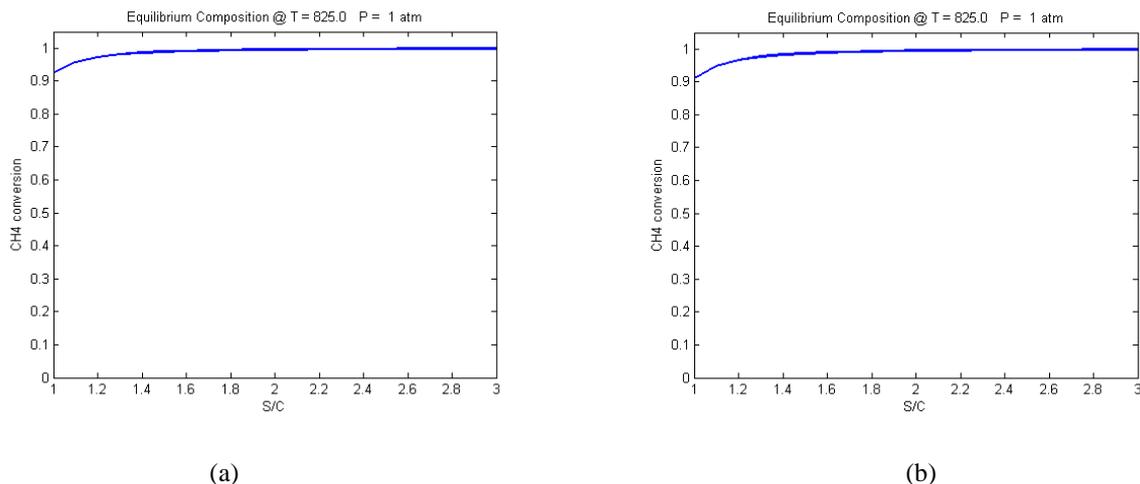


**Figura 2.13.** Andamento della composizione dei gas secchi all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a  $P=1$  atm e  $T=650^{\circ}\text{C}$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

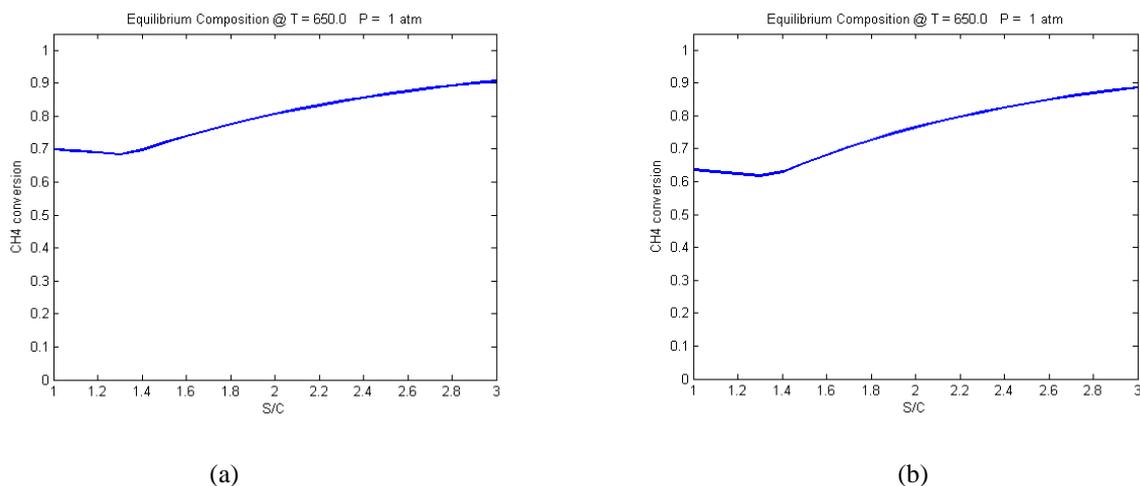
I grafici mostrano come, in presenza di un forte eccesso di vapore (rapporti S/C > 2), l'equilibrio non subisce significanti spostamenti: operare in tali condizioni, dunque, serve prevalentemente a ridurre la formazione di *coke*. Se invece si lavora a bassi valori S/C, la massima conversione raggiungibile cala notevolmente, ma soprattutto si ha inevitabilmente formazione di nero fumo nel caso in cui si operasse a  $650^{\circ}\text{C}$ ; come si può notare in fig. 2.11, a tale temperatura, all'equilibrio si ottiene una notevole quantità di carbone al di sotto di un rapporto *steam to carbon* pari a 1.4. Quindi, in tale *range* operativo, questo parametro incide in maniera importante sulla termodinamica della reazione.

È interessante notare altresì che, mentre alla temperatura di  $825^{\circ}\text{C}$  i profili dei gas secchi hanno andamenti monotoni, a  $650^{\circ}\text{C}$  gli andamenti subiscono un'evidente deviazione a rapporti S/C inferiori a 1.4: ciò è senz'altro correlato al fatto che, in tale *range*, si ha come detto in precedenza formazione di carbone solido dovuto al *cracking* del metano. Infatti, seguendo i profili da destra verso sinistra (diminuendo quindi il rapporto S/C), si può osservare l'idrogeno aumentare la propria concentrazione nella zona in cui avviene il *cracking*, e al contempo si vede la curva del metano aumentare con una pendenza minore.

Si conclude questa trattazione riportando di seguito i grafici relativi alle conversioni di metano in funzione del rapporto S/C ad entrambe le temperature di indagine.



**Figura 2.14.** Andamento della conversione di metano all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a  $P=1$  atm e  $T=825^{\circ}\text{C}$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).



**Figura 2.15.** Andamento della conversione di metano all'equilibrio al variare del rapporto S/C, a  $P=1$  atm e  $T=650^{\circ}\text{C}$ , alimentando metano e vapore (a), e aggiungendo etano e idrogeno alla miscela reagente (b).

Dai profili delle conversioni del metano nei diversi casi presi in esame si possono trarre importanti conclusioni: in primis, mentre a  $825^{\circ}\text{C}$  non vi sono differenze tra il caso con e senza etano in alimentazione, a  $650^{\circ}\text{C}$  si nota come, senza etano nella miscela reagente, si possono raggiungere conversioni di metano lievemente superiori rispetto al caso in cui esso è presente; in secondo luogo, si trova conferma del fatto che, a  $650^{\circ}\text{C}$  e rapporti S/C inferiori a 1.4, il *cracking* del metano diventa competitivo e anzi, risulta essere molto importante nell'andamento della conversione in tale *range*. Proprio per questo non deve ingannare l'improvviso aumento di conversione del metano che, in tali condizioni operative, si può osservare in fig. 2.15.

Indubbiamente la conclusione più importante che si ricava è che se si vuole ridurre il rapporto S/C in impianti industriali bisogna assolutamente garantire temperature elevate.

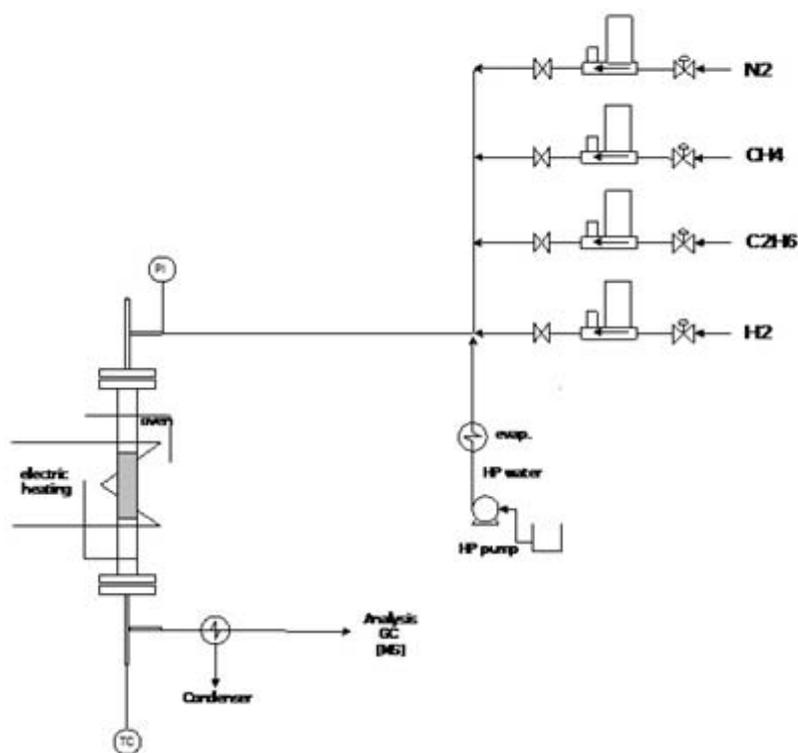
## Capitolo 3

### Setup sperimentale

In questo capitolo sono descritte le apparecchiature e le metodologie utilizzate durante i test effettuati nel corso del lavoro svolto all'interno del laboratorio di ingegneria delle reazioni chimiche del dipartimento di Ingegneria Industriale.

#### 3.1 Lo schema d'impianto di laboratorio

All'inizio del lavoro di tesi, si è dovuto concepire per prima cosa uno schema per l'impianto di laboratorio. La sua realizzazione, rappresentata in fig. 3.1, non è stata affatto banale, ed è stata modificata più volte per ottimizzare l'intero processo. Preziosi spunti sono stati tratti dalla letteratura [5, 20].



**Figura 3.1.** Schema dell'impianto di laboratorio.

La descrizione dei singoli componenti del sistema, nonché delle varie problematiche che si sono dovute affrontare, viene riportata qui di seguito.

### 3.1.1 I flussimetri

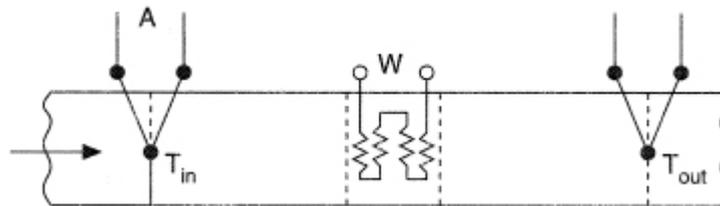
Per la regolazione delle portate dei gas da inviare al reattore sono stati utilizzati dei flussimetri massivi. Questi non sono altro che delle valvole di regolazione accoppiate ad un misuratore di portata e ad una logica di regolazione. Il loro principio di funzionamento è calorimetrico (fig.3.2): viene misurata la temperatura prima e dopo una resistenza elettrica nota. Quest'ultima è attraversata dal flusso di gas, il quale di conseguenza si scalda. La portata è data dalla differenza di temperatura tra le due sonde e può essere calcolata come segue, secondo l'equazione

$$\dot{V} = \frac{\beta \cdot \dot{Q}}{c_p \cdot \Delta T} + \gamma \quad (3.1)$$

dove  $\beta$  e  $\gamma$  sono dei coefficienti empirici che dipendono dal flussimetro adottato. Se si trascura l'intercetta, che generalmente è molto piccola, si perviene all'equazione semplificata

$$S = \alpha \cdot V \quad (3.2)$$

nella quale  $S$ , ovvero il segnale, può essere espresso come % di output o in volt a seconda che il flussimetro sia analogico o digitale, mentre  $\alpha$  è un coefficiente empirico che necessita di essere calibrato per ciascun flussimetro.



**Figura 3.2.** *Flussimetro calorimetrico.*

Essendo questi regolatori basati su un semplice bilancio di energia, è sufficiente calibrarli con un singolo gas, generalmente azoto, e successivamente, per impiegarli con altri gas, dividere  $\alpha$  per una costante  $C$  determinata tramite l'equazione

$$C = \frac{c_p^{rif} \cdot \rho^{rif}}{c_p \cdot \rho} \quad (3.3)$$

dove l'indicazione *rif* indica le proprietà dell'azoto.

### 3.1.2 La pompa HPLC

Per il dosaggio dell'acqua da mandare all'evaporatore è stata utilizzata una pompa HPLC (*High Pressure Liquid Chromatography*, fig. 3.3). La pompa è costituita da un filtro di aspirazione il quale viene completamente immerso nel liquido da pompare (acqua deionizzata nel nostro caso), un ingresso per il liquido filtrato, una prima valvola di controllo, un risciacquo della linea di flusso, una seconda valvola di controllo e un ulteriore filtro di linea posto in corrispondenza dell'uscita. Inoltre lo strumento consta di un pannello frontale per gestire e configurare le impostazioni, per assegnare un set point, accendere o spegnere la pompa, e da una manopola per aprire la valvola di scarico e azionare quindi la linea dello spurgo: la sua funzione è quella di eliminare il liquido e sfiatare l'aria dalla linea di flusso. Inoltre tale valvola ha un trasduttore di pressione incorporato.

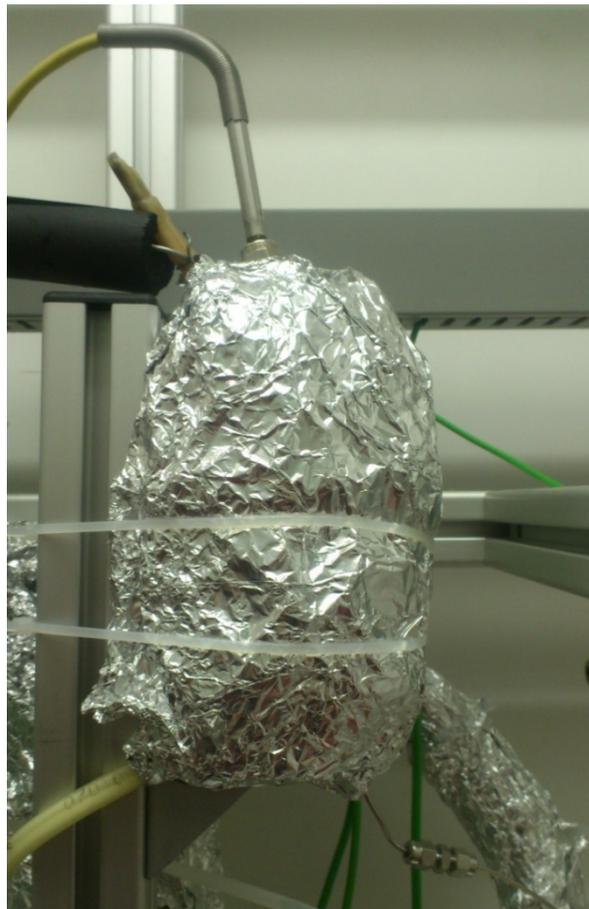


**Figura 3.3.** Visione frontale della pompa. Sulla sinistra si può notare il pannello, mentre al centro vi è la manopola per azionare la linea di scarico. Nel display viene riportata la portata impostata (in figura è pari a 0.095 ml/min), la pressione di esercizio (3 bar) e la pressione massima e minima tollerate.

La pompa può essere utilizzata imponendole un flusso costante oppure una pressione costante: nel nostro caso il suo utilizzo ha richiesto ovviamente l'impostazione di un flusso costante, e di conseguenza l'assegnazione di una pressione minima e di una massima: la prima serve a prevenire e vincere le perdite di carico che si possono avere lungo la linea di pompaggio (nel nostro caso costituita da capillari in acciaio del diametro di 1/16"), la seconda serve a proteggere la colonna e altri componenti della linea.

### 3.1.3 L'evaporatore

L'evaporatore (fig. 3.4) è costituito semplicemente da una resistenza con guaina siliconica avvolta a spirale attorno ad un tubo capillare, anch'esso arrotolato attorno ad un cilindro in acciaio: il tutto è stato rivestito da un cilindro in alluminio e coibentato. Il controllo di temperatura è stato affidato ad un regolatore ad azione ON/OFF (Eliwell EWPC907) con termocoppia di controllo posta tra il capillare e il corpo in acciaio. La temperatura di set-point è stata posta a 150°C.



**Figura 3.4.** Evaporatore utilizzato. Oltre al corpo coibentato con lana di roccia e alluminio, si possono notare la resistenza con guaina siliconica in basso a sinistra, l'ingresso del capillare in basso a destra e l'ingresso della termocoppia di controllo in alto.

### 3.1.4 Reattori utilizzati

Inizialmente, nella prima fase di campagna sperimentale, i test sono stati svolti utilizzando come reattore un tubo in quarzo, del diametro interno di 8 mm e della lunghezza di circa 60 cm, inserito all'interno di un forno realizzato in laboratorio con un modulo *Watlow*, ovvero un riscaldatore in fibra di ceramica in grado di raggiungere anche i 1200°C, avvolto in uno strato di lana di roccia e compresso all'interno di una struttura cilindrica in alluminio.



**Figura 3.5.** Modulo ceramico utilizzato per scaldare il forno fino alle temperature di reazione, prima di essere ulteriormente isolato e introdotto nel corpo metallico del forno.

Questo riscaldatore, di diametro interno di 19 mm e lunghezza di 30 cm, è stato controllato con un regolatore *Omron EC5N-H* (fig. 3.6), ossia un controllore PID operante con una tecnologia *on/off* tramite relè.



**Figura 3.6.** Controllore di temperatura Omron EC5N-H.

I raccordi che permettevano ai gas di entrare ed uscire attraverso il reattore in quarzo (fig.3.7) erano costituiti da un corpo in acciaio con attacco rapido da un lato, mentre dall'altro, per garantire la tenuta, il tubo in quarzo veniva fissato con l'ausilio una guarnizione metallica e un *o-ring* in viton.



**Figura 3.7.** Raccordi metallici per il reattore in quarzo.

Tale configurazione reattoristica prevedeva una miscelazione tra i gas secchi e il vapore già a monte del reattore. Al suo interno il catalizzatore poggiava su un piccolo strato di lana di roccia, la quale a sua volta veniva sorretta da un supporto ceramico poroso: il catalizzatore veniva miscelato inizialmente con del carburo di silicio, chimicamente inerte per la reazione, per garantire una certa omogeneità del profilo termico lungo il letto catalitico stesso, data la sua elevata conducibilità termica. La termocoppia di controllo è stata inserita dal basso e poggiava direttamente sul supporto.



**Figura 3.8.** *Reattore in quarzo. All'interno si può notare la termocoppia che poggia dal basso sul monolita ceramico di supporto, mentre al di sopra il letto catalitico miscelato col SiC è intervallato da strati di lana di roccia. Lo strato superiore serve a migliorare il mixing dei gas.*

In prove successive è stato invece utilizzato come reattore un tubo in acciaio del diametro interno di 12.5 mm e lunghezza di circa 60 cm, in cui la tenuta, in entrambe le estremità, veniva garantita da una flangia con guarnizione anch'essa metallica.



**Figura 3.9.** *Reattore in acciaio con relative flange.*

Per questo nuovo reattore però è stato necessario ricorrere ad un altro forno, per semplici ragioni di spazio: infatti, il maggiore diametro del tubo stesso non permetteva il suo inserimento all'interno del modulo *Watlow* di cui si è parlato sopra. Il forno in grado di ospitare tale reattore, prodotto da *Lenton*, utilizza come resistenza elettrica un filo metallico avvolto a spirale attorno ad un tubo di allumina. Successivamente, in seguito ad un guasto della resistenza di tale forno, ne è stato creato un altro, identico al primo, ma con un modulo *Watlow* di diametro interno maggiore, in grado quindi di ospitare il reattore (fig. 3.10).

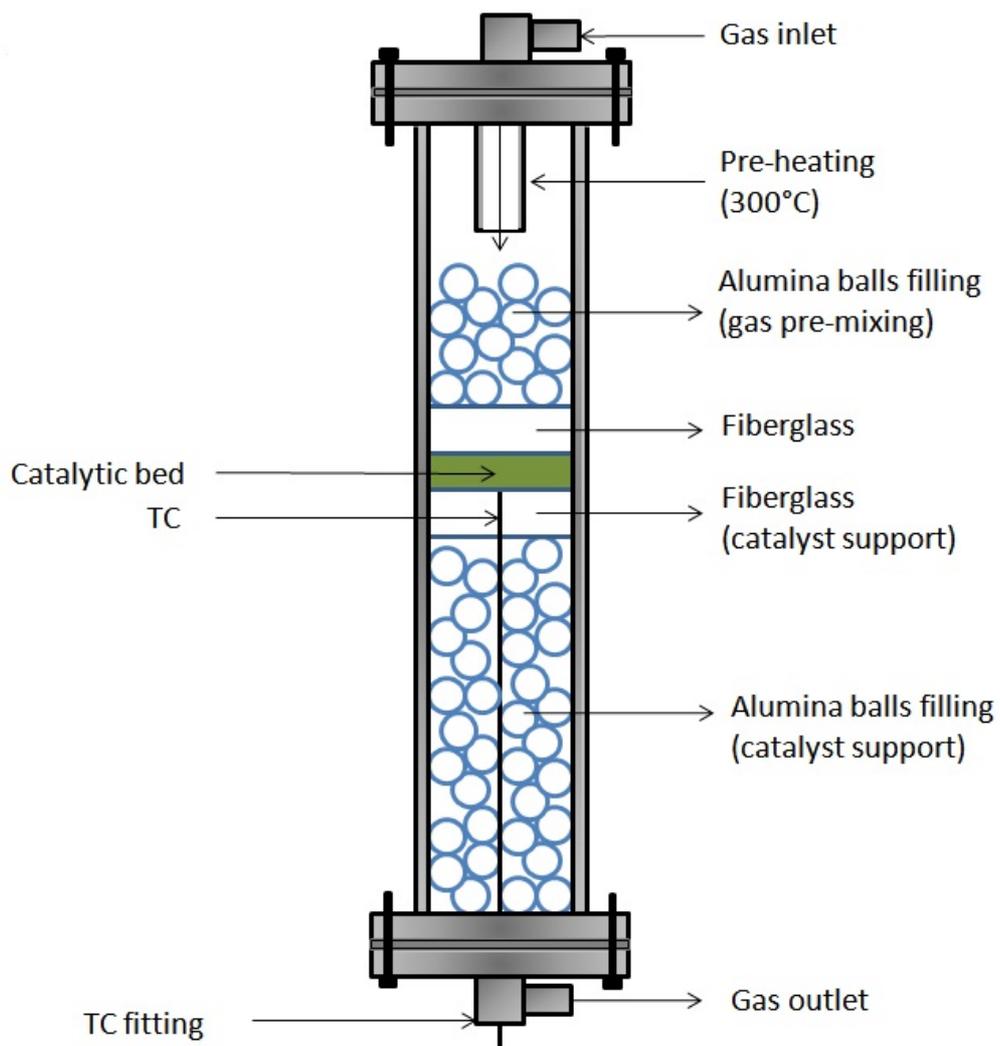


**Figura 3.10.** Forno flangiato col corpo in alluminio, ospitante la resistenza ceramica riscaldante.

La configurazione per il riempimento di tale reattore (fig. 3.12) diverge dalla precedente per alcuni aspetti: innanzitutto, il sostegno del catalizzatore viene garantito in tal caso da uno strato di sfere d'allumina, mentre altre sfere sono poste al di sopra del letto catalitico per migliorare il miscelamento dei gas; inoltre, tale miscela subisce un preriscaldamento per conduzione grazie all'ingresso della stessa all'interno del primo tratto del reattore, dove la temperatura raggiunge all'incirca i 300°C.



**Figura 3.11.** Catalizzatore adoperato, dimensione 1 mm (a); sferette d'allumina utilizzate, diametro 3 mm (b).



**Figura 3.12.** Schema dell'ultima configurazione reattoristica adottata.

### 3.1.5 Il condensatore

Gli strumenti di analisi posti a valle del reattore sono sensibili all'umidità e soprattutto alle condense: un'eccessiva quantità dell'una o l'altra cosa potrebbe danneggiarli irreparabilmente. Per salvaguardare quindi gli strumenti dalla notevole quantità di acqua in uscita dal reattore, soprattutto quando si opera a portate e/o rapporti S/C elevati, si è reso necessario l'utilizzo di un condensatore.

Quest'ultimo è stato progettato e costruito durante il periodo di tesi: esso funziona grazie all'utilizzo di un fluido frigorifero (una miscela di acqua e glicole) termostatato con un *chiller* alla temperatura di 10°C (fig. 3.13).

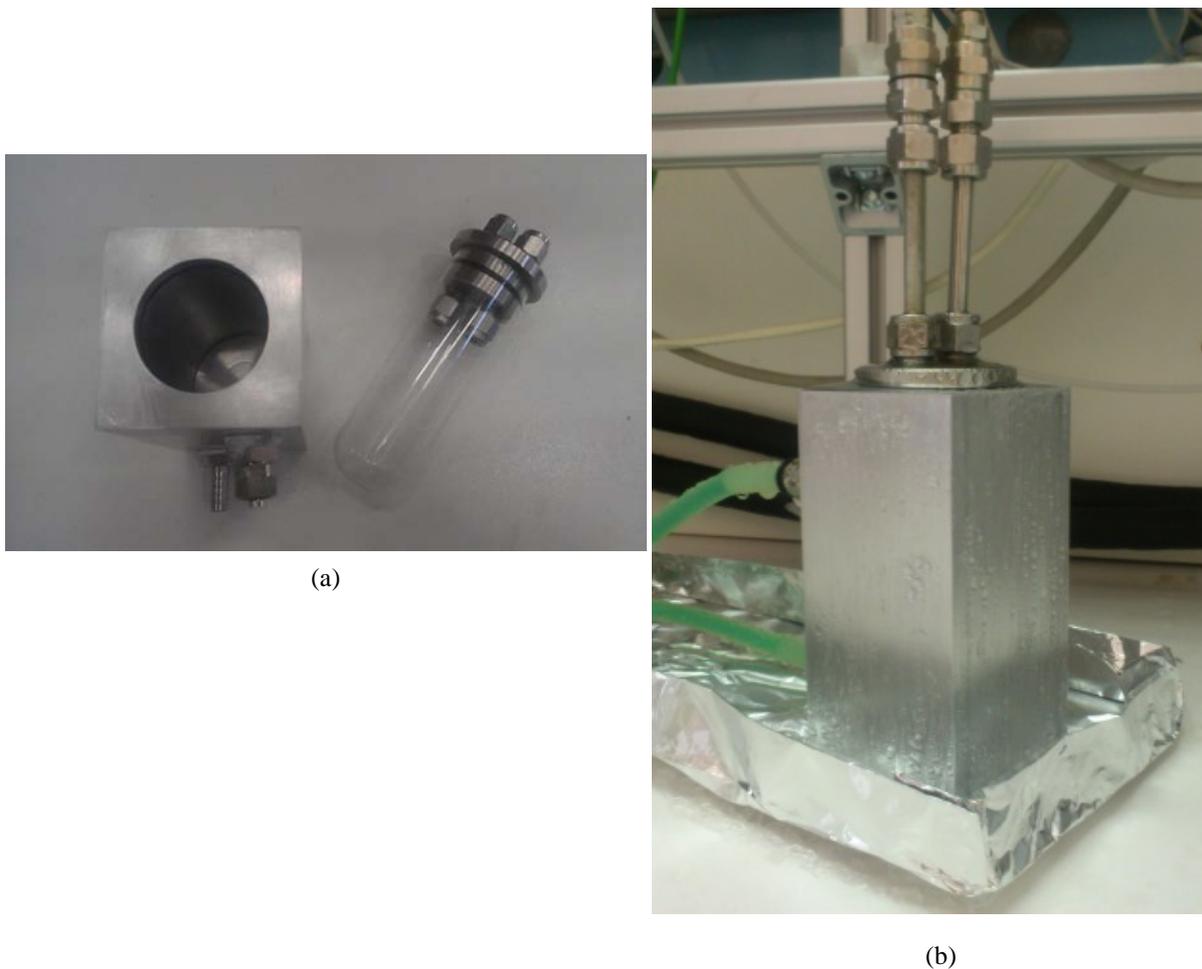


**Figura 3.13.** Chiller LAUDA utilizzato per termostatare il condensatore a 10°C.

Il condensatore (fig. 3.14) è costituito da un blocco in alluminio all'interno del quale è stato inserita una provetta in vetro di diametro 40 mm e altezza 115. Quest'ultima è chiusa da un tappo particolare, con due aperture, una per l'ingresso dei gas e l'altra per l'uscita degli stessi: l'ingresso è forzato tramite un tubo metallico a liberare i gas nella parte bassa vicino alle pareti, mentre l'uscita è un semplice foro nella parte superiore (entrambe le parti si

compongono di attacchi rapidi). L'intercapedine tra il blocco metallico e il recipiente in vetro presenta due attacchi per il fluido refrigerante.

L'ingresso in camicia è stato scelto dal basso per migliorare la fluidodinamica: infatti sono state condotte delle simulazioni fluidodinamiche sia sul lato camicia sia sulla parte interna del condensatore per ottimizzare il *design*.



**Figura 3.14.** Blocco in alluminio cavo con gli attacchi per il fluido refrigerante e provetta in vetro con tappo (a); condensatore montato (b).

Inoltre, a valle del condensatore, è stato posto durante l'ultimo periodo di lavoro un piccolo recipiente in alluminio contenente dei granuli di gel di silice, nota sostanza igroscopica, per trattenere gli eventuali trascinamenti d'acqua, salvaguardando ulteriormente in tal modo il gascromatografo.

## 3.2 Gli strumenti di analisi

In questa sezione vengono descritti gli strumenti utilizzati per effettuare le analisi, ovvero uno spettrometro di massa e due gascromatografi: il primo è stato utilizzato per analisi qualitative, mentre i due gascromatografi hanno permesso un'analisi quantitativa dei prodotti di reazione e del carbonio depositato sulla superficie catalitica.

### 3.2.1 Lo spettrometro di massa

Lo spettrometro di massa è uno strumento in grado di analizzare le molecole frammentandole e quantificandone i frammenti per ogni massa atomica. La frammentazione viene effettuata attraverso un fascio di elettroni accelerato, a energia nota, che colpisce il gas in esame in condizioni di alto vuoto, ovvero con pressioni inferiori ai  $10^{-5}$  bar. I frammenti carichi così prodotti sono deviati all'interno del quadrupolo, ovvero un generatore di onde elettromagnetiche in sequenza in grado di deviare alternativamente tutte le masse fuorchè quelle di interesse; queste ultime vengono poi focalizzate su di un apposito trasduttore che genera impulsi elettrici rilevati dal computer in termini di pressioni parziali.

Lo spettrometro di massa del laboratorio, *HIDEN HPR 20* (fig. 3.15), è stato posto immediatamente all'uscita del condensatore senza una separazione a monte e in modalità di scansione di singole masse, cioè quelle di interesse, riportate in tabella 3.1.

**Tabella 3.1.** Masse di interesse e relative molecole seguite con lo spettrometro di massa.

Massa scansionata (u.m.a.)	Gas corrispondente
2	H <sub>2</sub>
4	He
16	CH <sub>4</sub>
18	H <sub>2</sub> O
28	CO, N <sub>2</sub>
32	O <sub>2</sub>
40	Ar
44	CO <sub>2</sub>

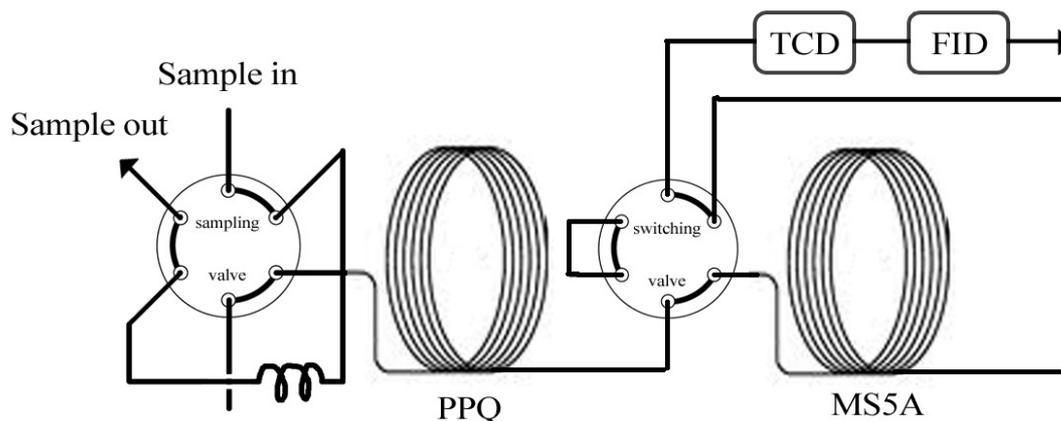
Lo strumento è stato utilizzato esclusivamente per analisi qualitative, mentre per la quantificazione delle specie si è ricorsi all'utilizzo di un gascromatografo.



**Figura 3.15.** Spettrometro di massa utilizzato.

### 3.2.2 Il gascromatografo GC7820

Il gascromatografo è uno strumento in grado di separare delle sostanze, attraverso una o più colonne cromatografiche, per poi quantificarle con dei detector situati di seguito alle colonne. Nel nostro caso è stato utilizzato un gascromatografo *Agilent 7820* con una configurazione atta a rilevare e separare i gas analizzati, costituiti sia da permanenti che da condensabili. Il metodo messo a punto prevede di utilizzare due colonne in serie con la possibilità di escluderne una: i gas vengono campionati tramite una valvola a sei vie, per poi essere trasportati dal *carrier* dapprima in una colonna PPQ per la separazione di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e idrocarburi, ed in seguito in una MS5A per la separazione dei gas permanenti (fig. 3.16).



**Figura 3.16:** Configurazione del GC7820, con due colonne e due valvole.

Questa configurazione consente di separare in maniera efficace tutte le sostanze presenti nei gas in uscita dal reattore: per far ciò, comunque, bisogna ottimizzare i tempi di permanenza e le rampe di temperatura.

Il principale inconveniente è quello di evitare l'ingresso di  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  all'interno della colonna MS5A: tali sostanze infatti adsorbirebbero irreversibilmente, rovinando pertanto la colonna. Per fare questo si utilizza la seconda valvola, che viene ad un certo punto commutata, in modo che  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  che escono più tardi dalla PPQ possano comunque raggiungere il detector, *bypassando* però la MS5A. Si rende chiaramente necessario uno studio per ottimizzare i tempi di *switch* delle valvole e gli altri parametri necessari alla corretta separazione dei gas. Si è creato quindi un metodo, riportato in tabella 3.2, con il quale è stato possibile rilevare in maniera molto efficiente tutte le sostanze.

**Tabella 3.2.** Condizioni operative del metodo creato.

Parametro	Valore	Tempo [min]
Temperatura forno [°C]	60	0 - 1
Rampa temperatura forno [°C/min]	30	1 - 3
Temperatura forno [°C]	120	3 - 6
Pressione carrier [psi]	40	0 - 6
Temperatura valvola campionamento [°C]	120	0 - 6
Temperatura TCD [°C]	200	0 - 6
Temperatura FID [°C]	300	0 - 6
Tempo switch valvola int [posiz ON]	-	1
Tempo switch valvola int [posiz OFF]	-	4

Per l'analisi quantitativa si sono utilizzati un detector a ionizzazione di fiamma (FID) per gli idrocarburi e uno a termoconduttività (TCD) per gli altri composti: i due detector sono montati in serie, con l'ordine TCD - FID. Entrambi i sensori emettono un segnale (mA o mV),

il quale produce un picco, la cui area è direttamente legata alla concentrazione della sostanza in questione.

Come *carrier* si è optato per l'utilizzo di argon, il quale ha una conducibilità termica molto distante da quella dell'idrogeno, e quindi lo evidenzierà molto bene. Va detto comunque che date le elevate concentrazioni di tutti i componenti in gioco (infatti non si lavorava con inerte) non è stato difficile visualizzare tutte le sostanze in maniera chiara e distinta.

Il passaggio da aree a conversioni è stato eseguito passando per delle rette di calibrazione costruite nel *range* di concentrazioni d'interesse per ciascun gas. La linearità è risultata decisamente ottima sia a basse che ad elevate concentrazioni.

Questo gascromatografo è stato utilizzato per condurre le analisi quantitative per la maggior parte del periodo di tesi: negli ultimi test è stato lasciato ad altre attività di ricerca, utilizzando un altro gascromatografo, descritto di seguito.

### 3.2.3 Il gascromatografo microGC

Questo gascromatografo (fig.3.17), a differenza del precedente, consta di componenti e colonne micronizzate, il che garantisce tempi di analisi decisamente ridotti e una maggiore precisione anche a bassissime concentrazioni.

Il principio di funzionamento del microgc è piuttosto diverso da quello illustrato in precedenza per l'altro gascromatografo. In questo caso una pompa per il vuoto aspira il campione di gas in un *loop*, mentre un iniettore lo spinge nel flusso del gas *carrier*: le due colonne installate, una PPU per separare i gas condensabili e una *Molsieve*, che invece separa i permanenti, sono montate in parallelo. I detector per l'analisi quantitativa sono del tipo a termocoducibilità (TCD).



**Figura 3.17:** *Microgc utilizzato (Varian CP-4900).*

Per prevenire l'ingresso nella colonna *molsieve* di gas come anidride carbonica e vapore, lo strumento utilizza una tecnica chiamata *backflush*. Antecedente la *molsieve*, infatti, è posizionata un'ulteriore colonna, chiamata pre-colonna: queste due sono accoppiate da un cosiddetto "punto di pressione", il che rende possibile invertire la direzione del flusso del *carrier* attraverso la pre-colonna dopo un certo tempo, deciso dall'utilizzatore, che viene chiamato *tempo di backflush*. Tale sistema permette in tal modo di mantenere la colonna pulita e ridurre i tempi di analisi.

Per le analisi col microgc si è utilizzato elio come *carrier*, il quale garantisce una migliore rilevabilità di tutte le sostanze che hanno una conducibilità termica da lui molto diversa (come per esempio il monossido di carbonio, l'anidride carbonica e gli idrocarburi). A tutto ciò fa da contraltare, sfortunatamente, la scarsa sensibilità all'idrogeno. Qui di seguito viene riportato, in tab. 3.3, il metodo sviluppato per effettuare le analisi con tale strumento.

**Tabella 3.3.** *Condizioni operative del metodo creato*

<b>Parametro</b>	<b>Colonna PPU</b>	<b>Colonna Molsieve</b>
Temperatura colonna [°C]	100	60
Pressione colonna [psi]	200	100
Tempo d'iniezione [ms]	40	40
Frequenza di campionamento [Hz]	25	25
Tempo di <i>backflush</i> [s]	-	10

Tale gascromatografo è stato utilizzato nelle fasi di test iniziali per la quantificazione del carbone depositato sulla superficie catalitica, tramite ossidazione a CO<sub>2</sub>; successivamente ha sostituito l'utilizzo del GC7820 data la maggiore velocità ed accuratezza nell'analisi.

### 3.3 La rielaborazione dei dati

Una volta ottenuti dai gascromatografi l'andamento del segnale (area) nel tempo, si è reso necessario trasformare tali segnali in frazioni molari e conversioni; per cui, dopo aver associato ai vari segnali il tempo corrispondente, si sono ottenuti tali dati grazie all'utilizzo di uno *script Matlab*. Tale *script* raccoglie i report generati dal gascromatografo sottoforma di file area (.AREA): esso consta di una prima parte in cui viene effettuata una lettura dei dati di interesse, raccolti in parte dal file generato dallo strumento, in parte dal diario compilato coi dati relativi alle prove svolte; in seguito, grazie ai coefficienti delle rette di calibrazione costruite per ciascuna sostanza, lo *script* fornisce i grafici relativi alla composizione dei prodotti e alla conversione del metano, confrontandoli anche con il caso in cui si raggiunga l'equilibrio termodinamico, calcolato quest'ultimo grazie a *Cantera*.

### 3.4 Procedure seguite

Durante il periodo di tesi sono state seguite diverse metodologie di lavoro e procedure nel condurre i test, dovute all'introduzione di qualche miglioria nel processo e ai diversi obiettivi da perseguire.

#### 3.4.1 Calcolo della conversione

Va fatta subito un'importante precisazione. Il calcolo della conversione di metano non è così immediato, in quanto durante la reazione la totale portata volumetrica cambia: infatti, la reazione globale prevede un aumento del numero di moli.

Inizialmente, il metodo adottato per il calcolo della portata volumetrica totale uscente dal condensatore è stato quello di utilizzare una pompa in aspirazione a monte del gascromatografo, accoppiata ad una valvola micrometrica che permettesse il passaggio di una certa portata di gas; la parte restante veniva spurgata. Nota la portata uscente dalla valvola,

fissata precedentemente al test, e misurata la portata dello spurgo, la somma forniva proprio la portata di gas totale uscente dal reattore. La necessità di inviare una portata costante allo strumento d'analisi, e quindi di conseguenza di adottare uno spurgo, si deve al fatto che i segnali del GC7820 risentono delle variazioni di portata.

Nota la portata e la frazione molare di metano in essa contenuta (valore questo fornito dal gascromatografo) si è potuti risalire alla quantità di metano in uscita: conoscendo ovviamente la quantità in ingresso, il calcolo della conversione è immediato grazie alla (3.4):

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{n_{CH_4}^{out}}{n_{CH_4}^{in}} \quad (3.4)$$

dove  $X_{CH_4}$  è la conversione di metano, mentre  $n_{CH_4}^{out}$  e  $n_{CH_4}^{in}$  sono rispettivamente le portate molari di metano in uscita e in ingresso.

In un secondo momento si è deciso di cambiare radicalmente la metodologia per il calcolo della portata uscente, sia perché con questa configurazione l'errore sulla misura poteva essere non di poco conto, sia perché la valvola lavorava con valori di portate che rasentavano il suo fondo scala.

Si è passati quindi all'introduzione di un tracciante nella miscela reagente, ovvero di un gas (azoto) inerte per la reazione, presente in piccola quantità. L'idea è quella di calcolare la portata uscente sapendo che la quantità di inerte in ingresso dovrà per forza di cose corrispondere a quella in uscita, e sfruttando la conoscenza della sua frazione molare in uscita fornita dal gascromatografo. Il calcolo della conversione è dato dalla seguente formulazione:

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{\frac{n_{N_2}^{out}}{y_{N_2}^{out}} \cdot y_{CH_4}^{out}}{n_{CH_4}^{in}} \quad (3.5)$$

dove  $n_{N_2}^{out}$  è la portata molare di azoto in uscita (corrispondente a quella in ingresso), e  $y_{N_2}^{out}$  e  $y_{CH_4}^{out}$  sono le frazioni molari rispettivamente di azoto e metano in uscita.

Tutto ciò è stato implementato nello *script Matlab* di cui si è parlato in precedenza.

### 3.4.2 La procedura iniziale

Nella prima fase di test esplorativi, si è deciso di indagare prevalentemente il comportamento del catalizzatore in condizioni operative che portassero a risultati prossimi all'equilibrio. Si è deciso quindi di operare a basse portate per massa di catalizzatore, esplorando un ampio *range* di temperature e rapporti S/C. La procedura scelta è stata la seguente:

1. Rampa di riscaldamento fino alla temperatura di 650°C con solo inerte.

2. Riduzione del catalizzatore in atmosfera di idrogeno, 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, per la durata di diverse ore.
3. Rampa di riscaldamento fino alla temperatura di reazione, sempre al 10% di H<sub>2</sub>.
4. Avvio della reazione con solo metano e vapore.

Al termine di alcune prove, è stata poi condotta l'ossidazione della superficie catalitica per stimare la quantità di carbone depositatosi: infatti, monitorando e misurando la quantità di CO<sub>2</sub> emessa durante l'ossidazione si è potuti risalire piuttosto agevolmente alla quantità di carbone presente nel reattore. Tutto ciò è stato possibile grazie all'utilizzo sia dello spettrometro di massa, il quale confermava la presenza della sola CO<sub>2</sub> come prodotto di combustione, sia del microGC per la quantificazione della CO<sub>2</sub> stessa: la velocità di campionamento e rilevazione dello strumento è stata tale da permettere un'analisi in semi-continuo.

L'ossidazione è stata sempre condotta con una portata totale di 50 ml/min, di cui il 5% O<sub>2</sub> e il restante inerte (He). La temperatura è stata fissata, dopo qualche tentativo di prova, a 500°C perché tale da garantire una cinetica lenta e di conseguenza un miglior monitoraggio dell'andamento dell'ossidazione.

Altre volte si è invece deciso di non procedere con l'ossidazione, ma estrarre il catalizzatore usato tal quale per inviarlo all'Università di Udine ad un'analisi di caratterizzazione superficiale: le tecniche da loro utilizzate sono la TGA e la TPO per la quantificazione del carbone depositato, mentre per l'analisi strutturale del catalizzatore fresco e di quello usato è stata adottata la diffrazione a raggi X (XRD).

### 3.4.3 La procedura standardizzata

Successivamente è stata decisa una procedura standard da adottare, in accordo con Johnson Matthey e l'azienda coinvolta nel progetto, per studiare il comportamento del catalizzatore in condizioni critiche, specie di bassa temperatura: questo per simulare ciò che accade nel tratto iniziale del reattore, dove le temperature inferiori e la grande abbondanza di C<sub>2+</sub> determinano le condizioni più favorevoli al *coking*. Inoltre, è stato richiesto di condurre degli studi in condizioni operative che portassero a risultati lontani dall'equilibrio, per osservare se il catalizzatore offra una certa resistenza al *cracking* e verso quali rapporti S/C ci si può spingere senza inficiare l'efficacia delle sue prestazioni. Infine si è cercato di ricreare il più realisticamente possibile una composizione simile al gas naturale, introducendo nella miscela reagente anche l'idrogeno e, in un secondo tempo, l'etano; infatti, la formazione di nero fumo è da imputare in larga misura agli idrocarburi superiori, i quali possono facilmente fare *cracking* alle temperature di reazione. Si sono decise, tra le altre cose, anche delle condizioni

standard per la pre-riduzione del catalizzatore, poiché in letteratura non è presente una direzione univoca [5, 6, 7, 15, 21], nonché dei riferimenti per i tempi di contatto tra gas e superficie catalitica, sui quali vi è parecchia discordanza in letteratura [5, 8, 16]. Tale procedura prevede:

1. Rampa di riscaldamento fino a 650°C con solo inerte.
2. Riduzione alla temperatura di 650°C della durata di 2 ore al 50% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, con una portata totale di 50 ml/min.
3. Rampa di temperatura da 650°C a 850°C al 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, con una portata totale di 50 ml/min.
4. Fase di reazione (test di invecchiamento) alla temperatura di 850°C per 24 ore a S/C = 2.5÷3. La portata di gas uscente dai flussimetri deve avere una composizione del 95% in metano e 5% in idrogeno. Con l'introduzione dell'etano, le composizioni diventano 85% CH<sub>4</sub>, 10% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 5% H<sub>2</sub>. A tutto ciò va aggiunta una piccola quantità di azoto il quale funge da tracciante.
5. Rampa di raffreddamento da 850°C a 650°C in presenza di solo inerte.
6. Avvio della reazione a 650°C a S/C decrescenti ogni 4 ore: anche in questo caso la composizione dei gas secchi deve essere identica alla precedente.

Anche in tal caso, al termine dei singoli test si è optato talvolta per l'ossidazione del campione (in modo tale da trovare anche conferma nella chiusura dei bilanci materiali sul carbonio).

#### 3.4.4 Misura di perdite di carico

La misura delle perdite di carico in un reattore di *steam reforming* è importante poiché indice della formazione (o meno) di carbone sulla superficie catalitica: infatti, maggiori sono le perdite di carico, maggiore sarà la quantità di nero fumo depositato, poiché costituisce un ostacolo al passaggio dei gas attraverso il catalizzatore stesso.

Inizialmente, la misura di pressione veniva effettuata con un manometro analogico con l'indicazione a lancetta, montato a monte del reattore: esso rileva la pressione relativa, fornendo in tal modo una quantificazione delle perdite di carico attraverso il reattore. Sono stati utilizzati manometri con un *range* di 0-2.5 bar relativi, talvolta anche 0-4 bar, a seconda di quello che ci si aspettava di ottenere per lo specifico test in esame.

Successivamente la misura di pressione è stata effettuata con un trasduttore piezoelettrico, il quale ha sostituito definitivamente i manometri potendo garantire una registrazione della misura via *software*. Il sensore funziona in modo semplice: un cristallo piezoelettrico si deforma ad ogni variazione di pressione, generando una differenza di potenziale ai capi delle

facce opposte del cristallo. Le due estremità, collegate tramite un circuito esterno, generano quindi un segnale elettrico analogico; la sua intensità è legata in maniera direttamente proporzionale alla variazione di pressione. In seguito ad un'opportuna taratura, si sono convertiti i segnali in volt in valori di pressione. In tal modo si sono potuti registrare i valori misurati dal trasduttore ad intervalli di tempo regolari (ogni 10 secondi), permettendo un monitoraggio in continuo nel tempo dell'andamento delle perdite di carico all'interno del reattore.



## Capitolo 4

### Test e risultati

In questo capitolo sono discusse le varie prove effettuate.

Sono innanzitutto riportati i test svolti nel reattore in quarzo con basse portate, al variare della temperatura e del rapporto S/C. Successivamente sono esposte le prove effettuate nel reattore in acciaio, in condizioni di bassa temperatura.

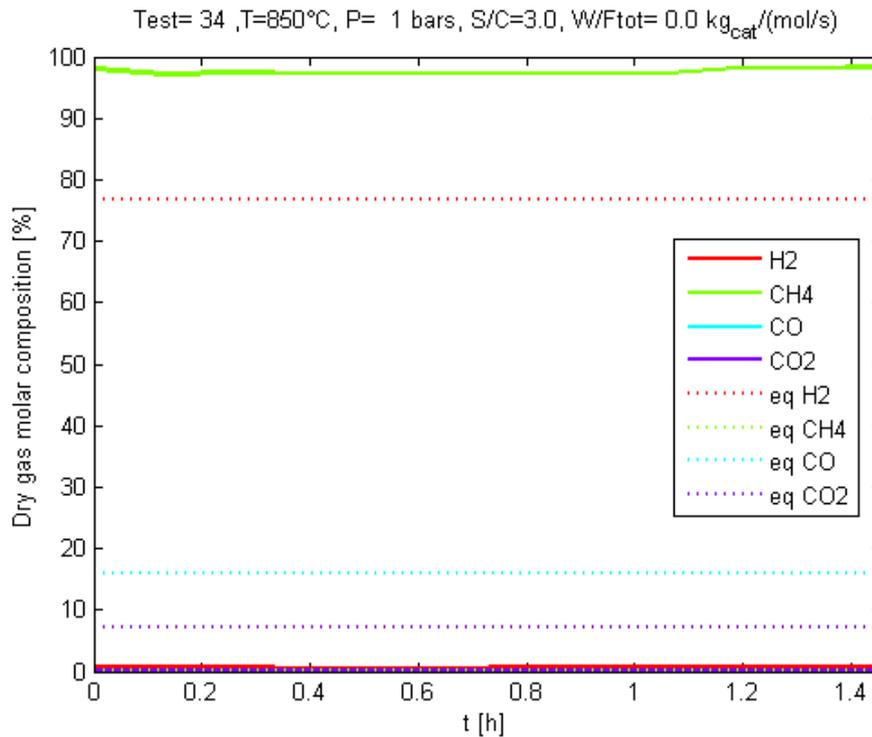
#### 4.1 Test in bianco

Per verificare sperimentalmente la necessità di utilizzare un catalizzatore nella reazione di *steam reforming*, sono stati svolti due test in bianco, ovvero alimentando la miscela reagente all'interno del reattore senza catalizzatore.

##### 4.1.1 Test in bianco a 850°C

La prima prova senza catalizzatore è stata effettuata nel reattore in quarzo, alla temperatura di 850°C, alimentando metano e vapore. Al suo interno vi erano il monolita di sostegno, della lana di roccia e uno strato di carburo di silicio, i quali sono stati utilizzati nei test successivi, oltre ovviamente alla termocoppia di controllo. Si è voluta verificare quindi l'inerzia di tali componenti alla reazione.

I reagenti sono stati alimentati con un rapporto *steam to carbon* pari a 3 per circa un'ora: il risultato è riportato in fig. 4.1.

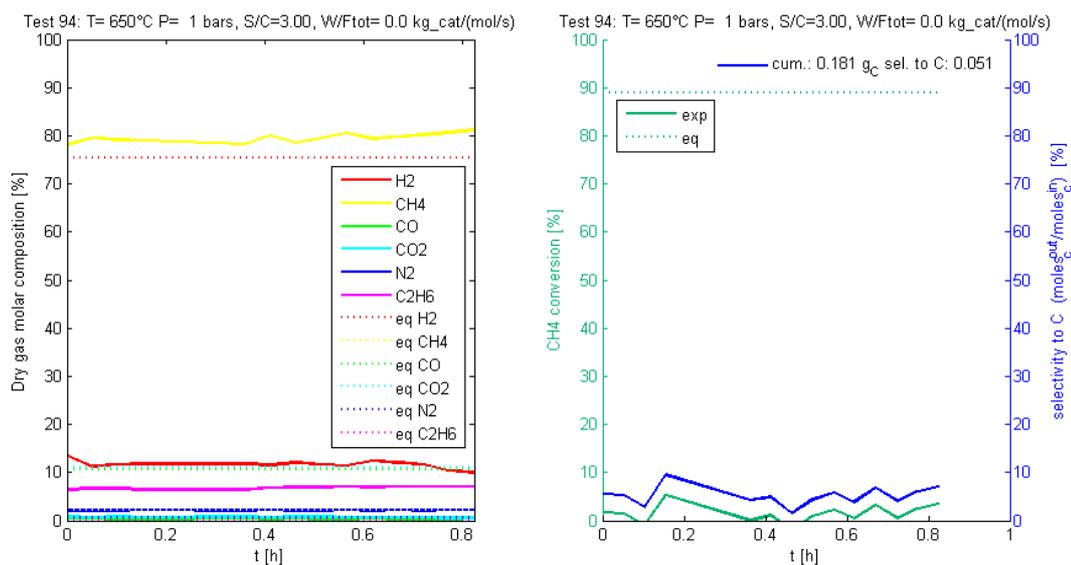


**Figura 4.1.** Andamento delle composizioni dei gas secchi senza catalizzatore, a 850°C, alimentando metano e vapore in rapporto S/C=3, in confronto con l'equilibrio (linee tratteggiate).

Come si può notare in fig. 4.1, in uscita dal condensatore si ha praticamente il 100% di metano, il che implica una conversione pressoché nulla, come d'altronde ci si aspettava: infatti, senza catalizzatore la cinetica risulta talmente lenta che non si osservano quantità apprezzabili di prodotti di *reforming*. Con l'occasione si evidenzia una caratteristica che ricorrerà in tutti i risultati a seguire: poiché il condensatore non è totale, parte del vapore arriva fino allo strumento e giustifica lo scostamento dal 100% della somma delle frazioni molari dei gas (in tal caso si nota che la frazione molare di metano misurata in uscita non arriva al 100%).

#### 4.1.2 Test in bianco a 650°C

È stato successivamente condotto un ulteriore *blank test* nel reattore in acciaio, riempito di sfere d'allumina intervallate da uno strato di lana di roccia, come prevedeva la configurazione reattoristica utilizzata nell'ultimo periodo di lavoro. Tale test è stato condotto alla temperatura di 650°C, alimentando in questo caso anche etano e idrogeno, alle composizioni riportate nel paragrafo 3.4.3. Il grafico in fig. 4.2 mostra i risultati ottenuti.



**Figura 4.2.** Andamento delle composizioni dei gas secchi senza catalizzatore, a 650°C nel reattore in acciaio, alimentando una miscela di metano, etano, idrogeno e vapore ad uno S/C=3, in confronto con l'equilibrio (a sinistra): conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

Da questo test emerge che mentre il metano ha conversione quasi nulla (come si può notare dalla curva verde a destra), l'etano dà luogo a cracking, poiché vi è una leggera produzione di idrogeno (che infatti passa dal 5% in alimentazione a oltre il 10% in uscita), accompagnata dalla formazione di carbone come evidenziato dalla curva blu a destra: la quantità di carbone formatasi (0.18 g), calcolata col bilancio sul carbonio, è da imputare quasi totalmente all'etano, in quanto il metano ha conversione prossima allo zero. La selettività a carbone risulta essere del 5%.

Questo risultato conferma ciò che emerge dalla letteratura, ovvero che sono proprio gli idrocarburi superiori i principali responsabili del *coking*.

## 4.2 Test nel reattore in quarzo

In questo paragrafo verranno elencati i test effettuati nel reattore in quarzo, durante la prima parte di campagna sperimentale. Peculiarità di tali prove sono:

- Le basse portate per unità di massa di catalizzatore, che implicano lunghi tempi di contatto tra i gas e la superficie catalitica; ciò verrà espresso con il rapporto peso di catalizzatore su portata molare totale di gas (W/F). I valori sono spesso prossimi (talvolta inferiori) a quelli utilizzati nell'impianto industriale.

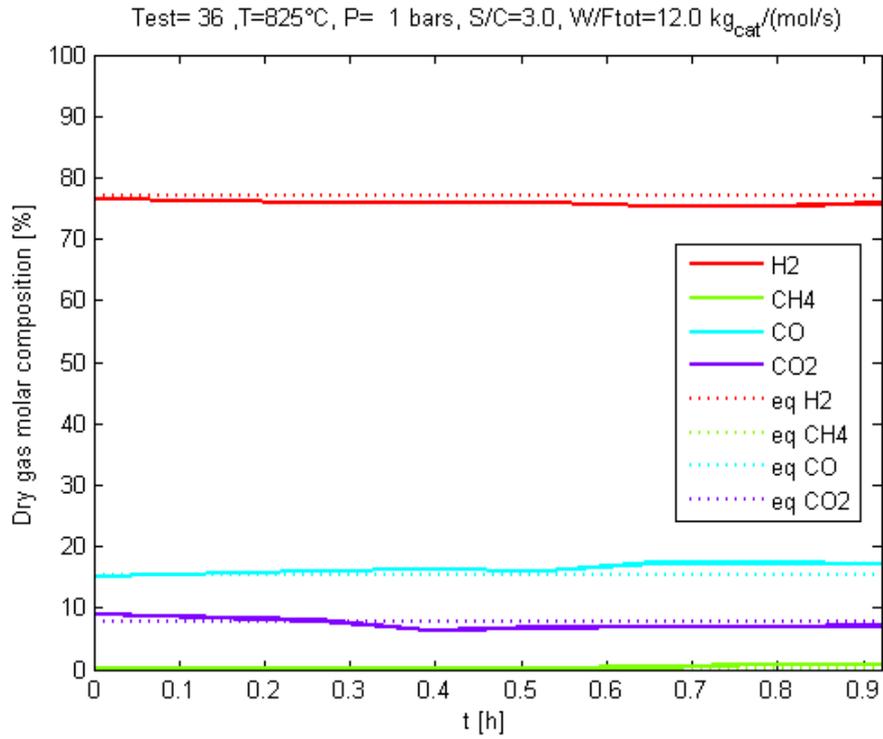
- L'utilizzo del SiC in granuli di dimensioni di 600 micron, miscelato al letto catalitico, per garantire un profilo termico il più omogeneo possibile, grazie alla sua elevata conducibilità termica.
- L'ingresso di solo metano e vapore tra i reagenti (quindi senza idrogeno ed etano).
- L'utilizzo del GC7820 come strumento di misura quantitativa, accoppiato all'HIDEN per l'analisi qualitativa.
- L'utilizzo, a monte del GC7820, di una pompa accoppiata ad una valvola micrometrica, per inviare allo strumento d'analisi una portata costante: il calcolo della portata totale, e quindi della conversione, è avvenuto come già riportato nel capitolo precedente.

#### 4.2.1 Test a $W/F=12$ fissata la temperatura, al variare del rapporto S/C

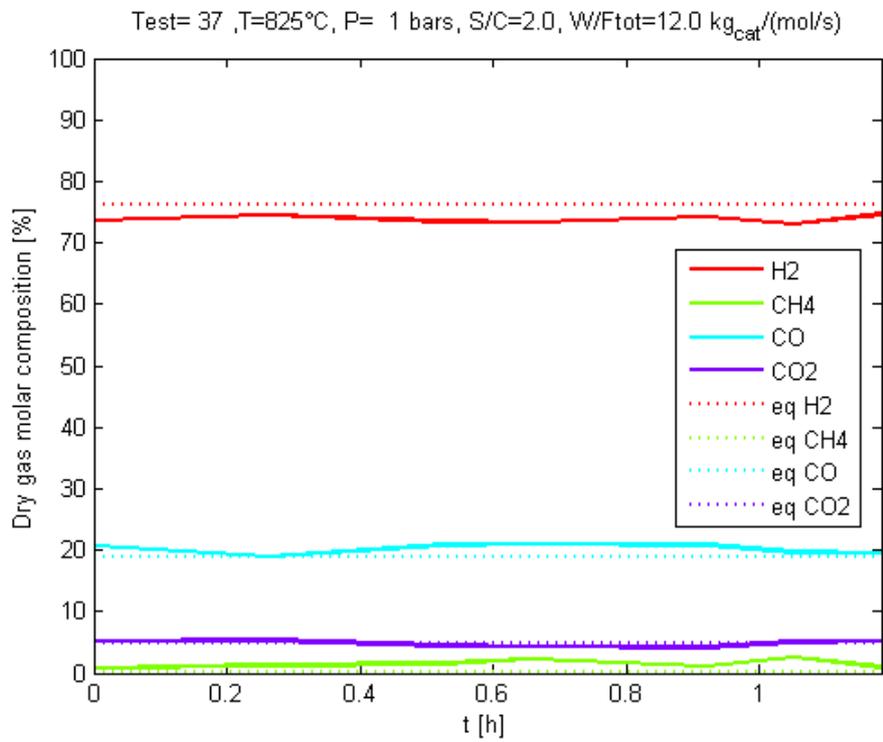
I primi test sono stati effettuati ad una temperatura di 825°C, condizione operativa molto comune nei vari impianti di *steam reforming*, compreso quello da cui sono stati tratti i dati per lo *scale down*, condotti adottando la procedura descritta nel paragrafo 3.4.2. Lo scopo di tali test è quello di osservare, al variare del rapporto steam to carbon, se la composizione dei prodotti di reazione e la conversione del metano si avvicinano all'equilibrio, e notare se esistono eventuali differenze di attività catalitica al decrescere del rapporto S/C.

Per la scelta del rapporto W/F da adottare ci si è attenuti ai dati impiantistici in possesso, dai quali è emerso un valore compreso tra 12 e 13.

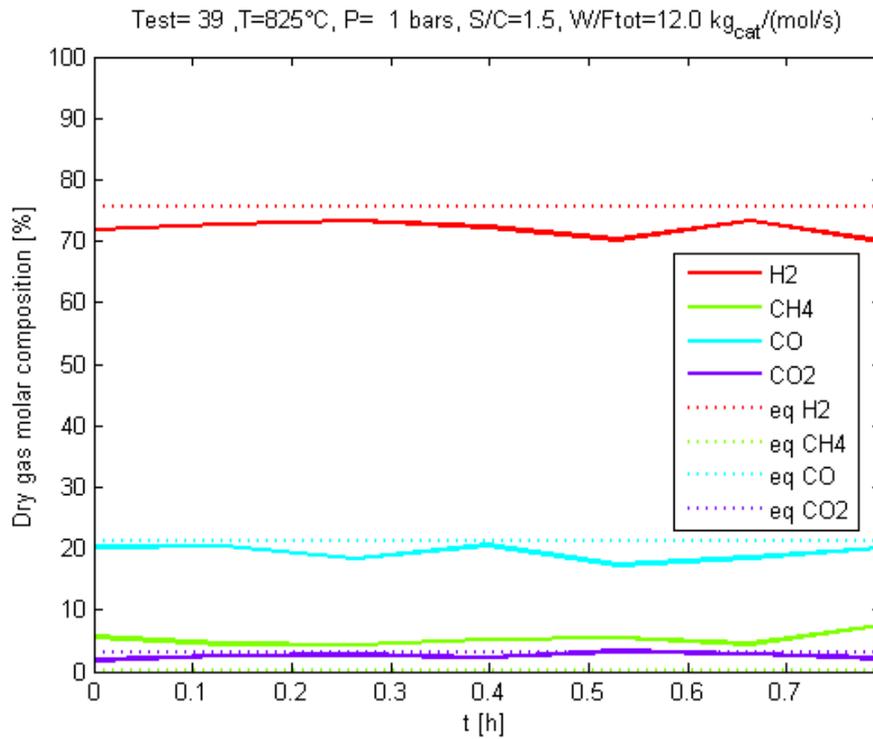
La prova che viene riportata in fig. 4.3 e seguenti, è stata condotta con S/C a decrescere da 3 a 1; per ciascun rapporto S/C la durata del test è stata di circa un'ora.



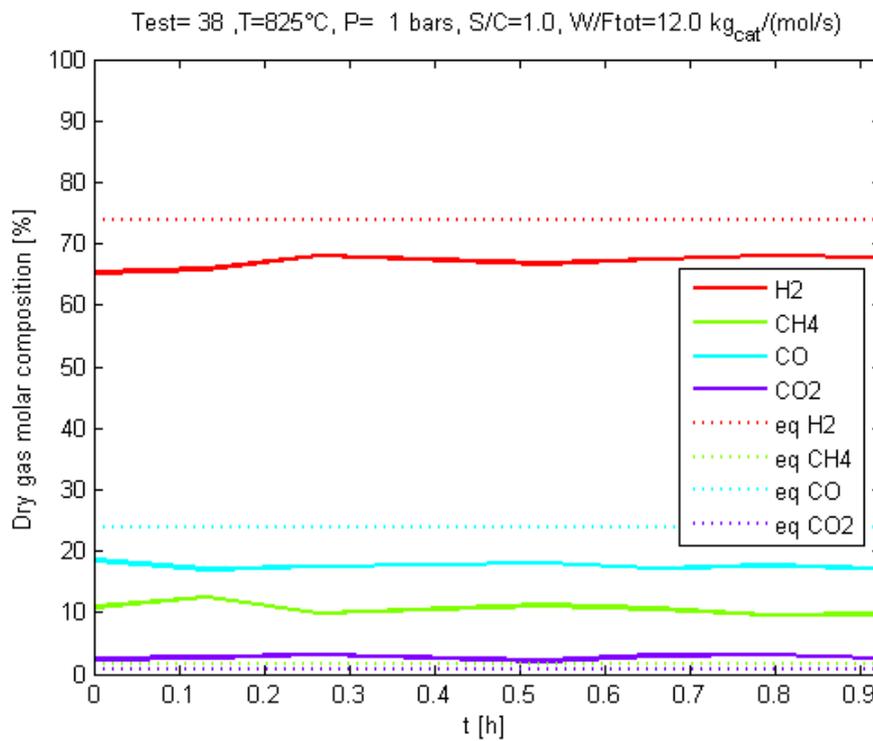
**Figura 4.3.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 825°C, W/F=12 kg/mol/s) e S/C=3 (curve continue) confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.4.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 825°C, W/F=12 kg/(mol/s) e S/C=2 (curve continue) confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



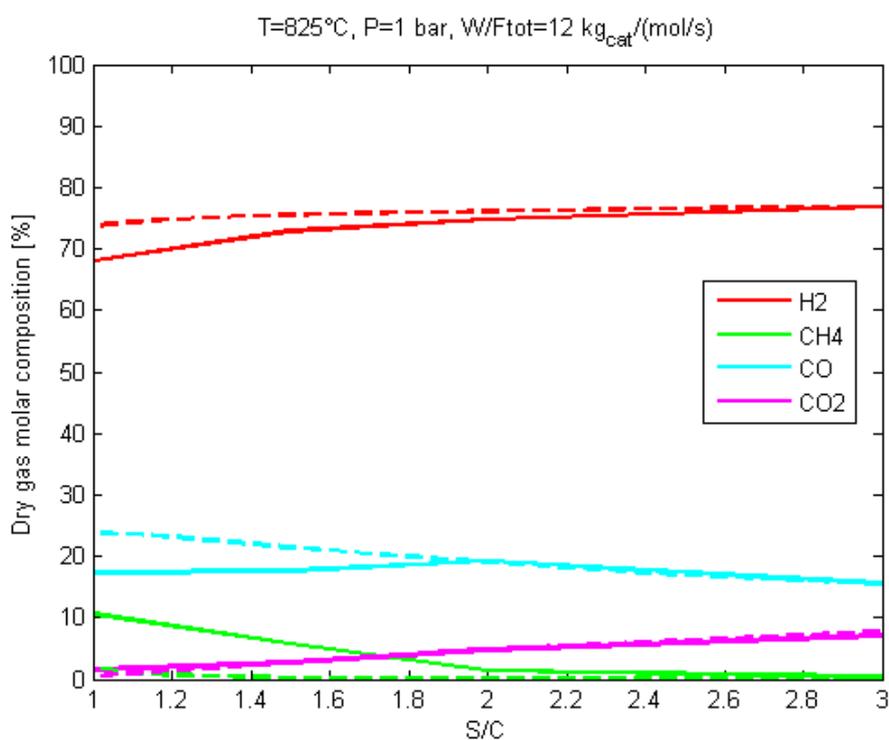
**Figura 4.5.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 825°C,  $W/F=12$  kg/(mol/s) e  $S/C=1.5$  (curve continue) confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.6.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 825°C,  $W/F=12$  kg/(mol/s) e  $S/C=1$  (curve continue) confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

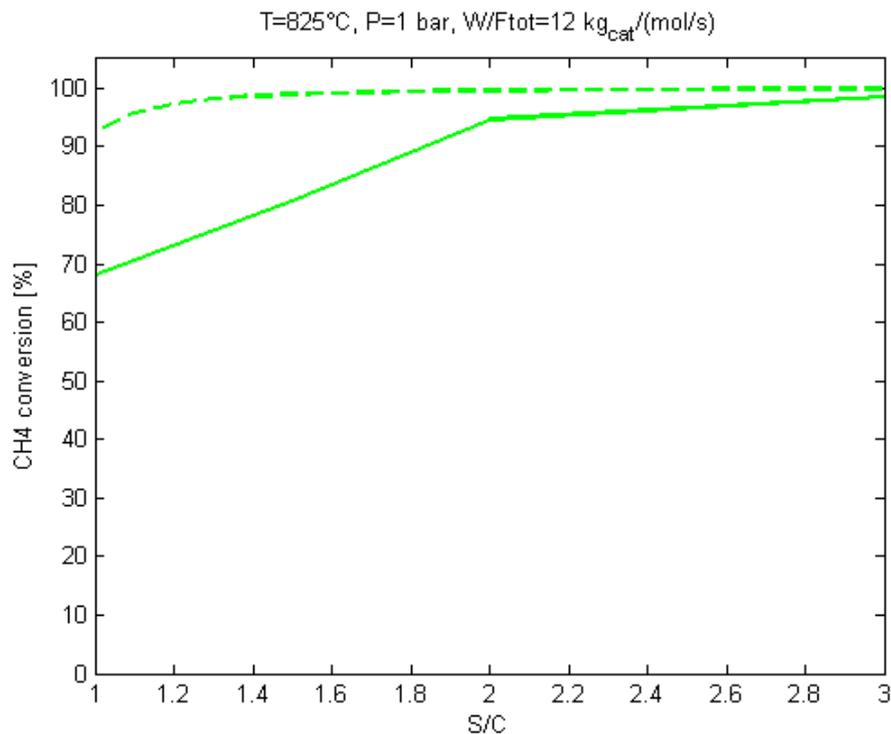
Ciò che risulta evidente da questi risultati è che, a tali condizioni operative, il catalizzatore si comporta molto bene, tant'è che i prodotti escono dal reattore a composizioni prossime a quelle di equilibrio. Tale asserzione risulta ben evidente soprattutto per rapporti S/C elevati (fig. 4.4 e 4.5), mentre a S/C=1.5 e S/C=1 le frazioni molari dei singoli gas si allontanano leggermente da quelle di equilibrio; il catalizzatore mostra tuttavia una buona attività anche a questi rapporti *steam to carbon* molto bassi, che industrialmente rappresentano delle condizioni operative piuttosto estreme.

Gli andamenti delle composizioni di ciascun gas, al variare del rapporto S/C, possono essere riassunti in fig. 4.7.



**Figura 4.7.** Profilo delle frazioni molari dei gas secchi di reazione a 825°C e  $W/F=12 \text{ kg}/(\text{mol}/\text{s})$ , al variare del rapporto S/C.

Si può immediatamente notare, confrontando le curve ottenute con quelle di equilibrio, che gli andamenti sono molto simili e che le curve sono vicine tra loro per rapporti S/C maggiori di 2, mentre tendono a discostarsi al decrescere dello S/C a causa delle minori conversioni di metano ottenute, riportate in figura 4.8.



**Figura 4.8.** Profilo della conversione di metano a 825°C e W/F=12 kg/(mol/s), al variare del rapporto S/C.

Il grafico sulla conversione del metano mostra come essa sia particolarmente elevata (prossima all'equilibrio) per S/C maggiori di 2, mentre si osserva un brusco calo al di sotto di questo valore. Va sottolineato tuttavia che la conversione resta comunque elevata anche a S/C molto bassi, *range* all'interno del quale la maggior parte dei catalizzatori commerciali fa molta fatica a lavorare in maniera efficace. Questo risultato molto incoraggiante andrà tuttavia rivisto utilizzando etano in alimentazione, ed allungando il periodo di analisi per osservare eventuali cali d'attività nel tempo.

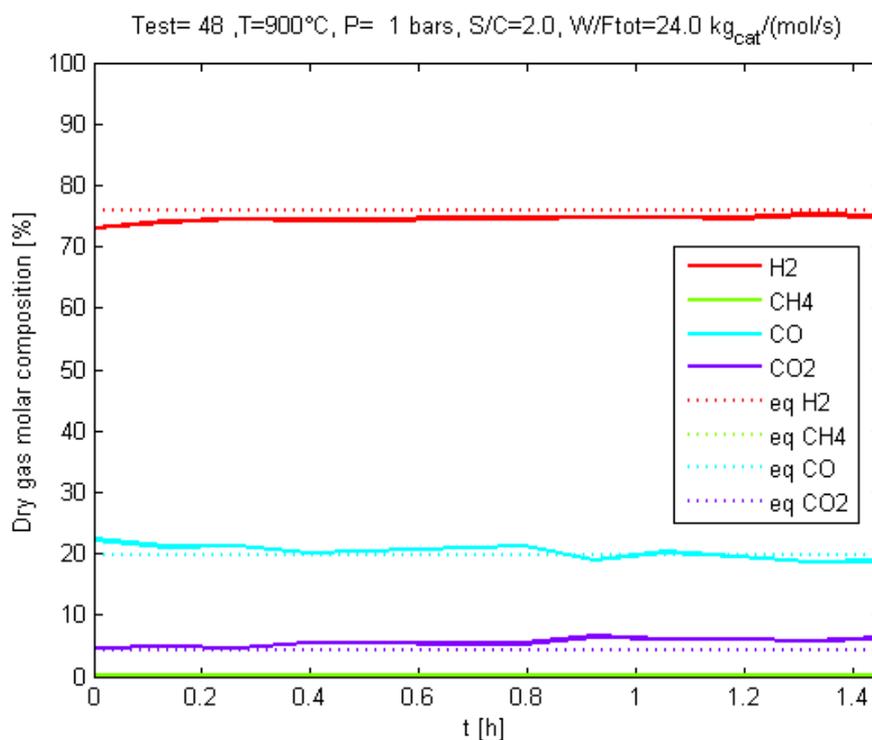
#### 4.2.2 Test a W/F=24 fissato il rapporto S/C, al variare della temperatura

È stato successivamente condotto uno studio dell'attività catalitica al variare della temperatura di reazione, mantenendo invariato il rapporto S/C. È stato scelto dapprima uno S/C=2, in quanto l'analisi condotta in precedenza aveva evidenziato un ottimo comportamento del catalizzatore per tale valore ad elevate temperature. Si è poi ripetuto lo stesso tipo di prova ma a S/C=1.5, poiché nei test precedenti si è visto un discreto calo di conversione a tale valore, già ad elevate temperature.

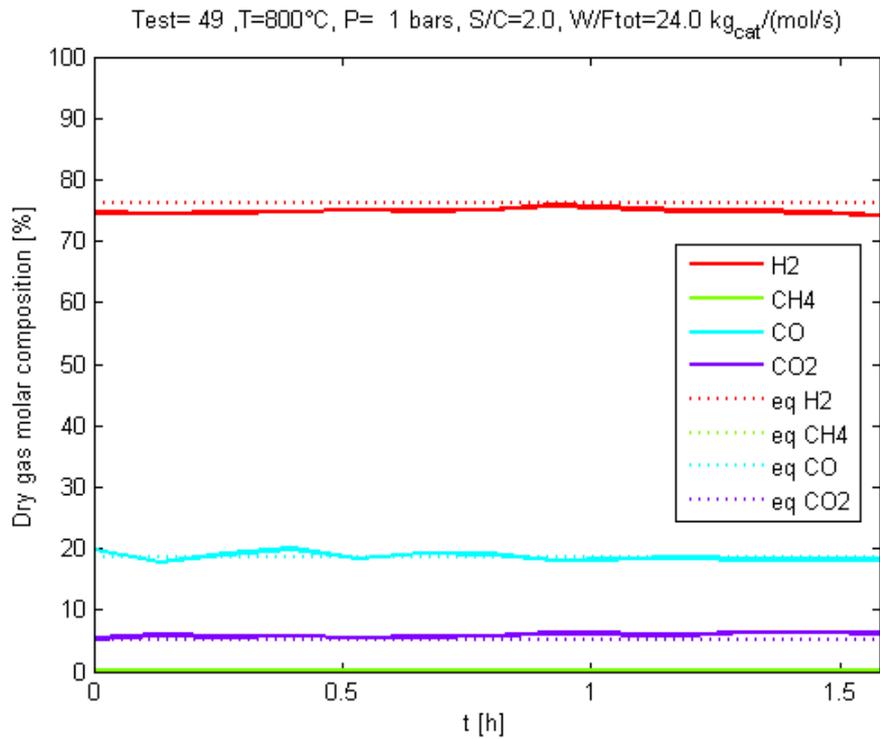
Il rapporto W/F è stato fissato a 24, in quanto industrialmente valori tipici sono compresi tra 23 e 27: rispetto al test a temperatura fissata, la portata totale per unità di massa di

catalizzatore è stata dimezzata, per agevolare il raggiungimento dell'equilibrio, specie a temperature più basse.

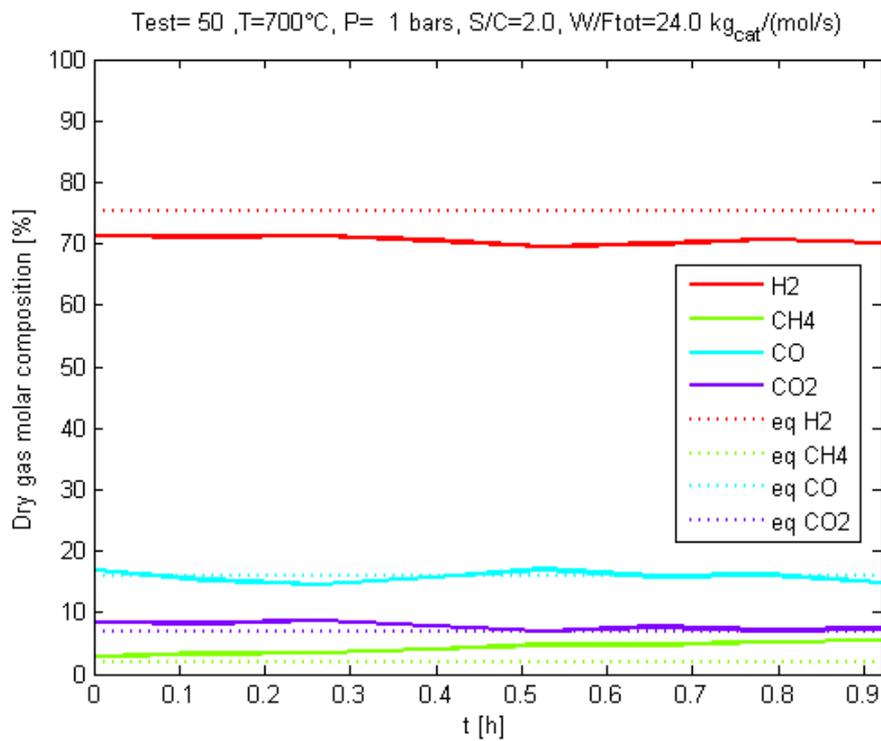
I test sono stati condotti a 4 temperature diverse, partendo da 900°C a decrescere fino a 600°C, che rappresenta una temperatura limite nei reformer: infatti, all'ingresso del reattore le elevate conversioni di metano possono far calare notevolmente la temperatura e mettere a dura prova il catalizzatore. Dalla fig. 4.9 alla 4.12 si possono notare gli andamenti delle frazioni molari dei gas secchi per la prova a  $S/C=2$ .



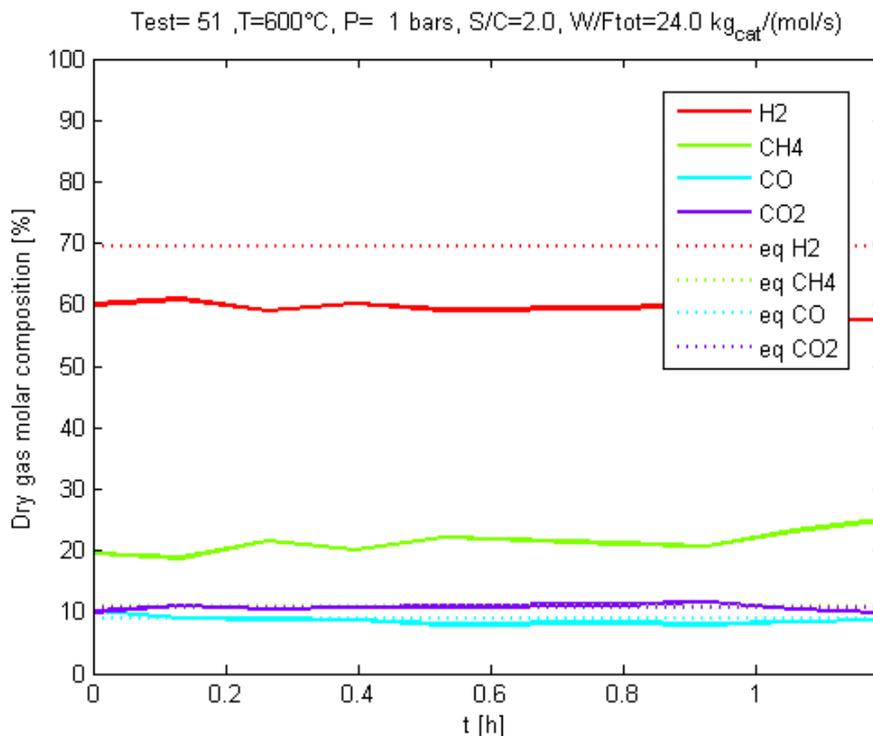
**Figura 4.9.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=2$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=900^{\circ}\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate)



**Figura 4.10.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=2$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=800^\circ\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.11.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=2$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=700^\circ\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

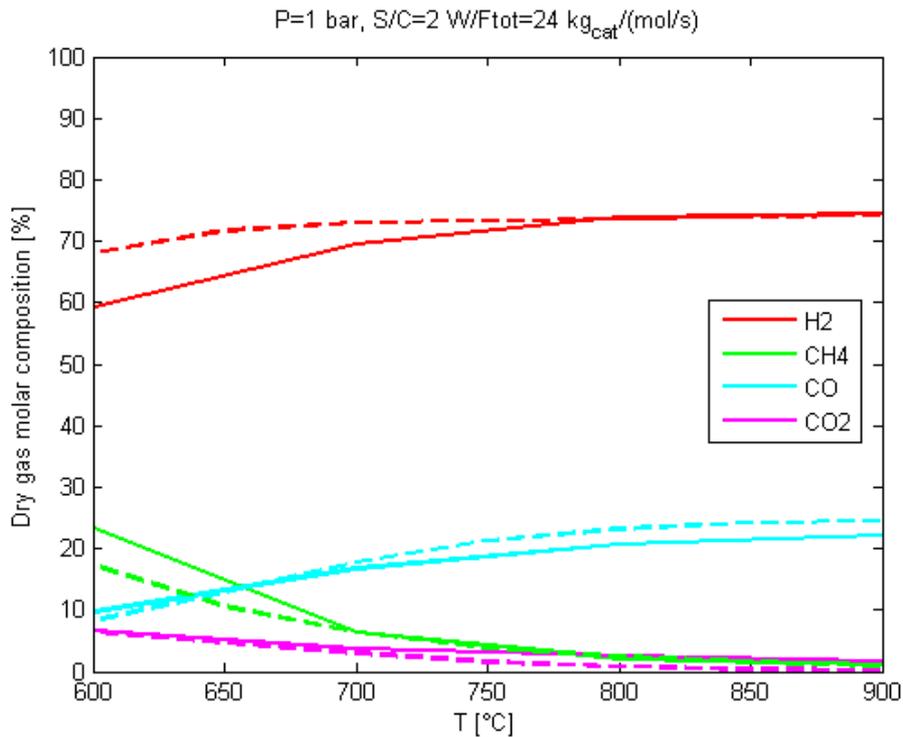


**Figura 4.12.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=2$ ,  $W/F=24 \text{ kg}/(\text{mol/s})$  e  $T=600^\circ\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

I grafici mostrano come l'attività catalitica sia ottimale fino agli  $800^\circ\text{C}$ , per poi peggiorare: le composizioni di CO e  $\text{CO}_2$  sono sempre prossime all'equilibrio, anche a temperature molto basse, mentre si nota un rapido aumento della concentrazione in uscita di metano, accompagnato da un contemporaneo calo della concentrazione di idrogeno.

Gli andamenti delle singole frazioni molari sembrano piuttosto costanti nel tempo: ciò fa pensare che il largo eccesso di vapore unito alla bassa portata fa sì che gli eventuali depositi carboniosi vengano gassificati con efficacia dal vapore, permettendo al catalizzatore di non subire rapide disattivazioni o comunque cali d'attività.

Per comprendere meglio come la temperatura incida sulla reazione, in fig. 4.13 vengono riportati gli andamenti delle frazioni molari in funzione di essa.

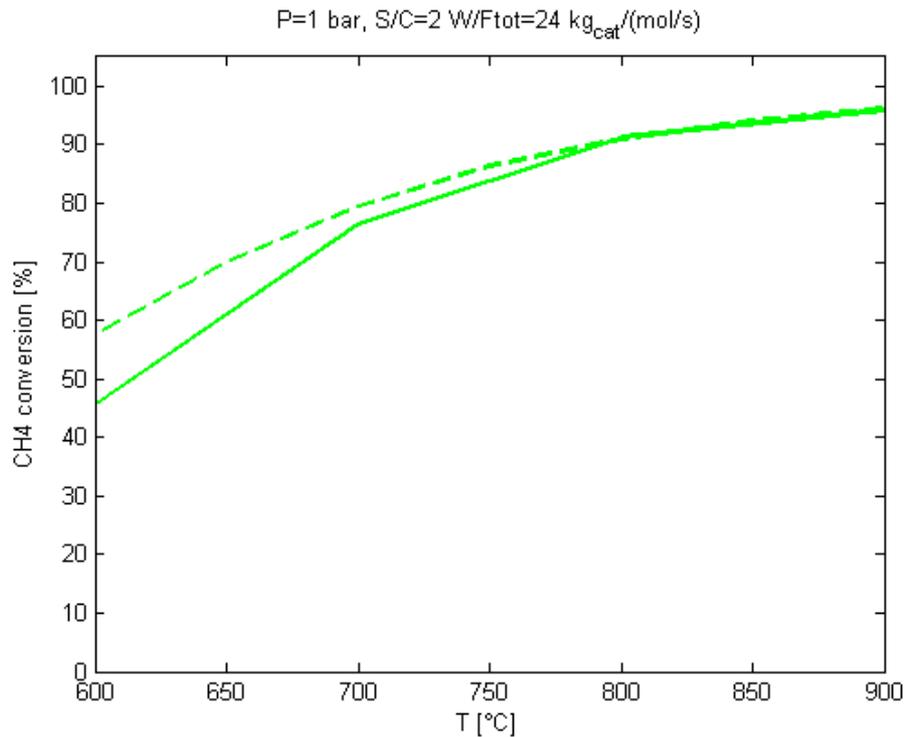


**Figura 4.13.** Profilo delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=2$ ,  $W/F=24 \text{ kg}/(\text{mol/s})$  in funzione della temperatura.

I profili mostrano come gli andamenti dei singoli gas rispettino quelli all'equilibrio, ovvero monotono crescente per idrogeno e CO (gli agenti riducenti), monotono decrescente per metano e  $\text{CO}_2$ . L'attività catalitica è vicina all'equilibrio a temperature superiori ai  $700^\circ\text{C}$ , mentre si nota un peggioramento a  $600^\circ\text{C}$ : nel complesso comunque i profili delle composizioni in uscita sono molto soddisfacenti.

Tutto ciò implica che alle normali condizioni operative di un *reformer*, ovvero temperature superiori agli  $800^\circ\text{C}$ , portate basse e rapporti  $S/C$  elevati, il catalizzatore è efficace.

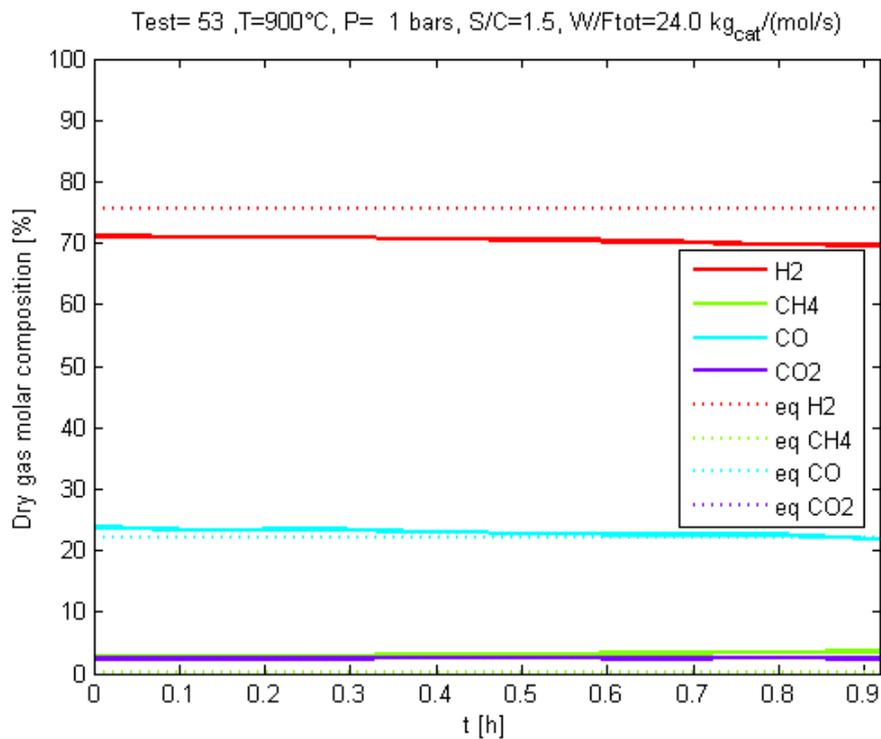
Per comprendere meglio quanto le basse temperature possano incidere sulle prestazioni di un reformer, si può osservare in fig. 4.14 come la conversione del metano abbia subito un crollo al diminuire della temperatura.



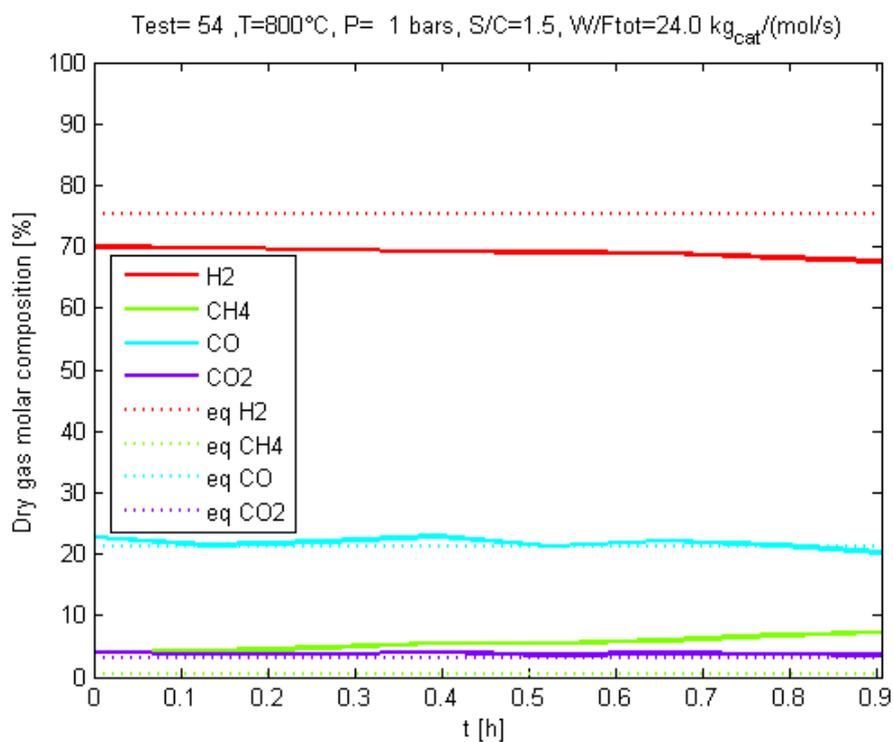
**Figura 4.14.** Profilo della conversione di metano a  $S/C=2$  e  $W/F=24$  kg/(mol/s) in funzione della temperatura.

Come si può notare in fig. 4.14, la conversione di metano con questi lunghi tempi di contatto è pari all'equilibrio a temperature superiori gli 800°C, mentre a 600°C essa scende al di sotto del 50%, allontanandosi dall'equilibrio. Tuttavia, il dato sulla conversione non è l'unica cosa che conta; infatti, è altrettanto importante sapere la selettività a carbone, ovvero quanto del metano convertito si è trasformato in prodotti di reazione e quanto invece si è decomposto a carbone. I bilanci di materia compiuti sul carbone stesso hanno messo in luce che l'unico caso in cui si ha un'importante accumulo di carbone all'interno del reattore è il test condotto a 600°C, con una selettività a carbone pari al 18% di quello alimentato. I risultati mostrati finora evidenziano come, a basse portate e largo eccesso di vapore ( $S/C=2$ ), l'attività catalitica si mantenga costante nel tempo fino ai 700°C, mentre nella prova condotta a 600°C si nota un rapido peggioramento, in quanto la frazione di metano in uscita è in costante aumento. Da questi test si può dunque concludere che il catalizzatore sembra soffrire le basse temperature, mentre al di sopra degli 800°C garantisce un'elevata efficienza, tant'è che sia le composizioni dei prodotti che la conversione di metano sono prossime all'equilibrio.

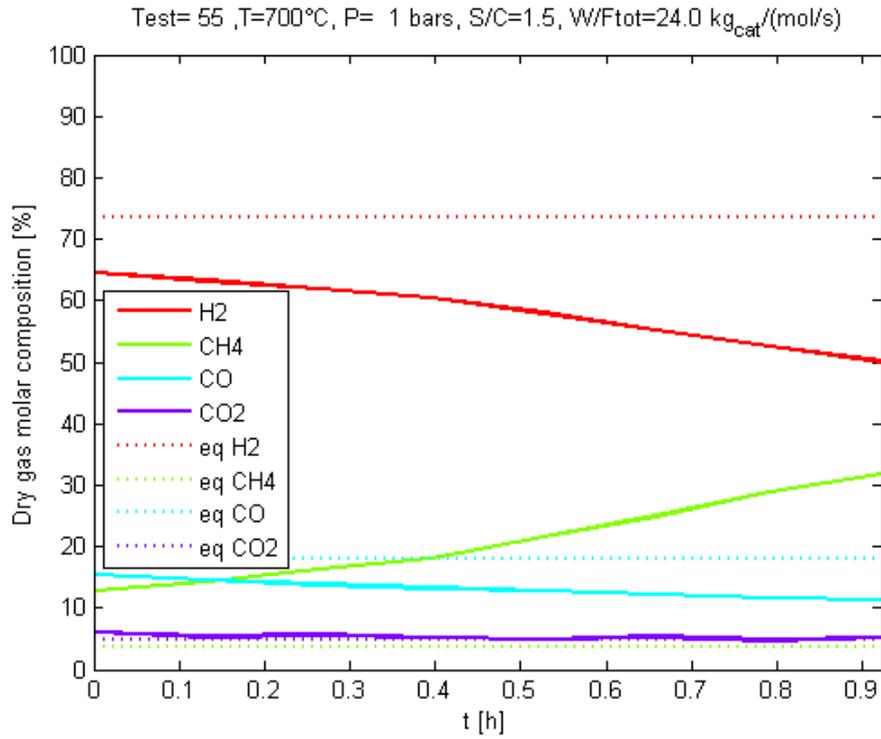
È stato anche studiato un caso analogo, ma fissando un rapporto  $S/C=1.5$ : i risultati mostrati in fig. 4.15 e seguenti evidenziano come una minore concentrazione di vapore in alimentazione non permetta una rapida gassificazione del carbone depositato sulla superficie catalitica, qualora se ne formi. Ciò ha come conseguenza una rapida deattivazione del catalizzatore, che peggiora le proprie performance in tempi brevi.



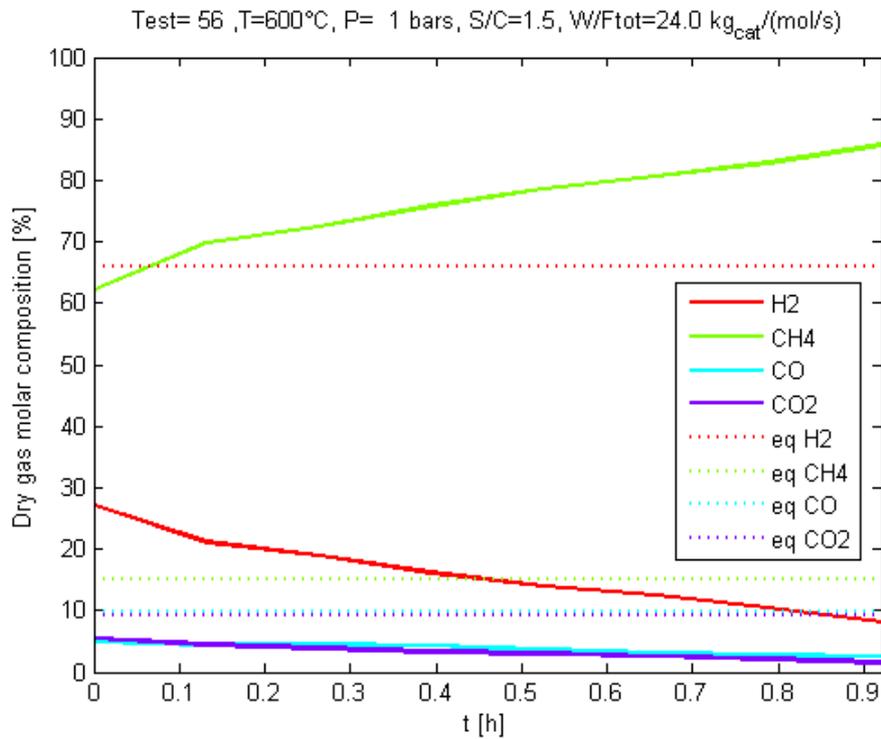
**Figura 4.15.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=1.5$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=900^{\circ}\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.16.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=1.5$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=800^{\circ}\text{C}$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.17.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=1.5$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=700^{\circ}C$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



**Figura 4.18.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $S/C=1.5$ ,  $W/F=24$  kg/(mol/s) e  $T=600^{\circ}C$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

Confrontando tali risultati con quelli della prova mostrata in precedenza, condotta a  $S/C=2$ , appaiono evidenti delle differenze sostanziali. Innanzitutto, ciò che più balza all'occhio è il rapido peggioramento dell'attività catalitica, tanto più marcato quanto più bassa è la temperatura. Già a 900 e a 800°C si nota un'apprezzabile concentrazione di metano in uscita, mentre il profilo dell'idrogeno si discosta non poco dall'equilibrio; ma la situazione cambia radicalmente nella prova a 700°C, per poi peggiorare ulteriormente a 600°C, dove i profili delle frazioni molari dei vari gas sono lontanissimi dall'equilibrio, e vi si allontanano sempre più al passare del tempo.

Questa prova dimostra come il catalizzatore testato, per lavorare efficacemente a temperature inferiori gli 800°C, necessita di un largo eccesso di vapore: difatti, operando ad uno  $S/C=1.5$ , non è stata sufficiente nemmeno una bassa portata a permettere la gassificazione del carbone superficiale da parte del vapore.

### 4.3 Test nel reattore in acciaio

I test successivi sono stati condotti nel reattore in acciaio di cui si è discusso nel capitolo precedente. Peculiarità di tali prove sono:

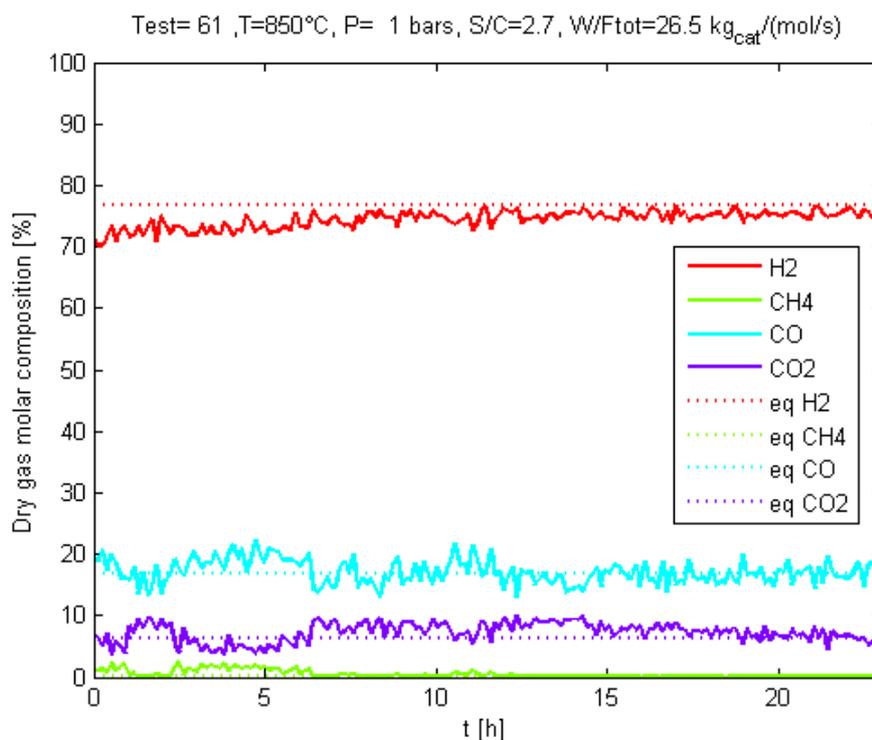
- L'abbandono del carburo di silicio, che tendeva a impaccare il catalizzatore rendendone l'estrazione difficoltosa, e del monolita di sostegno, più complicato da inserire nel nuovo reattore a causa delle sue dimensioni.
- L'introduzione di un riempimento costituito da sfere d'allumina del diametro di 3 mm sopra e sotto il letto catalitico: esse fungono da sostegno nella parte inferiore, mentre favoriscono il mixing dei gas nella zona sovrastante il letto catalitico.
- L'introduzione di un tracciante ( $N_2$ ) per il calcolo della portata volumetrica in uscita, e quindi della conversione di metano.
- L'introduzione di una procedura standard stabilita in accordo con JM per indagare il comportamento del catalizzatore a basse temperature (650°C).
- L'ossidazione a  $CO_2$  del carbone depositato per alcuni test.
- L'introduzione dell'etano negli ultimi test.

#### 4.3.1 Primi test a 650°C con rapporti W/F elevati

Dopo aver osservato che alle temperature a cui operano solitamente i *reformer* (>800°C) il catalizzatore 57-4Q presenta un ottimo comportamento, si è voluto testare l'attività catalitica in condizioni di bassa temperatura. È stato richiesto infatti di valutarne l'efficienza a 650°C, temperatura alla quale si trovano solitamente i gas all'ingresso del reattore; è in questa zona che si hanno generalmente i maggiori problemi. Si è testato dunque come si comporta il catalizzatore in queste condizioni "critiche".

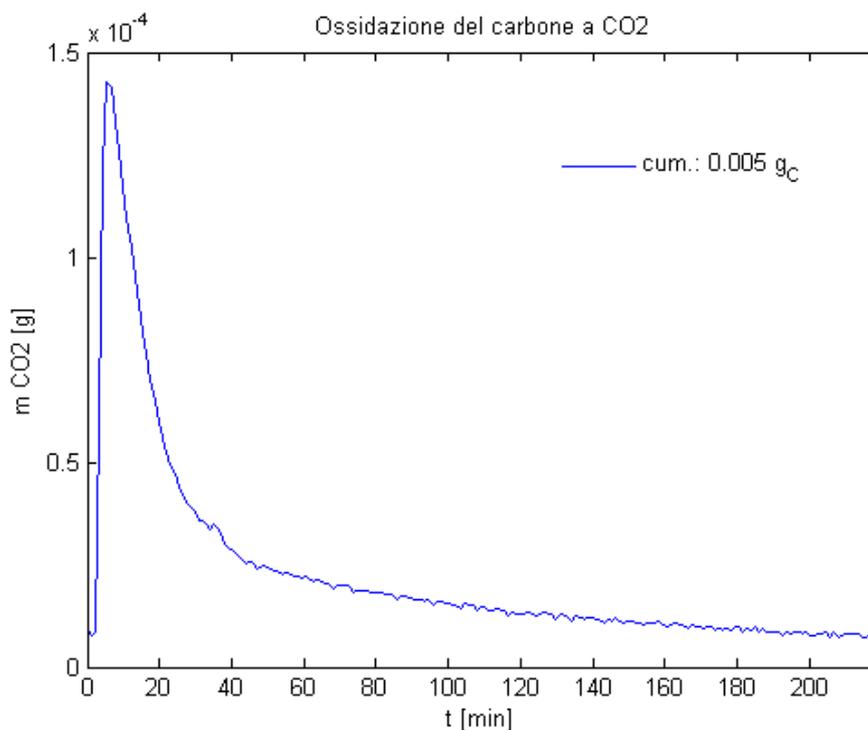
La nuova procedura suddivide ciascuna prova in due parti: nella prima, definita "test di invecchiamento", si conduce la reazione di *steam reforming* (previa riduzione del catalizzatore per 2 ore) a 850°C per circa 24 ore, ad elevati rapporti S/C, in modo tale da simulare successivamente l'utilizzo di un catalizzatore usato e non fresco; la seconda parte è quella in cui si effettua la reazione a 650°C.

Per prima cosa è stato effettuato un test di invecchiamento a cui è seguita l'ossidazione del campione, per quantificare il carbone qualora se ne formasse a tali condizioni. Il monitoraggio della fase d'invecchiamento è riportato in fig. 4.19, dove si può notare che i profili di composizione di ciascun gas sono praticamente all'equilibrio.



**Figura 4.19.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 850°C, W/F=26.5 kg/(mol/s) e rapporto S/C=2.7 (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

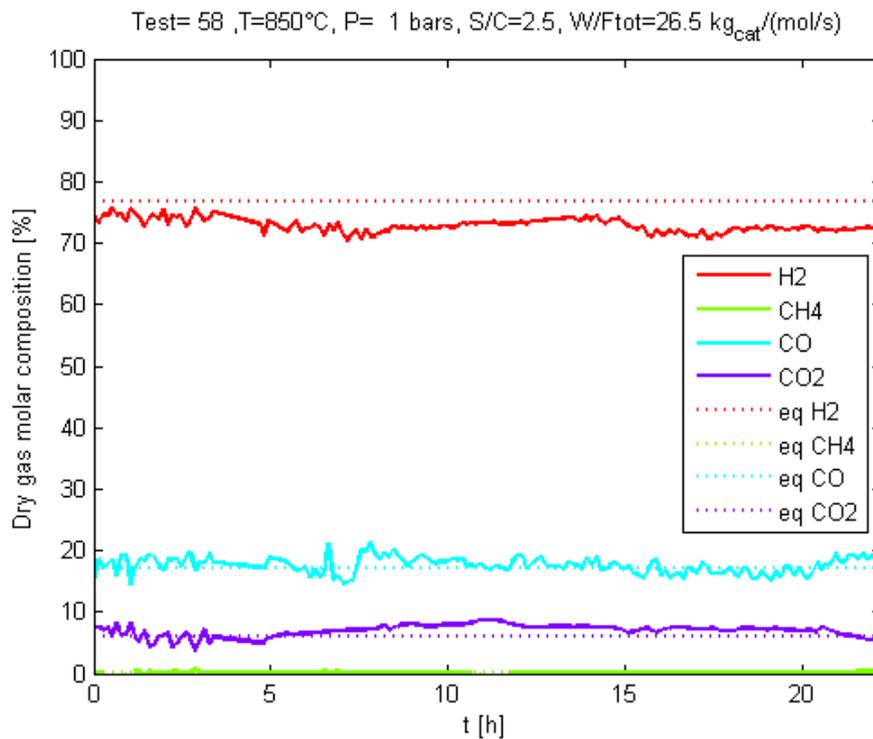
È importante sottolineare che la frazione molare dell'idrogeno in uscita aumenta durante la prova, mentre quella di metano diminuisce, contrariamente a quanto ci si attendeva. Ciò potrebbe suggerire che il tempo di riduzione del catalizzatore non è stato sufficiente a ridurlo completamente. Ad ogni modo, l'andamento della reazione si avvicina parecchio all'equilibrio. A conferma di ciò, l'ossidazione compiuta sul campione al termine delle 24 ore di test ha portato alla misura di una quantità irrisoria di carbone, pari a 5 mg, a fronte dei 32.4 g che sono stati alimentati: la selettività a carbone risulta dunque essere dello 0.015%, a fronte di una conversione di metano superiore al 99%. L'andamento della quantità di CO<sub>2</sub> uscente dal reattore durante l'ossidazione e il calcolo della cumulata sono mostrati in fig. 4.20. L'ossidazione del carbone a CO<sub>2</sub> è stata compiuta ad una temperatura di 500°C con una concentrazione in ingresso del 5% di O<sub>2</sub>.



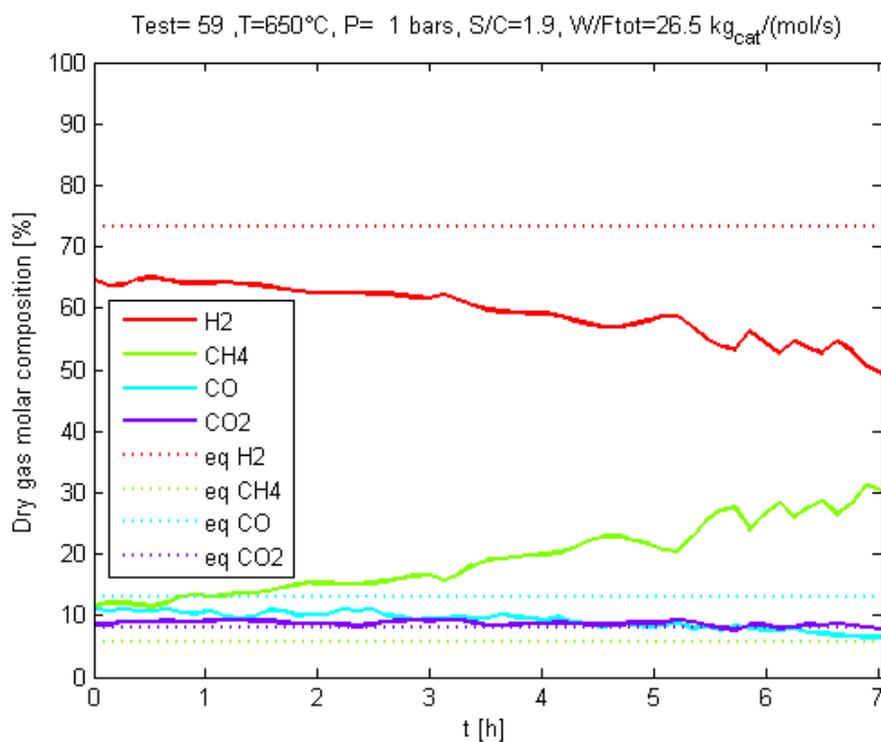
**Figura 4.20.** Andamento della quantità istantanea di carbone uscente dal reattore sottoforma di CO<sub>2</sub> durante l'ossidazione. Sul grafico è riportata anche la quantità accumulata in tutto il periodo di osservazione.

Si è poi passati a condurre i primi test a 650°C, ciascuno dei quali è stato preceduto da 24 ore di invecchiamento: si è deciso di indagare come primo aspetto se, con rapporto W/F elevato (26.5 kg/mol/s), i profili di composizione dei prodotti restassero stabili nel tempo o meno. Si sono adoperati rapporti S/C compresi tra 2 e 1.5.

In fig. 4.21 viene riportato il test d'invecchiamento a cui è seguita la prova a 650°C con rapporto S/C=1.9 (fig. 4.22).



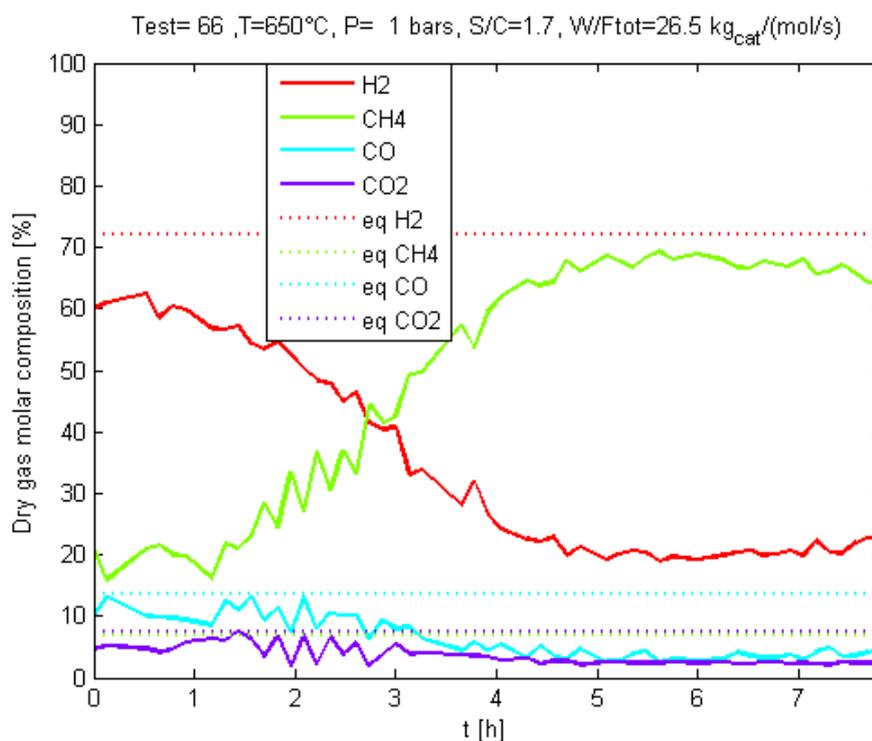
**Figura 4.21.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 850°C, W/F=26.5 kg/(mol/s) e rapporto S/C=2.5 (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).



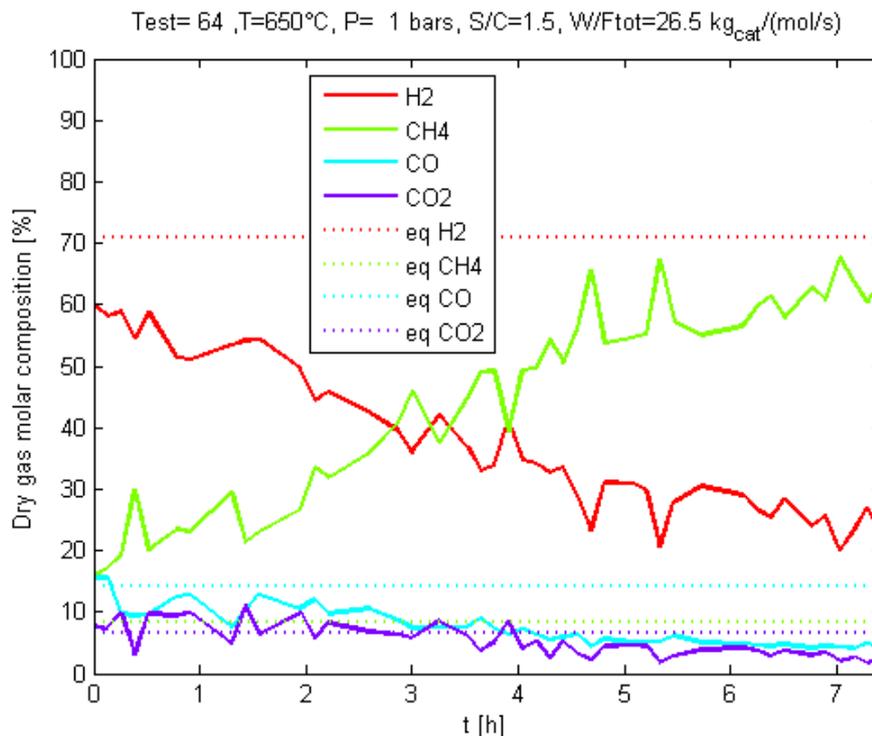
**Figura 4.22.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C, W/F=26.5 kg/(mol/s) e rapporto S/C=1.9 (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

Mentre per il test d'invecchiamento si possono trarre le stesse conclusioni di prima, la prova condotta a  $650^{\circ}\text{C}$  e  $S/C=1.9$  offre interessanti spunti: innanzitutto, si nota subito che i profili di composizione di metano, idrogeno e monossido di carbonio si allontanano progressivamente dai rispettivi valori di equilibrio, a significare che il catalizzatore, in tali condizioni, si degrada dopo sole poche ore di test. Inoltre, è interessante osservare che la  $\text{CO}_2$  sembra mantenersi piuttosto stabile e prossima all'equilibrio: a temperature basse, infatti, la reazione di *water gas-shift* ha un impatto importante sulla reazione globale. Ma viene spontaneo pensare che la concentrazione di  $\text{CO}_2$  resti elevata soprattutto perché si forma una non trascurabile quantità di carbone, che in parte viene gassificato. Tale ipotesi spiegherebbe sia il netto peggioramento dell'attività catalitica, sia la rumorosità più accentuata delle ultime misure, dovuta probabilmente proprio ai depositi carboniosi.

La rumorosità dei segnali di misura si ritrova, in maniera molto più acuita, nelle prove successive condotte a rapporti *steam to carbon* inferiori, riportate in fig. 4.23 e 4.24.



**Figura 4.23.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F=26.5 \text{ kg}/(\text{mol/s})$  e rapporto  $S/C=1.7$  (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

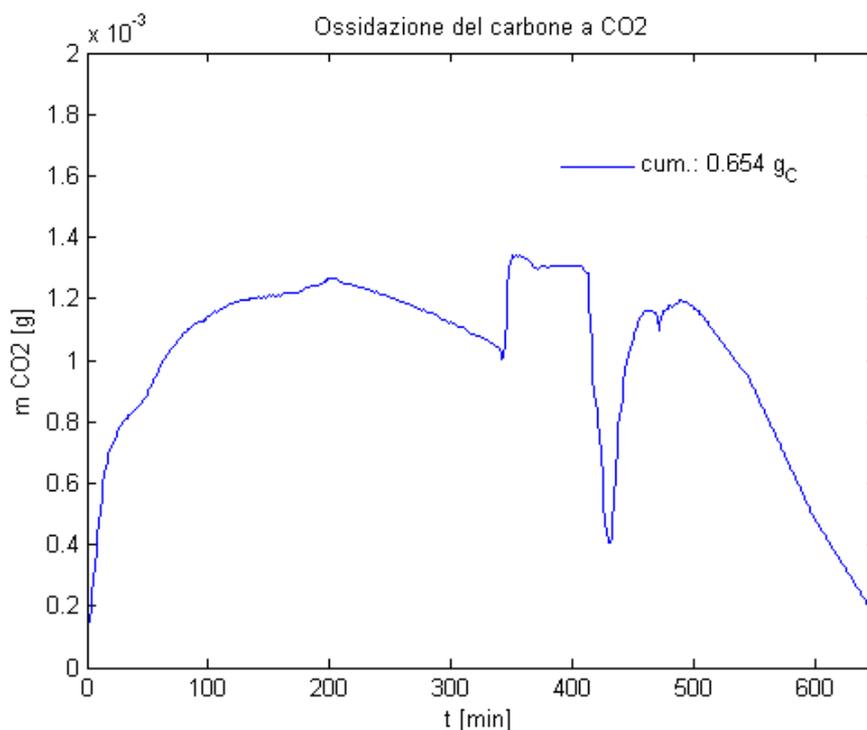


**Figura 4.24.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C, W/F=26.5 kg/(mol/s) e rapporto S/C=1.5 (curve continue), confrontate con l'equilibrio (linee tratteggiate).

Nelle ultime due prove riportate, si nota come i profili si allontanano sempre più dall'equilibrio al diminuire del rapporto S/C. La forte rumorosità delle misure è stata imputata inizialmente alla valvola di campionamento del GC7820. Tali rumori si sono ritrovati anche nelle prove svolte con l'ausilio del microGC e, come si vedrà, nelle misure di pressione. Si pensa dunque che siano da attribuire alla notevole quantità di carbone depositato dal metano sulla superficie catalitica durante la reazione. Ulteriori ipotesi verranno formulate successivamente.

Le conclusioni che si possono trarre fin qui, da quanto esposto, sono che se la temperatura di reazione è elevata i depositi di *coke* sono trascurabili e il catalizzatore resta attivo in maniera costante ed efficace; se invece la temperatura è più bassa (650°C), e la concentrazione di vapore non è sufficiente a rimuovere tutto il carbone formatosi (rapporto S/C<2), le prestazioni si degradano molto velocemente.

Per avere conferma del fatto che a tali condizioni operative il *cracking* del metano produca una notevole quantità di *coke*, è stata effettuata un'ossidazione del campione al termine della prova condotta a S/C=1.5, dalla quale è stato possibile calcolare una quantità di carbone depositato pari a 0.654 g, come mostrato in fig. 4.25, ovvero il 4.4% del carbonio alimentato con il metano (14.834 g).



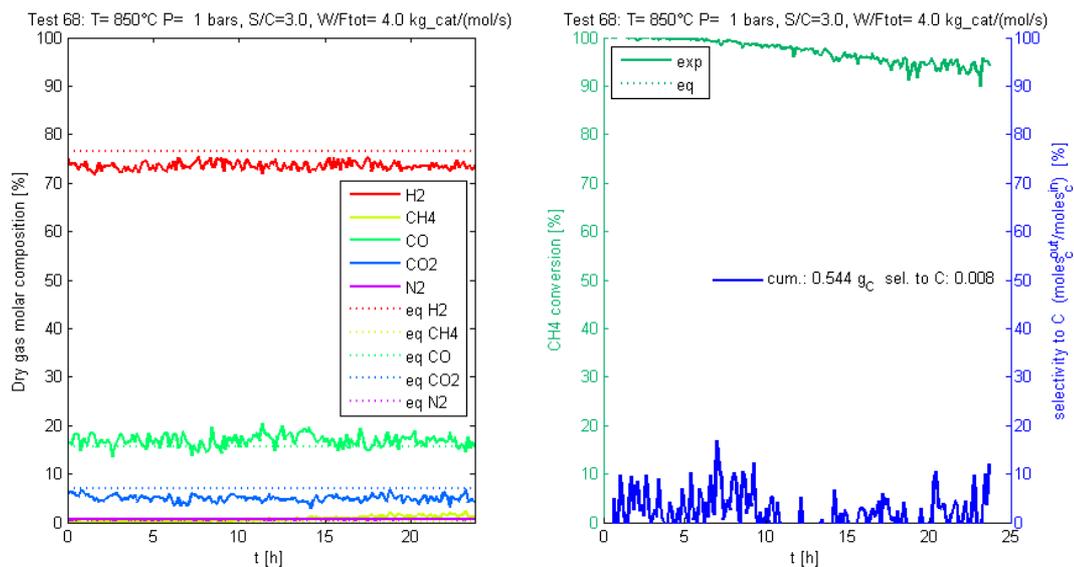
**Figura 4.25.** Andamento della quantità istantanea di carbone uscente dal reattore sottoforma di CO<sub>2</sub> durante l'ossidazione. Sul grafico è riportata anche la quantità accumulata durante tutto il periodo di ossidazione.

### 4.2.3 Test a 650°C con rapporti W/F inferiori

Dopo aver valutato la scarsa resistenza ai depositi carboniosi a bassi rapporti S/C, si è voluto procedere effettuando dei test con valori di portate maggiori per unità di massa catalitica, partendo da rapporti S/C elevati. Questo sia per studiare l'effetto della portata sul catalizzatore in esame, sia per indagare un *range* di condizioni operative che portassero il catalizzatore a lavorare lontano dall'equilibrio, mantenendo però dei profili di concentrazione (e di conversione del metano) costanti nel tempo.

L'obiettivo era quindi quello di trovare innanzitutto un valore del rapporto W/F che fornisse risultati lontani dall'equilibrio già ad elevati rapporti S/C, mantenendo però dei profili piatti, ossia senza inficiare le prestazioni del catalizzatore nel tempo. In secondo luogo, si voleva osservare per quale valore del rapporto *steam to carbon* l'attività catalitica avrebbe subito un brusco crollo. Per queste prove è stato posto, dopo il condensatore, del gel di silice per trattenere l'eventuale acqua trascinata dai gas, date le portate e i rapporti S/C elevati.

Si è partiti con il verificare se l'aumento di portata avrebbe prodotto degli effetti già sul test di invecchiamento: quello riportato in fig. 4.26 è stato condotto con un rapporto W/F=4 kg/(mol/s).

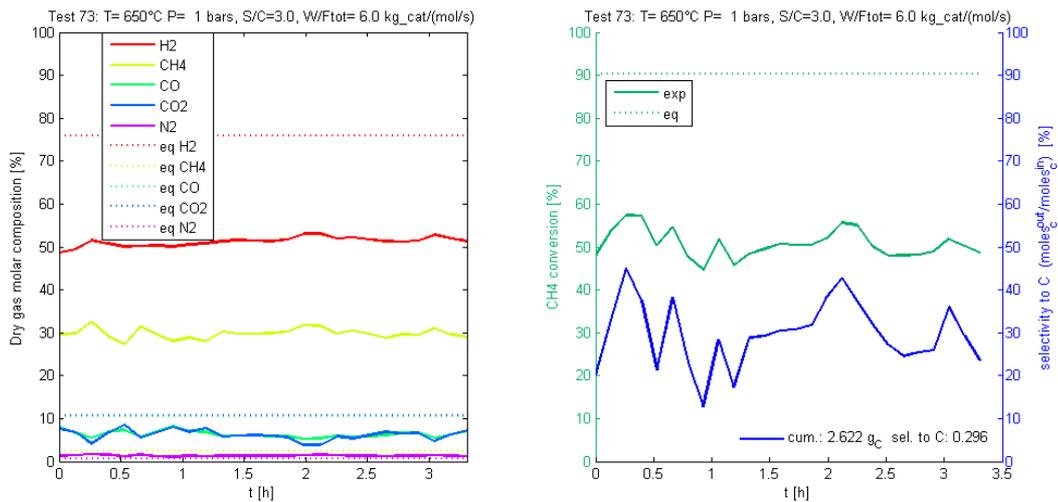


**Figura 4.26.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 850°C,  $W/F=4$  kg/(mol/s) e rapporto  $S/C=3$  in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

Dai grafici mostrati in figura si evince che l'aumento di portata per unità di massa catalitica non abbia prodotto particolari cambiamenti rispetto ai test di invecchiamento condotti con portate inferiori. Infatti, le frazioni molari dei gas sono prossime all'equilibrio e si mantengono pressoché costanti durante le 24 ore; il grafico di destra evidenzia come la conversione del metano parta dal 100% per poi calare leggermente ed assestarsi su valori superiori al 90%. La selettività a carbone, infine, è molto bassa: come si può leggere nel grafico di destra, essa è pari allo 0.8%, dato lecito da aspettarsi per la temperatura elevata e il largo eccesso di vapore.

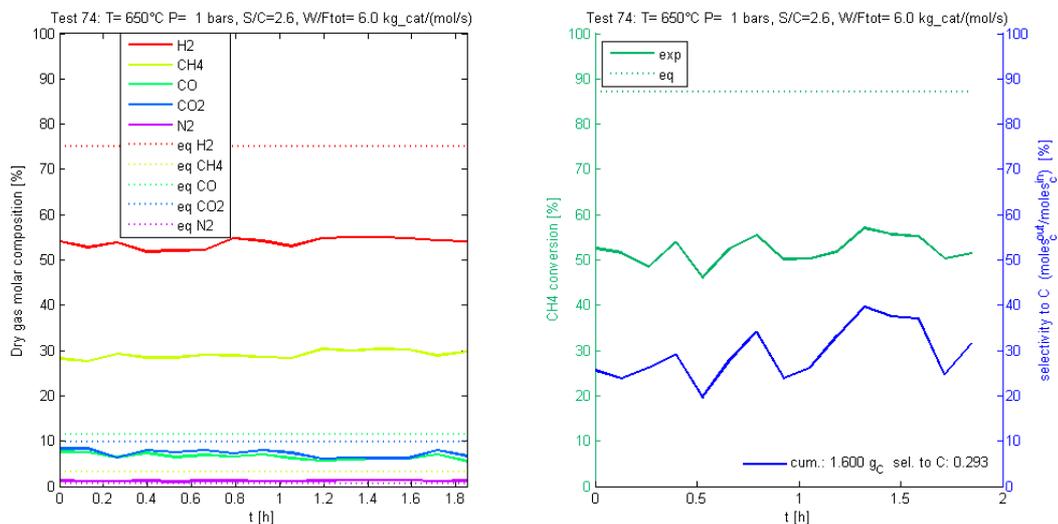
Si è passati poi ad effettuare i test a 650°C, mantenendo bassi rapporti  $W/F$  ed elevati rapporti  $S/C$ . Per tali prove si è aggiunto all'apparato sperimentale un manometro con range 0-2.5 bar relativi a monte del reattore per la misura delle perdite di carico, che sono un'indicazione indiretta sulla formazione o meno di carbone.

Si è partiti fissando un rapporto  $W/F=6$  kg/(mol/s) (di tentativo), a  $S/C=3$  (fig.4.27): l'obiettivo era trovare delle condizioni operative in cui i profili di composizioni risultassero essere molto lontani dall'equilibrio, ma costanti nel tempo.



**Figura 4.27.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C,  $W/F=6$  kg/(mol/s) e rapporto  $S/C=3$  in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

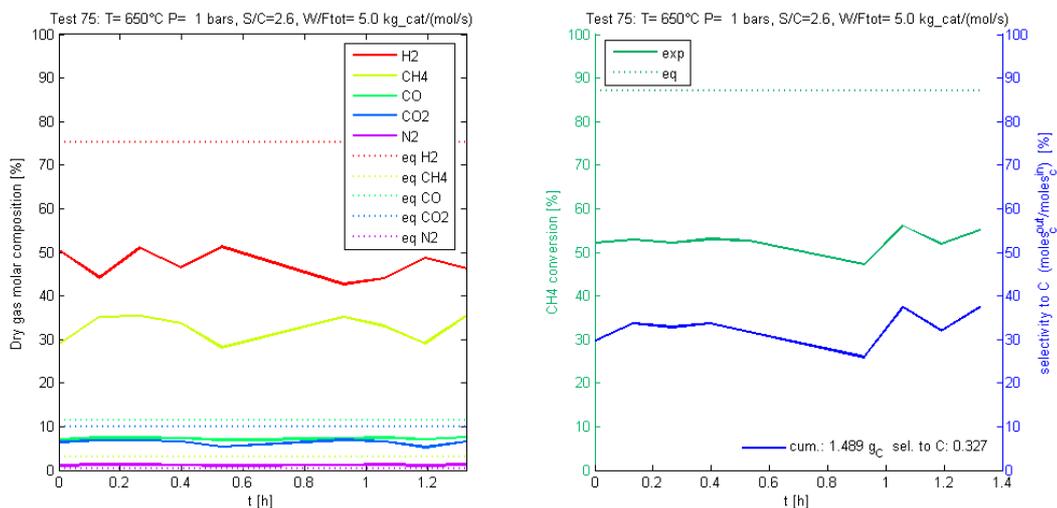
I grafici evidenziano, a tali condizioni operative, una conversione di metano di circa il 50%, con una selettività a carbone però molto elevata, che dai calcoli risulta essere del 30%. Volendo spingersi verso conversioni più basse, si è mantenuta costante la portata, diminuendo però il rapporto  $S/C$  a 2.6 (fig. 4.28).



**Figura 4.28.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C,  $W/F=6$  kg/(mol/s) e rapporto  $S/C=2.6$  in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

I risultati dimostrano come non vi siano state grandi differenze rispetto al medesimo test condotto a  $S/C=3$ : i profili delle frazioni molari dei componenti in uscita si aggirano attorno agli stessi valori, come pure la conversione di metano.

Si è deciso dunque di proseguire, sempre con lo stesso catalizzatore, abbassando però stavolta il rapporto W/F, portandolo a 5 kg/(mol/s). I risultati, riportati in fig. 4.29, mostrano come, anche aumentando la portata per unità di massa di catalizzatore, sia i profili di composizione che la conversione di metano si assestano attorno ai valori emersi nelle due prove precedenti.

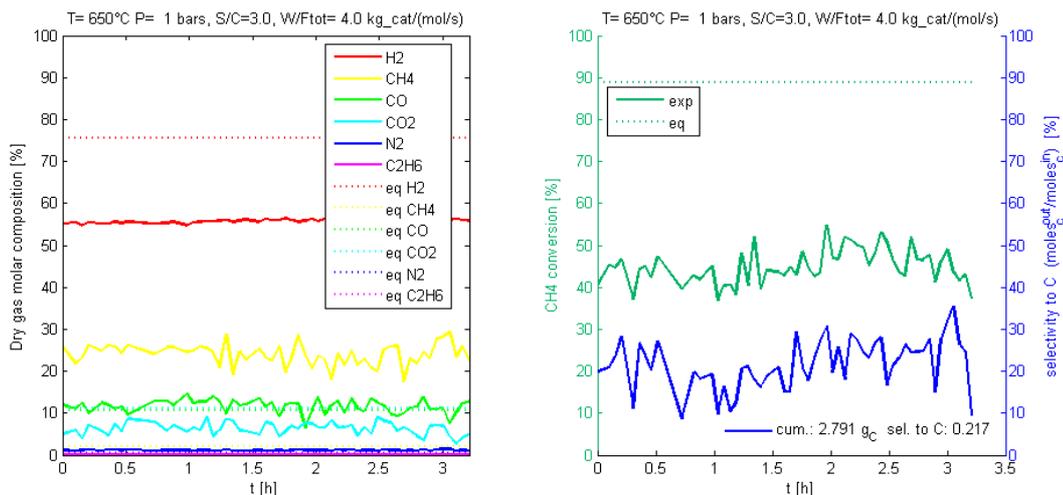


**Figura 4.29.** Andamento della composizione dei gas secchi di reazione a 650°C, W/F=5 kg/(mol/s) e rapporto S/C=2.6 in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

In seguito a tali prove la pressione ha raggiunto il fondo scala del manometro (2.5 bar), suggerendo quindi di non proseguire oltre. I bilanci effettuati in seguito sul carbonio, evidenziati nei grafici dalle curve blu, hanno dimostrato infatti che la selettività del metano a dare *coke* è stata molto elevata (circa 30%).

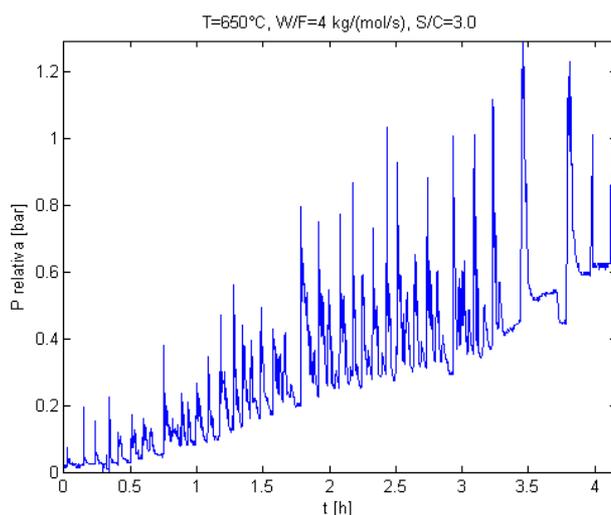
I test presentati poc'anzi non sono andati quindi come si pensava. È stata allora allestita una prova con rapporto W/F=4 kg/(mol/s), nella speranza di osservare il catalizzatore lavorare lontano dall'equilibrio senza gli ingenti depositi di carbone rilevati nelle prove precedenti.

Per tale prova si è sostituito il manometro con un trasduttore di pressione, il quale ha permesso la registrazione via *software* delle misure effettuate; inoltre, è stato introdotto l'etano nella miscela reagente, con una composizione del 10% nei gas secchi di alimentazione. In fig. 4.30 vengono riportati i risultati ottenuti.



**Figura 4.30.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F=4$  kg/(mol/s) e rapporto  $S/C=3$  in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

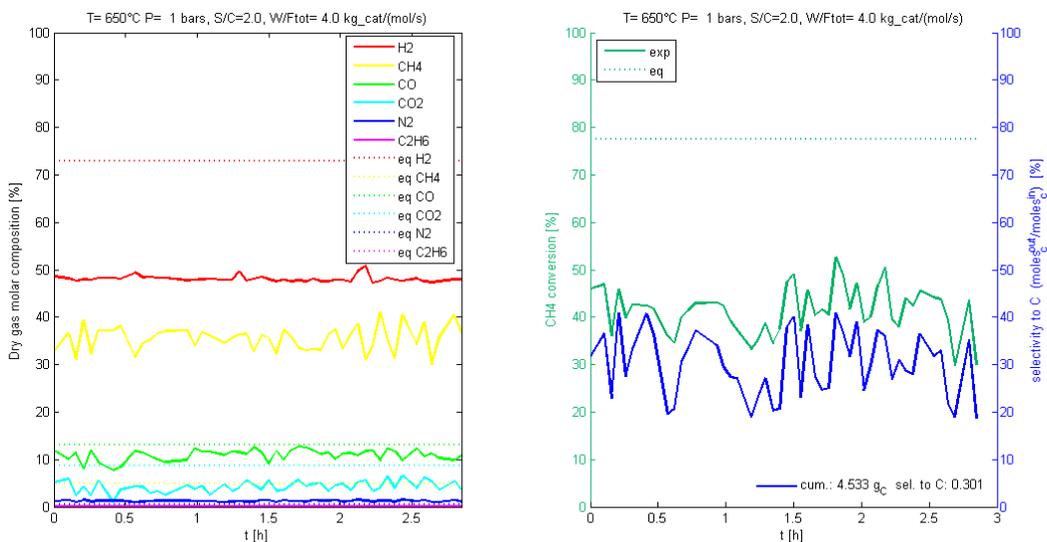
Risulta evidente come anche in tali condizioni, nonostante la conversione di metano sia lontana dall'equilibrio (inferiore al 50%), si formi comunque un'ingente quantità di carbone durante la reazione, il quale resta depositato sulla superficie catalitica nonostante il largo eccesso di vapore utilizzato. Le misure risultano essere molto rumorose: ciò conferma la correlazione che vi è tra rumore dei segnali e quantità di carbone depositato durante la reazione. Un'ulteriore prova della formazione di nero fumo arriva dalle misure di perdite di carico rilevate tramite trasduttore di pressione, riportate in fig. 4.31.



**Figura 4.31.** Misura delle perdite di carico durante il test condotto a  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F=4$  kg/(mol/s) e  $S/C=3$ .

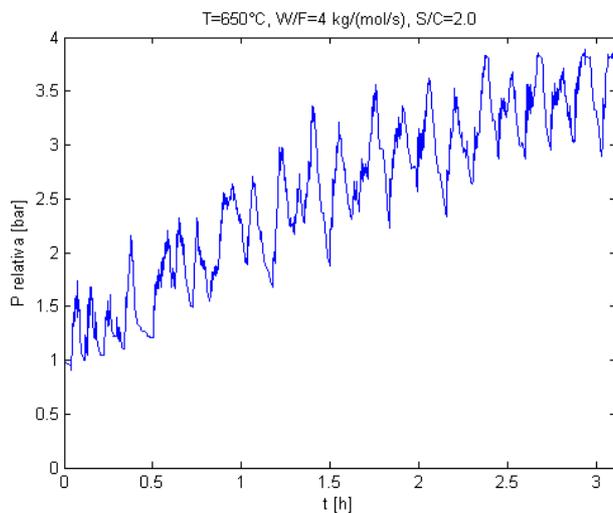
Si noti che il profilo di pressione mostra delle fluttuazioni, presumibilmente riconducibili alla periodicità con cui il forno attiva e disattiva il riscaldamento.

Successivamente è stato condotto un altro test, proseguendo con lo stesso catalizzatore, diminuendo il rapporto S/C a 2. I risultati (fig. 4.32) confermano il medesimo trend.



**Figura 4.32.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C, W/F=4 kg/(mol/s) e rapporto S/C=2 in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione di metano e selettività a carbone (a destra).

Le frazioni molari in uscita si attestano su valori molto simili alla prova precedente condotta a S/C=3, come pure la conversione di metano, e anche in tal caso la conversione di etano è praticamente completa. Le misure però diventano molto più rumorose, probabilmente per il continuo accumularsi di carbone (selettività che arriva al 30%) il quale ostruisce il passaggio dei gas, aumentando le perdite di carico, che in tal caso sono arrivate a quasi 4 bar relativi (fig. 4.33).



**Figura 4.33.** Misura delle perdite di carico durante il test condotto a 650°C, W/F=4 kg/(mol/s) e S/C=2.

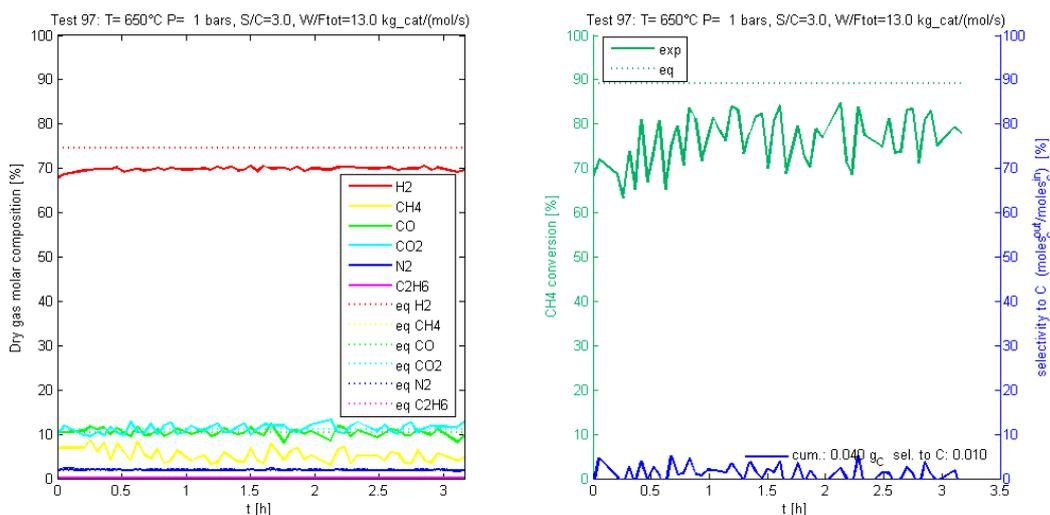
Le misure di pressione effettuate in queste due prove si sono rivelate anch'esse piuttosto oscillanti: ciò sembra far pensare che si alternino con una certa ripetitività momenti in cui il carbone stratifica sulla superficie catalitica (picchi verso l'alto) e altri in cui il vapore lo gassifica. Inoltre, a causa dell'elevata conducibilità dell'acciaio, riscaldato dal forno per irraggiamento, il letto catalitico potrebbe avere una zona a più alta temperatura (vicino alla parete) che risulta essere più attiva per la reazione, mentre la parte centrale, a temperatura inferiore, potrebbe offrire una minor resistenza ai depositi carboniosi. Questo, appunto, potrebbe spiegare le oscillazioni osservate sia nelle misure di pressione sia in quelle di composizione (e quindi, di riflesso, anche nelle misure di conversione del metano e di bilancio sul carbonio).

Per avere una conferma sperimentale dell'elevata quantità di nero fumo formatasi è stata effettuata, in seguito a tali prove, un'ossidazione alla temperatura di 600°C, la quale ha permesso di quantificare direttamente la massa di carbone presente. Il calcolo sulla cumulata di carbone fornisce un valore di circa 7 g, non molto distante dai 7.3 calcolati dalla somma dei bilanci di fig. 4.30 e 4.32, a testimonianza dell'adeguatezza della stima ottenibile con il solo bilancio del carbonio (e di riflesso è una conferma sulla corretta calibrazione dell'analisi gas).

#### 4.2.4 Test a 650°C e W/F intermedio

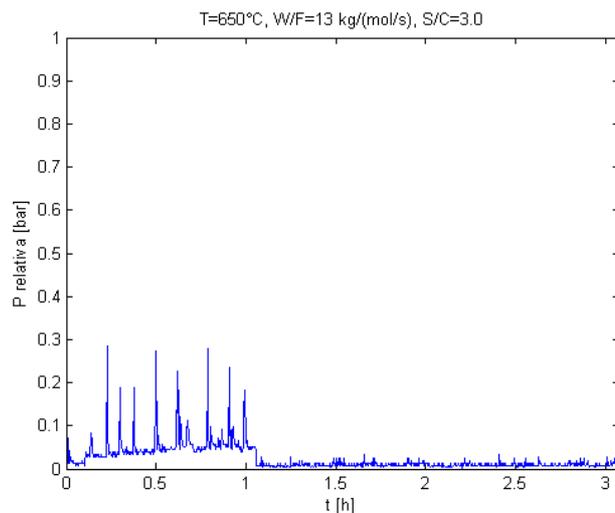
Alla luce dei risultati esposti e commentati in precedenza, si è voluto verificare se, aumentando il rapporto W/F e restando su valori di *steam to carbon* elevati, l'attività catalitica sarebbe stata tale da ridurre al minimo i depositi carboniosi già a 650°C.

È stato quindi condotto un test a W/F=13 kg/(mol/s) e S/C=3: anche in questo caso si è utilizzato etano tra i reagenti e sono state monitorate le perdite di carico grazie al trasduttore di pressione. I risultati ottenuti vengono riportati nei grafici in fig. 4.34.



**Figura 4.34.** Andamento delle composizioni dei gas secchi di reazione a 650°C, W/F=13 kg/(mol/s) e rapporto S/C=3 in confronto con l'equilibrio (a sinistra); conversione del metano e selettività a carbone (a destra).

Come si può notare, stavolta le composizioni dei gas secchi uscenti dal reattore sono praticamente all'equilibrio. La conversione del metano è aumentata notevolmente, a testimonianza del fatto che è bastato aumentare i tempi di contatto dei gas con il catalizzatore per ottenere nuovamente conversioni elevate: l'etano si attesta sempre ad una conversione del 100% come in tutte le prove precedenti, a conferma del fatto che reagisce preferenzialmente rispetto al metano. Ma il dato forse più importante, o quantomeno quello che desta più interesse per lo scopo di questo test, è la quantità di carbone formatasi: soltanto l'1% del carbone in ingresso si è depositato all'interno del reattore durante la prova. Una percentuale davvero irrisoria se paragonata al 30% circa delle prove condotte a rapporti W/F inferiori, riportate nel precedente paragrafo. A confermare la bontà del calcolo del bilancio sul carbonio vi sono le misure di perdite di carico del trasduttore, che come si può notare in figura 4.35 sono rimaste nulle per l'intera durata del test.



**Figura 4.35.** Misura delle perdite di carico durante il test condotto a 650°C,  $W/F=13$  kg/(mol/s) e  $S/C=3$ .

Le oscillazioni sulla misura di pressione, in tal caso, risultano decisamente inferiori rispetto alle precedenti, a dimostrazione del nesso che vi è tra rumorosità e quantità di carbone formatosi. Anche le oscillazioni sulle misure di composizione risultano attenuate rispetto alle prove riportate in fig. 4.30 e 4.32.

Questo test dimostra quindi che il catalizzatore presenta una buona attività anche a basse temperature, a patto di mantenere un elevato rapporto  $S/C$  ed un rapporto  $W/F$  non troppo piccolo; ma soprattutto, dimostra avere una resistenza completamente diversa nei confronti dei depositi di carbone rispetto alle prove a  $W/F$  inferiori.

## Conclusioni

Gli obiettivi di questa tesi sono stati la creazione di un impianto sperimentale per lo *steam reforming* e lo studio di un catalizzatore a base di nichel. Si è voluto testare la sua attività in ampi *range* operativi, da basse ad elevate temperature, da bassi ad elevati rapporti *steam to carbon*.

Dagli studi condotti alle temperature tipiche a cui lavorano industrialmente i *reformer*, ovvero superiori agli 800°C, si è potuto concludere che il catalizzatore *Katalco 57-4Q* garantisce delle ottime prestazioni, in quanto le composizioni dei prodotti di reazione e la conversione di metano sono sempre molto vicine all'equilibrio termodinamico, anche per bassi rapporti *steam to carbon* e per elevate portate per unità di massa catalitica.

Quando però la reazione è stata condotta a temperature inferiori, si sono mostrati tutti i limiti di tale catalizzatore. Dagli studi effettuati è infatti emerso che il *Katalco 57-4Q* è in grado di lavorare con efficacia soltanto a rapporti *steam to carbon* superiori a 2 e ad elevato tempo di contatto (rapporti  $W/F > 12$  kg/mol/s, ovvero su valori classici a cui si opera industrialmente). Questo catalizzatore ha dimostrato tuttavia di avere un pessimo comportamento nei test condotti, alla temperatura di 650°C, con rapporti S/C inferiori a 2 nel caso di basse portate, e addirittura anche con rapporti S/C elevati (pari a 3) con portate maggiori. Il giudizio critico si basa fondamentalmente su 3 diversi aspetti, ovvero:

- le composizioni dei gas secchi in uscita;
- la conversione di metano;
- la tendenza a formare carbone (selettività).

È in particolare l'ultimo punto quello di maggior rilevanza, in quanto le prestazioni di un catalizzatore nel tempo dipendono strettamente dalla quantità di carbone che vi si deposita in superficie, che ne diminuisce la vita e l'attività.

Si è osservato che, a 650°C e  $S/C < 2$ , le prestazioni del catalizzatore si degradano molto velocemente; stesso discorso è valido per le prove condotte a  $S/C > 2$  ma con rapporti  $W/F$  molto bassi, nei quali la selettività a dare carbone è stata talmente elevata da innalzare le perdite di carico all'interno del reattore di qualche bar.

L'introduzione dell'etano negli ultimi test ha messo in luce la sua spiccata tendenza a dare cracking, prima del metano, evidenziando quanto sia importante produrre catalizzatori in grado di resistere anche ad idrocarburi superiori, solitamente presenti nel gas naturale in quantità variabili dal 5 al 20%. Generalmente sono proprio loro, infatti, i maggiori responsabili degli invecchiamenti precoci dei catalizzatori adoperati nei *reformer*. Curioso osservare che la maggioranza degli studi di letteratura operano in loro assenza.

Dunque, il *Katalco 57-4Q* ha dimostrato di poter garantire una buona attività ad elevate temperature, anche con rapporti S/C inferiori rispetto ai valori tipici utilizzati industrialmente;

se ne sconsiglia invece l'uso a temperature più basse, tipicamente raggiunte agli ingressi dei *reformer*, poiché ha fornito basse conversioni ma soprattutto ha rivelato un'elevata tendenza allo sporcamento di nero fumo, che ne ha degradato in breve tempo le prestazioni.

Per quanto riguarda l'impianto sperimentale, esso è stato creato ex novo, ed è stato modificato più volte in alcune sue parti durante l'intero periodo di tesi. Le migliorie introdotte hanno permesso di ottenere un ottimo metodo di lavoro, e il *setup* sperimentale messo a punto consentirà un facile proseguimento degli studi in tale ambito. Vi sono ancora numerosi aspetti da indagare e questioni da chiarire: l'incidenza dell'etano tra i reagenti, le possibili escursioni termiche tra parete e zona centrale del reattore, le forti oscillazioni delle misure riscontrate nella maggior parte delle prove effettuate.

Test futuri potranno essere condotti in un nuovo impianto in pressione, progettato e costruito durante il periodo di tesi, per poter simulare l'effetto di questa variabile nella reazione di *steam reforming*.

Nuovi test potranno essere compiuti sia sul *Katalco 57-4Q* sia sul *Katalco 46-Q*, altro catalizzatore fornito da Johnson-Matthey, progettato proprio per avere maggiore resistenza alla formazione di carbone e per poter lavorare in maniera efficace anche a basse temperature.

## Nomenclatura

V = portata volumetrica  
Q = potenza termica scambiata  
 $c_p$  = calore specifico a pressione costante  
 $\Delta T$  = differenza di temperatura  
S = segnale generico  
 $X_i$  = conversione reagente i  
 $y_i$  = frazione molare componente i  
 $n_i$  = portata molare componente i

### Lettere greche

$\rho$  = densità  
 $\alpha, \beta, \gamma$  = coefficienti empirici

### Acronimi

S/C = rapporto Steam to Carbon  
SMR = Steam Methane Reforming  
POX = Partial Oxidation  
ATR = Auto Thermal Reforming  
PID = Proportional Integral Derivative  
TC = Temperature Controller  
PI = Pressure Indicator  
GC = Gas Chromatograph  
MS = Mass Spectrometer  
TCD = Thermal Conductivity Detector  
FID = Flame Ionization Detector  
TGA = Thermal Gravimetric Analysis  
TPO = Temperature Programmed Oxidation  
XRD = X-Ray Diffraction  
 $C_{2+}$  = etano o idrocarburi superiori  
HPLC = High Pressure Liquid Chromatography  
W/F = rapporto peso di catalizzatore su portata totale di gas in ingresso  
JM = Johnson Matthey



# Appendice

Vengono qui riportati tutti gli *script* utilizzati per la rielaborazione dati delle prove effettuate: al loro interno vi sono dei commenti in linea di codice. Essi non saranno approfonditi ulteriormente: si assume che il lettore abbia una certa familiarità con il linguaggio *Matlab*.

## A.1 Script utilizzati per il calcolo dell'equilibrio termodinamico

```
function eqdrive
% variante per grafici al variare di T, P o S/C
% Gran parte del programma organizza i dati in modo da utilizzare
% la routine eqsub, che dà la composizione di equilibrio fissata T,P X0

clc,close all, clear all

gas = IdealGasMix('gri30.cti');           % fase gassosa
carbon = importPhase('graphite.cti');    % C solido

nspG = nSpecies(gas);                   % Numero di specie fase gas
names = cell(1,nspG);                   % Nomi delle specie in fase gas
names(1:nspG) = speciesNames(gas);
names(nspG+1)={'C(gr)'};                % Aggiunto C(gr) in coda

% find species indices
ich4 = speciesIndex(gas,'CH4');
io2 = speciesIndex(gas,'O2');
ih2o = speciesIndex(gas,'H2O');
ih2 = speciesIndex(gas,'H2');
ic2 = speciesIndex(gas,'C2H6');
in2 = speciesIndex(gas,'N2');

x = zeros(nspG,1);
x(ich4) = 85.5;                          % uso portata e per glòli altri i rapporti con ch4 e poi normalizzo
% x(ih2) = 5;
x(ih2) = x(ich4)/85.5*5;
x(ic2) = x(ich4)/85.5*9.5;
xeqG = []; xeqGd = []; xeqT = []; Xeq = [];
% 'C2H6:9.5,CO:0,H2O:125.4,CO2:0,CH4:85.5,H2:5,N2:0')

caso = 1; % 1 = T variabile; 2 = P variabile; 3 = S/C variabile
switch caso
case 1
    P = 1;                                % atm
    sc = 1.2;                              % S/C
    T = 50:50:950;                        % °C
    x(ih2o) = (x(ich4)+2*x(ic2))*sc;
    x = x/sum(x);                          % Normalizzazione. Permette di usare anche portate
    for i = 1:length(T)
        [xeqGi,xeqGdi,xeqTi,Xeqi] = eqsub(T(i),P,x);
        xeqG = [xeqG xeqGi'];
        xeqGd = [xeqGd xeqGdi'];
        xeqT = [xeqT xeqTi'];
        Xeq = [Xeq Xeqi'];
    end
    xl = 'Temperature [°C]';
    ti = sprintf('Equilibrium Composition @ S/C = %3.1f P = %2.0f atm',sc,P);
    xvar = T;

case 2
    sc = 1.4;                              % S/C
    T = 650;                              % °C
    P = 1:2:20;                            % atm
```

```

x(ih2o) = x(ich4)*sc;
x = x/sum(x); % Normalizzazione. Permette di usare anche portate
for i = 1:length(P)
    [xeqGi,xeqGdi,xeqTi,Xeqi] = eqsub(T,P(i),x);
    xeqG = [xeqG xeqGi'];
    xeqGd = [xeqGd xeqGdi'];
    xeqT = [xeqT xeqTi'];
    Xeq = [Xeq Xeqi'];
end
xl = 'Pressure [atm]';
ti = sprintf('Equilibrium Composition @ S/C = %3.1f T = %2.0f °C',sc,T);
xvar = P;

case 3
sc = 0.8:.1:3; % S/C
T = 650; %°C
P = 1; % atm
for i = 1:length(sc)
    x(ih2o) = x(ich4)*sc(i);
    xi = x/sum(x); % Normalizzazione. Permette di usare anche portate
    [xeqGi,xeqGdi,xeqTi,Xeqi] = eqsub(T,P,xi);
    xeqG = [xeqG xeqGi'];
    xeqGd = [xeqGd xeqGdi'];
    xeqT = [xeqT xeqTi'];
    Xeq = [Xeq Xeqi'];
end
xl = 'S/C';
ti = sprintf('Equilibrium Composition @ T = %3.1f P = %2.0f atm',T,P);
xvar = sc;

end

% -----
% make plots
sp_out = {'H2' 'H2O' 'CH4' 'CO' 'CO2'}; % specie di cui interessa grafico
i_out = speciesIndex(gas,sp_out);

% Gas Mole Fractions
figure (1)
plot(xvar,xeqG(i_out,:), 'Linewidth', 2);
legend(names(i_out), 'Location', 'Best')

ylabel('Gas Mole Fraction');
title(ti);
xlabel(xl);
axis([min(xvar) max(xvar) 0 1]);
print('-dpng', ['.Eq_G'] )
% print('-dpng', ['.Eq_G_SC' num2str(sc) '_P' num2str(P)] )

% Dry Gas Mole Fractions
figure (2)
plot(xvar,xeqGd(i_out,:), 'Linewidth', 2);
legend(names(i_out), 'Location', 'Best')

ylabel('Dry Gas Mole Fraction');
title(ti);
xlabel(xl);
axis([min(xvar) max(xvar) 0 1]);
print('-dpng', ['.Eq_GD'] )
% print('-dpng', ['.Eq_GD_SC' num2str(sc) '_P' num2str(P)] )

% Total Mole Fractions
figure (3)
i_out = [speciesIndex(gas,sp_out) length(names)];
plot(xvar,xeqT(i_out,:), 'Linewidth', 2);
legend(names(i_out), 'Location', 'Best')

ylabel('Total Mole Fraction (over 2 phases)');
title(ti);
xlabel(xl);
axis([min(xvar) max(xvar) 0 1]);
print('-dpng', ['.Eq_T_SC'] )
% print('-dpng', ['.Eq_T_SC' num2str(sc) '_P' num2str(P)] )

% Methane conversion

```

```

figure (4)
plot(xvar,Xeq,'Linewidth',2);

ylabel('CH4 conversion');
title(ti);
xlabel(xl);
axis([min(xvar) max(xvar) 0 1]);
print('-dpng','.\Eq_X__SC')
% print('-dpng',['.\Eq_X__SC' num2str(sc) '_P' num2str(P)] )

function [xeqG,xeqGd,xeqT,Xeq] = eqsub(T,P,x)
% calcolo di eq. con Cantera.
% il calcolo con/senza C solido è perfetto confrontato con NASA

% Può essere utilizzato come sa subroutine assegnando T [C], P [atm] e
% composizione (Frazione molare o numero di moli o portate volumetriche)

% Restituisce:
% xeqG      frazioni molari in sola fase gas
% xeqGd     frazioni molari in sola fase gas (base dry)
% xeqT      frazioni molari in tutta la mix (gas+ solidi)
% Xeq       CH4 conversion

gas = IdealGasMix('gri30.cti');           % fase gassosa
carbon = importPhase('graphite.cti');     % C solido

nspG = nSpecies(gas);                    % Numero di specie fase gas
names = cell(1,nspG);                    % Nomi delle specie in fase gas
names(1:nspG) = speciesNames(gas);
names(nspG+1)={'C(gr)'};                 % Aggiunto C(gr) in coda

% find species indices
ich4 = speciesIndex(gas,'CH4');
io2 = speciesIndex(gas,'O2');
ih2o = speciesIndex(gas,'H2O');
ih2 = speciesIndex(gas,'H2');
ic2 = speciesIndex(gas,'C2H6');
in2 = speciesIndex(gas,'N2');

% x(x>0) % verifica che usi sempre le stesse X
set(gas,'T',T+273,'P',P*101325.0,'MoleFractions',x);
set(carbon,'T',T+273,'P',P*101325.0);
mix = Mixture({gas, 1.0; carbon, 0.0}); % mix bifase
equilibrate(mix,'TP'); % Effettivo calcolo di equilibrio

Molgas = phaseMoles(mix, 1); % Numero di moli della fase gassosa
MolC = phaseMoles(mix, 2); % Numero di moli della fase solida
Moltot = Molgas+MolC; % Totale

% Calcolo delle frazione molare nel gas
xeqG(1:nspG) = moleFractions(gas);

% Calcolo delle frazione molare nel gas DRY
xeqGd(1:nspG) = xeqG(1:nspG);
xeqGd(ih2o) = 0; % rimuove H2O
xeqGd = xeqGd/sum(xeqGd); % rinormalizza

% Calcolo delle frazione molare rispetto al totale (entrambe le fasi)
xeqT(1:nspG) = xeqG(1:nspG) *Molgas/Moltot;
xeqT(nspG+1) = MolC/Moltot;

% Calcolo della conversione di metano
Xeq = 1-xeqG(ich4)*Molgas/x(ich4) % moli tot iniz=1 da definizione fasi

% Alcune stampe a video
disp(sprintf('\nT= %4.0f[K] Nmoles: gas= %4.2f C= %4.2f Tot= %4.2f Nc/Ntot=%4.2g',...
T+273,Molgas,MolC,Moltot,MolC/Moltot));
names(xeqT>1e-4)
disp(xeqT(xeqT>1e-4)')

```

## A.2 Script utilizzati nei test con GC7820

```

function analisiSR1b
% programma per analizzare misure da GC 7820
% Variante per SR (prove isoT, calcolo di equilibrio simultaneo)

% analizza singole prove da una lista e confronta con equil
% legge i dati delle prove dal file Diario

clc, close all,clear all

% ----- dati richiesti
dirx = 'c:\CANU\Dropbox\CreLab\Singoli Progetti\SteamReforming\'; % dir Canu, area dove sta
diario
% dirx = 'C:\Users\utente\Dropbox\CreLab(3)\Singoli Progetti\SteamReforming\'; % dir Nicola
% dirx = 'C:\Users\canu_lab\Desktop\'; % dir pc ufficio
dird = 'Reports\'; % area dove stanno i file di .Area
nump = [51]; % prove da analizzare
f0 = 'Diario_SR2.xlsx';

% specie di cui c'è calibrazione e quindi interessa anche cfr con equil
sp_out = {'H2' 'CH4' 'CO' 'CO2'};

% costanti di calibrazione
for i=1:length(sp_out)
    switch char(sp_out(i))
        case 'H2'
            k(i) = 146148853.089;
        case 'CH4'
            k(i) = 27648023.667;
        case 'CO'
            k(i) = 13494653.970;
        case 'CO2'
            k(i) = 8553992.948;
    end
end
end

% ----- fine dati richiesti

for ip = 1:length(nump) % inizio ciclo su tutte le prove

% legge info sulla prova da file Diario
nr = nump(ip)+3; % riga a cui sta la prova nump
xIN = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('AA%d:AC%d',nr,nr))*100 % ordine H2 H2O CH4
T = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('j%d',nr)) % °C
P = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('k%d',nr)) % bars
SC = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('ad%d',nr))
WF = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('i%d',nr)) % kgcat/(mol/s)
[dum,f1] = xlsread([dirx f0], 'Diario', sprintf('q%d',nr));f1=char(f1);
f2 = strrep(f1, '.', '_');f2 = strrep(f2, ' ', '_'); % nome in formato scrivibile come file

% calcolo eq.io
gas = IdealGasMix('gri30.cti'); % fase gassosa
% find species indices
ih2 = speciesIndex(gas, 'H2');
ih2o = speciesIndex(gas, 'H2O');
ich4 = speciesIndex(gas, 'CH4');
% ic2 = speciesIndex(gas, 'C2H6');
% in2 = speciesIndex(gas, 'N2');
nspG = nSpecies(gas); % Numero di specie fase gas
x = zeros(nspG,1);
x(ih2) = xIN(1);
x(ih2o) = xIN(2);
x(ich4) = xIN(3);
[xeqG,xeqGd,xeqT,Xeq] = eqsub(T,P,x);

% read area files from uGC
tGC=[]; Areas=[]; y=[];
fidl = fopen(sprintf('%s%s.Area',dirx,dird,f1));

% reads GC Area file

```

```

for j=1:3,tline = fgetl(fid1);end % butta le linee 1-3
dum=strread(tline,'%s','delimiter','\t');
Ncol = length(dum);
Nc0 = 10; % N colonne prima delle colonne delle aree
Nc = Ncol-Nc0; % Numero di specie;
Nomi = dum(Nc0+1:end); % nomi delle specie

% ciclo su tutte le misure (legge i report di GC)
i=0;
tline = fgetl(fid1);
while ischar(tline)
    dum=strread(tline,'%s','delimiter','\t');
    if i==0 % salva ora inizio
        tim = char(dum(2)); if length(tim)>8,n=6,else, n=3,end
        inizio=[char(dum(1)) '-' tim(1:end-n)],end
    if length(dum)<Ncol | length(tline)==Ncol % salta righe vuote o con dati incompleti
        dum(Ncol) = {' '}; % se l'ultimo numero è vuoto lo perde
    else
        i=i+1;
    % legge data e ora con diverse possibili varianti di formato
    datatempo= sprintf('%s %s',char(dum(1)),char(dum(2)));
    if datatempo(end)=='M'
        if datatempo(end-5)=='.'
            tGC(i) =datenum(datatempo,'mm/dd/yyyy HH.MM.SS AM'); % time
        as serial number
        else
            tGC(i) =datenum(datatempo,'mm/dd/yyyy HH:MM:SS AM'); % time
        as serial number
        end
    else
        tGC(i) =datenum(datatempo,'dd/mm/yyyy HH.MM.SS'); % time as
    serial number
    end

    % stampa a video il progresso della lettura
    disp(sprintf('%3.0f %04.0f analysis time: %s %s',numip(ip),i,datestr(tGC(i),'dd/mm/yyyy
HH:MM:SS'),f1));

    % legge le aree
    for j=1:Nc % Put NaN where data are missing
        aa = str2num(cell2mat(dum(Nc0+j)));
        if isempty(aa), Areas(i,j) = NaN;
        else, Areas(i,j) = aa; end
    end
end

    tline = fgetl(fid1); % reads a data row
end
tGCm = min(tGC); % t min
tGCM = max(tGC); % t max
tGC = (tGC-tGCm)*24; % t dall'inizio prova, in h

% riordina le analisi GC, nel caso non fossero tutte successive
[tGC,ix] = sort(tGC);
Areas = Areas(ix,:);

% calcola le fraz. mol (y) di interesse dalle Aree+calibrazione
for i=1:length(sp_out)
    for j=1:length(Nomi)
        if strcmp(Nomi(j),sp_out(i)), y(:,i) = Areas(:,j)/k(i); end
    end
end

% ----- graphics

figure (1)

set(1,'DefaultAxesColorOrder',colormap(hsv(length(sp_out)))); % cicla i colori per averli
uguali fra misurato ed eq
i_out = speciesIndex(gas,sp_out);

plot(tGC,y*100,[min(tGC) max(tGC)],[xeqGd(i_out)' xeqGd(i_out)']*100,':','Linewidth',2)

```

```

for i=1:length(sp_out),speq{i}=['eq ' char(sp_out(i))];end % nome + eq
legend([sp_out, speq],0,'Location','EastOutside')

title(sprintf('Test= %2.0f ,T=%3.0f°C, P=%3.0f bars, S/C=%3.1f, W/Ftot=%4.1f
kg_{cat}/(mol/s)',...
nump(ip),T,P,SC,WF))

xlabel('t [h]'), ylabel('Dry gas molar composition [%]')
axis([min(tGC) max(tGC) 0 100])

% crea file con figura
ss=sprintf('print -dmeta fig\\%d-%s',nump(ip),f2); eval(ss)

end % fine ciclo su singola prova

function analisi_SR

close all
clear all

% calcolo eq.io
gas = IdealGasMix('gri30.cti'); % fase gassosa

nspG = nSpecies(gas); % Numero di specie fase gas
names = cell(1,nspG); % Nomi delle specie in fase gas
names(1:nspG) = speciesNames(gas);

% find species indices
ich4 = speciesIndex(gas,'CH4');
ih2o = speciesIndex(gas,'H2O');

x = zeros(nspG,1);
x(ich4) = 100; % uso portata e per gli altri i rapporti con ch4 e poi normalizzo
%x(ih2) = 0;
%x(ih2) = 5;
%x(ic2) = 10;
xeqG = []; xeqGd = []; xeqT = []; Xeq = []; sc1 = []; T1 = [];

caso = 1; % 1 = T variabile; 2 = S/C variabile
switch caso
case 1
P = 1; % atm
sc = 1; % S/C
T = 600:50:900; %°C
T1 = [T1; T];
x(ih2o) = (x(ich4))*sc
x = x/sum(x) % Normalizzazione. Permette di usare anche portate
for i = 1:length(T)
[xeqGi,xeqGdi,xeqTi,Xeqi] = eqsub(T(i),P,x);
xeqG = [xeqG xeqGi'];
xeqGd = [xeqGd xeqGdi'];
xeqT = [xeqT xeqTi'];
Xeq = [Xeq Xeqi'];
end
xl = 'Temperature [°C]';
ti = sprintf('Equilibrium Composition @ S/C = %3.1f P = %2.0f atm',sc,P);
xvar = T;

case 2
sc = 1:.1:3; % S/C
T = 825; %°C
P = 1; % atm
sc1 = [sc1; sc];
for i = 1:length(sc)
x(ih2o) = x(ich4)*sc(i);
xi = x/sum(x); % Normalizzazione. Permette di usare anche portate

```

```

    [xeqGi,xeqGdi,xeqTi,Xeqi] = eqsub(T,P,xi);
    xeqG = [xeqG xeqGi'];
    xeqGd = [xeqGd xeqGdi'];
    xeqT = [xeqT xeqTi'];
    Xeq = [Xeq Xeqi'];

    end
end

T=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'B11:B14');
y_CH4=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'C11:C14');
y_H2=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'E11:E14');
y_CO=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'F11:F14');
y_CO2=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'D11:D14');
X_CH4=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\y vs T.xlsx', 1, 'H11:H14');

sp_out = {'H2' 'CH4' 'CO' 'CO2'}; % specie di cui interessa grafico
i_out = speciesIndex(gas,sp_out);

figure(1)

% set(1,'DefaultAxesColorOrder',colormap(hsv(length(sp_out)))); % cicla i colori per averli
% uguali fra misurato ed eq
% i_out = speciesIndex(gas,sp_out);
%
% plot(T,X_CH4,T,Xeq,'linewidth', 2);
plot(T,X_CH4,'- g',T1,Xeq*100,'-- g','linewidth', 2);
title(sprintf('P=1 bar, S/C=2 W/Ftot=24 kg_{cat}/(mol/s)'))
xlabel ('T [°C]');
ylabel ('CH4 conversion [%]');
axis ([min(T) max(T) min(0) max(105)]);

plot(T,y_H2*100,'- r', T,y_CH4*100,'- g', T,y_CO*100,'- c', T,y_CO2*100,'- m',
T1,xeqGd(1,:)*100,'-- r', T1,xeqGd(14,:)*100,'-- g', T1,xeqGd(15,:)*100,'-- c',
T1,xeqGd(16,:)*100,'-- m','Linewidth',2);

for i=1:length(sp_out),speq{i}=['eq ' char(sp_out(i))];end % nome + eq
legend([sp_out, speq],0,'Location','EastOutside')

title(sprintf('P=1 bar, S/C=2 W/Ftot=24 kg_{cat}/(mol/s)'))
xlabel ('T [°C]');
ylabel('Dry gas molar composition [%]');
legend (sp_out);
axis ([min(T) max(T) min(0) max(100)]);

```

### A.3 Script utilizzati nei test al microGC con tracciante

```

function analisiSR4
% sviluppo di SR1b con selettività a C, invece di produzione

% updates:
% Vdot out calculation from tracer (N2)
% C balance to estimate C production rate and cumulated
% calibration with intercept (optional, b=0 removes it)
% single figure with 2 panels: y(t) and X,C(t) suitable for ppt slides

clc, close all,clear all

% ----- dati richiesti
dirx = 'c:\CANU\Dropbox\CreLab\Singoli Progetti\SteamReforming\'; % dir Canu, area dove sta
diario
% dirx = 'C:\Users\utente\Dropbox\CreLab(3)\Singoli Progetti\SteamReforming\'; % dir Nicola
%dirx = 'C:\Users\canu_lab\Desktop\'; % dir pc ufficio
dird = 'Reports\'; % area dove stanno i file di .Area
nump = [97] % prove da analizzare
f0 = 'Diario_SR2.xlsx';
%iread = 0; %=0 read mat file instead of xls

% specie di cui c'è calibrazione e quindi interessa anche cfr con equil
sp_out = {'H2' 'CH4' 'CO' 'CO2' 'N2' 'C2H6' };

% costanti di calibrazione Area = a*y +b (y =fraz mol)
for i=1:length(sp_out)
    switch char(sp_out(i))
        case 'H2'
            a(i) = 629105; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'CH4'
            iCH4 = i;
            a(i) = 33669600; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'CO'
            iCO = i;
            a(i)= 50210045; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'CO2'
            iCO2 = i;
            a(i) = 107269287; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'N2'
            iN2 = i;
            a(i)= 38801977; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'C2H6'
            iC2H6 = i;
            a(i)= 213466306; % no intercept
            b(i) = 0;
    end
end

% ----- fine dati richiesti

for ip = 1:length(nump) % inizio ciclo su tutte le prove

    %if iread
    % legge info sulla prova da file Diario
    nr = nump(ip)+3; % riga a cui sta la prova nump
    VdotIN = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('AF%d:AN%d',nr,nr)); % ordine N2 H2 H2O CH4
    T = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('j%d',nr)) % °C
    P = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('k%d',nr)) % bars
    SC = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('ad%d',nr))
    WF = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('i%d',nr)) % kgcat/(mol/s)
    [dum,f1] = xlsread([dirx f0],'Diario',sprintf('q%d',nr));f1=char(f1);

```

```

f2 = strrep(f1, '.', '_'); f2 = strrep(f2, ' ', '_'); % nome in formato scrivibile come file

VdotIN = VdotIN([1 5 6 7 9]); % ordine N2 C2H6 H2 H2O CH4
VdotINTot = sum(VdotIN);
xIN = VdotIN/VdotINTot;

% calcolo eq.io
gas = IdealGasMix('gri30.cti'); % fase gassosa
% find species indices
ih2 = speciesIndex(gas, 'H2');
ih2o = speciesIndex(gas, 'H2O');
ich4 = speciesIndex(gas, 'CH4');
ic2 = speciesIndex(gas, 'C2H6');
in2 = speciesIndex(gas, 'N2');
nspG = nSpecies(gas); % Numero di specie fase gas
x = zeros(nspG,1);
x(in2) = xIN(1);
x(ic2) = xIN(2);
x(ih2) = xIN(3);
x(ih2o) = xIN(4);
x(ich4) = xIN(5);

[xeqG, xeqGd, xeqT, Xeq] = eqsub(T, P, x);

% read area files from uGC
tGC=[]; Areas=[]; y=[];
fidl = fopen(sprintf('%s%s.Area', dirx, dird, f1));

% reads GC Area file
for j=1:3, tline = fgetl(fidl); end % butta le linee 1-3
dum=streadd(tline, 's', 'delimiter', '\t');
Ncol = length(dum);
Nc0 = 9; % N colonne prima delle colonne delle aree
Nc = Ncol-Nc0; % Numero di specie;
Nomi = dum(Nc0+1:end); % nomi delle specie

% ciclo su tutte le misure (legge i report di GC)
i=0;
tline = fgetl(fidl);
while ischar(tline)
    dum=streadd(tline, 's', 'delimiter', '\t');
    if i==0 % salva ora inizio
        tim = char(dum(2)); if length(tim)>8, n=6, else, n=3, end
        inizio=[char(dum(1)) '-' tim(1:end-n)], end
    if length(dum)<Ncol | length(tline)==Ncol % salta righe vuote o con dati incompleti
        dum(Ncol) = {' '}; % se l'ultimo numero è vuoto lo perde
    else
        i=i+1;
    % legge data e ora con diverse possibili varianti di formato
    datatempo= sprintf('%s %s', char(dum(1)), char(dum(2)));
    if datatempo(end)=='M'
        if datatempo(end-5)=='.'
            tGC(i) = datenum(datatempo, 'mm/dd/yyyy HH.MM.SS AM'); % time
        as serial number
        else
            tGC(i) = datenum(datatempo, 'mm/dd/yyyy HH:MM:SS AM'); % time
        as serial number
        end
    else
        tGC(i) = datenum(datatempo, 'dd/mm/yyyy HH.MM.SS'); % time as
    serial number
    end

    % stampa a video il progresso della lettura
    disp(sprintf('%3.0f %04.0f analysis time: %s %s', nump(ip), i, datestr(tGC(i), 'dd/mm/yyyy
HH:MM:SS'), f1));

    % legge le aree
    for j=1:Nc % Put NaN where data are missing
        aa = str2num(cell2mat(dum(Nc0+j)));
        if isempty(aa), Areas(i,j) = NaN;
        else, Areas(i,j) = aa; end
    end
end
end

```

```

        tline = fgetl(fid1);          % reads a data row
    end
    tGCm = min(tGC);                % t min
    tGCM = max(tGC);                % t max
    tGC = (tGC-tGCm)*24;           % t dall'inizio prova, in h

    % riordina le analisi GC, nel caso non fossero tutte successive
    [tGC,ix] = sort(tGC);
    Areas = Areas(ix,:);

    % calcola le fraz. mol (y) di interesse dalle Aree+calibrazione
    for i=1:length(sp_out)
        for j=1:length(Nomi)
            if strcmp(Nomi(j),sp_out(i)),    y(:,i) = (Areas(:,j)-b(i))/a(i);    end
        end
    end

    VdotOUT = VdotIN(1) ./y(:,iN2);        % indici di N2 da generalizzare
    VdotOUTi = repmat(VdotOUT,1,length(sp_out)) .* y;

    Xch4 = 1 - VdotOUTi(:,iCH4)/VdotIN(5);
    % X=(FCH4-(FN2.*Areas(:,1))./k(1,1).*k(5,1)./Areas(:,5))./(FCH4) % calcolo conversione CH4

    % C balance
    vmolIGstd = 8.314*298/101325 * 1e6;    % mL /mol
    mCdot = (VdotIN(5) + 2*VdotIN(2) - (VdotOUTi(:,iCH4) + 2*VdotOUTi(:,iC2H6) + VdotOUTi(:,iCO2)
    + VdotOUTi(:,iCO)) ) / vmolIGstd * 12 % g C/min
    mCcum = trapz(tGC,mCdot)*60 % g tot
    StoC = mCdot/12*vmolIGstd /(VdotIN(5)+2*VdotIN(2)); % mole of C per mole of methane IN
    Csel=mean(StoC);

end

% ----- graphics

% =====2 figures: Y and combined Xch4 and C plot
figure (1)
clf(1)
% sp_out = sp_out(1:end-1);          % do not show N2
NS = length(sp_out);
set(1,'DefaultAxesColorOrder',colormap(hsv(length(sp_out))),...
    'WindowStyle','normal','PaperPositionMode','auto',...
    'Position',[1 1 1700 800]); % cicla i colori per averli uguali fra misurato ed eq
i_out = speciesIndex(gas,sp_out);

% 1st figure
subplot(121)
plot(tGC,y(:,1:NS)*100,[min(tGC) max(tGC)],[xeqGd(i_out)'
xeqGd(i_out)']*100,':','Linewidth',2)

for i=1:NS, speq{i}=[ 'eq ' char(sp_out(i))]; end % nome + eq
legend([sp_out, speq], 'Location', 'East')
xlabel('t [h]'), ylabel('Dry gas molar composition [%]')
axis([min(tGC) max(tGC) 0 100])
title(sprintf(
    ('Test %d: T=%4.0f°C P=%3.0f bars, S/C=%3.1f, W/Ftot=%4.1f kg_cat/(mol/s)',...
    nump(ip),T,P,SC,Wf),'Interpreter', 'none'); %Test %d: nump(ip)

% 2nd figure
subplot(122)
h1 = line(tGC,Xch4*100,'Linewidth',2,'Color',[0 .7 .4]);
ax1 = gca;set(ax1,'YColor',[0 .7 .4]);
h2 = line([min(tGC) max(tGC)],[Xeq Xeq]*100,...
    'Color',[0 .7 .4],'LineStyle',':','Linewidth',2,'Parent',ax1);

ax2 = axes('Position',get(ax1,'Position'),...
    'YAxisLocation','right','Color','none','YColor','b');
h3 = line(tGC,StoC*100,'Color','b','Linewidth',2,'Parent',ax2);

legend(ax1,{'exp', 'eq'},'Location','NorthWest')
legend boxoff
%legend(ax2,sprintf{'sel. to C: %5.3f',Csel},'Location','NorthEast')
legend(ax2,[sprintf{'cum.: %5.3f g_C',mCcum},sprintf{' sel. to C:
%5.3f',Csel}], 'Location','SouthEast');

```

```

legend boxoff

set(ax1,'Ylim',[0 100])
set(ax2,'Ylim',[0 100])

% figtitle(sprintf('Test %d: T=%4.0f°C P=%3.0f bars, S/C=%3.2f, W/Ftot=%4.1f kg_{cat}/(mol/s)
%s',...
% nump(ip),T,P,SC,WF,inizio)); % with date/time
title(sprintf...
('Test %d: T=%4.0f°C P=%3.0f bars, S/C=%3.1f, W/Ftot=%4.1f kg_cat/(mol/s)',...
nump(ip),T,P,SC,WF),'Interpreter', 'none'); % without date/time

xlabel('t [h]')
ylabel(ax1,'CH4 conversion [%]')
ylabel(ax2,'selectivity to C (moles_c^{out}/moles_c^{in}) [%]')
% set(gca,'Box','off');
% crea file con figura
ss=sprintf('print -dmeta fig\\YXC-%d',nump(ip)); eval(ss)
% ss=sprintf('print -dmeta fig\\YXC%d-%s',nump(ip),f2); eval(ss)

% ----- verifica sum(y)

figure(2), clf(2)
plot(tGC,sum(y'),'Linewidth',2),hold on
plot([min(tGC) max(tGC)],[0 0],[min(tGC) max(tGC)],[1 1]);

title(sprintf('%s\n Test %d: T=%4.0f°C P=%3.0f bars, S/C=%3.2f, W/Ftot=%4.1f
kg_{cat}/(mol/s)',...
inizio,nump(ip),T,P,SC,WF))
xlabel('t [h]'), ylabel('sum(y)')
axis([min(tGC) max(tGC) -.1 1.1])

ss=sprintf('print -dmeta fig\\SY-%d',nump(ip)); eval(ss)

% fine ciclo su singola prova

function grammi_C

close all
clear all

t=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\Reports\oxid_prove101-102.xlsx', 1, 'o4:o2278');
CO2=xlsread('C:\Users\canu_lab\Desktop\Reports\oxid_prove101-102.xlsx', 1, 'n4:n2278');

mCcum=trapz(t,CO2)

plot(t,CO2)
title('Ossidazione del carbone a CO2')
xlabel('t [min]')
ylabel('m CO2 [g]')
axis([min(t) max(t) min(0) max(CO2)])
legend ([sprintf('cum.: %5.3f g_C',mCcum)], 'Location','Best')
legend boxoff

```



## Riferimenti bibliografici

- [1] Aasberg Petersen et al (2011). Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **3**, 423-459.
- [2] De Miguel N. et al (2011). Testing of a Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for methane steam reforming using different reaction systems. *Chemical Engineering Technology* **35**, n°4, 720-728.
- [3] Dong Wen-Sheng et al (2002). Methane reforming over Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General* **226**, 63-72.
- [4] Hoang D.L. et al (2005). Kinetic of modeling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Chemical Engineering Journal* **112**, 1-11.
- [5] Hou K., Huges R. (2001). The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O catalyst. *Chemical Engineering Journal* **82**, 311-328.
- [6] Hu, He, Li, Wang, Zhang (2003). Influences of reaction conditions on steam reforming of methane over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst. *Preprints of papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry* **48**, 738-739.
- [7] In Hyuk Son et al. (2013). Steam treatment on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* **134-135**, 103-109.
- [8] Kim D.K. et al (2007). Mechanistic study of the unusual catalytic properties of a new Ni-Ce mixed oxide for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Journal of Catalysis* **247**, 101-111.
- [9] Laosiripojana N., Assabumrungrat S. (2005). Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influences of Ce-ZrO<sub>2</sub> support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General* **290**, 200-211.
- [10] Liu A. James (2006). *Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming*. Thesis of Degree in Master of Science in Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Department of Chemical Engineering.

- [11] Maier L. et al (2011). Steam reforming of methane over nickel: development of a multi-step surface reaction mechanism. *Topics in catalysis* **54**, 845-858.
- [12] Oliveira E. et al (2010). Methane steam reforming in large pore catalyst. *Chemical Engineering Science* **65**, 1539-1550.
- [13] Padban N., Becher V. (2005). Literature and State of Art review (Re: Methane Steam Reforming). *CHRISGAS WP11*, D89.
- [14] Rakass S. et al (2006). Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts. *Journal of Power Sources* **158**, 485-496.
- [15] Roh Hyun-Seog et al (2003). Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General* **251**, 275-283.
- [16] Rosen M.A., Scott. D.S. (1998). Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **Vol. 23**, Issue 8, 653-659.
- [17] Rostrup-Nielsen (2002). Syngas in perspective. *Catalysis Today* **71**, 243-247.
- [18] Rostrup-Nielsen (2005). Manufacture of hydrogen. *Catalysis Today* **106**, 293-296.
- [19] Salemme L. *Produzione di idrogeno a partire da metano in un reattore autotermico*. Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Napoli Federico II.
- [20] Wang F. et al (2013). Methane steam reforming: Kinetics and modelling over coating catalyst in micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* **30**, 1-12.
- [21] Xu J. et al (2008). Methane steam reforming of hydrogen production using low water-ratios without carbon formation over ceria coated Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General* **345**, 119-127.





## Ringraziamenti

Credo sia doveroso citare, e ringraziare, tutti coloro che mi hanno accompagnato in questo lungo percorso di studi, i quali si sono conclusi con questo lavoro.

Vorrei ringraziare in primis mio padre, mia madre e i nonni, poiché senza i loro sacrifici non avrei mai potuto tagliare questo importante traguardo. Un pensiero va ovviamente a tutti gli amici, vicini e lontani, che hanno reso piacevoli questi anni universitari e che hanno rallegrato gran parte delle mie giornate: un ringraziamento particolare è rivolto a Mariano, che per me è come un fratello, Alessandro Marco e Pippo per gli innumerevoli momenti di ilarità e per aver fatto delle carte il nostro immancabile passatempo, Gabriele per i 2 anni indimenticabili trascorsi sotto lo stesso tetto, e tutto il fantastico gruppo di laboratorio con cui ho condiviso molti momenti durante quest'ultimo anno. Tra questi mi permetto di citare in particolare Nicola, che non solo si è dimostrato un ottimo correlatore per l'impegno e la passione profusa nel lavoro, ma che mi ha insegnato molto, e non solo in ambito strettamente lavorativo, e col quale ho stretto una profonda amicizia. A lui vanno i miei più sentiti auguri per un roseo futuro, se lo merita per la splendida persona quale è. Un ringraziamento doveroso va rivolto al professor Canu per avermi permesso di prendere parte in prima persona a questo progetto. Infine, e non è retorica, il mio ultimo pensiero non può che andare alla persona per me più importante, che negli ultimi tre anni e mezzo mi è stata accanto più di ogni altra, supportandomi (e sopportandomi), donandomi tutta se stessa. Grazie Elisa.

