

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica

**TEST DI CATALIZZATORI
PER STEAM REFORMING DI METANO
IN UN REATTORE OPERANTE A 10 BAR**

Relatore: Prof. Paolo Canu
Correlatore: Ing. Massimo Gregoris

Laureando: Francesco Pertile

Riassunto

In questo lavoro di tesi si presentano i risultati sperimentali di alcuni test, effettuati in un reattore di laboratorio per lo *steam reforming* di metano, su tre catalizzatori commerciali a base di nickel.

Il reattore è stato studiato appositamente per reggere pressioni sovratmosferiche e, precisamente, è stato utilizzato a 10 bar. In questo modo si è inteso avvicinare le condizioni di impiego reale dei catalizzatori nell'industria, sempre comprese tra 5 e 40 bar circa. Una simile filosofia, come d'altra parte testimonia la vasta letteratura sull'argomento, viene raramente perseguita nelle sperimentazioni in laboratorio, probabilmente per questioni economiche e di facilità di costruzione e gestione, che fanno propendere per apparati che lavorino a pressione atmosferica.

Oltre a ciò si è scelto di operare in condizioni di temperatura e rapporti *steam to carbon* (due parametri fondamentali per il buon funzionamento dei catalizzatori per queste reazioni) particolarmente bassi rispetto all'utilizzo industriale.

L'intento è stato testare i catalizzatori, in una situazione particolarmente gravosa, per accertarne la funzionalità innanzitutto, spingendosi in zone in cui si corre il rischio dell'innescarsi di una reazione parassita che porta alla formazione di depositi carboniosi e che mina il funzionamento dei catalizzatori, riducendone l'efficacia ed accorciandone la vita utile.

In secondo luogo, bassi rapporti *steam to carbon* (rapporto molare tra vapore e carbonio) significano minori spese dirette (per la materia prima acqua) e indirette (nei cicli di vaporizzazione dell'acqua stessa e di condensazione del vapore poi).

Inoltre, temperature quali quelle adoperate in questi test finiscono per simulare la situazione di alcune zone specifiche dei reattori industriali, quali ad esempio le zone d'ingresso dei reattori a tubo generalmente in uso, o anche zone in cui si verificano cali di temperatura per qualche evenienza particolare, come un intasamento.

Da ultimo, si segnala che i test sono stati condotti alimentando in ingresso anche una piccola percentuale di etano, ancora una volta col duplice fine di sottoporre i catalizzatori a test impegnativi e, nel contempo, riprodurre una situazione che si presenta nella realtà, visto che, per quanto si parli genericamente di *steam reforming* di metano, spesso ai *reformers* viene alimentato gas naturale, la cui composizione comprende idrocarburi superiori.

Nella prima parte di questo elaborato si descrivono le metodologie di produzione di *syngas*, con particolare attenzione allo *steam reforming*.

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

Infine vengono discussi i risultati ottenuti.

Vi è anche un capitolo aggiuntivo, dove si considerano test su uno dei tre catalizzatori impiegati, utilizzando due differenti granulometrie. I risultati di queste prove necessiteranno in futuro di ulteriori approfondimenti.

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1	3
Reforming di metano e catalizzatori	3
1.1 Steam Reforming.....	3
1.1.1 I moderni reattori industriali per lo steam reforming.....	6
1.1.2 I reattori industriali per lo steam reforming.....	7
1.2 Dry Reforming	7
1.3 Partial Oxydation.....	8
1.4 Reforming Autotermico	9
1.5 Reforming in reattori a membrana	9
1.6 Catalizzatori per Steam Reforming.....	10
1.7 Cause della disattivazione dei catalizzatori.....	11
1.7.1 Sinterizzazione	11
1.7.2 Formazione di carbonio.....	12
1.7.3 Avvelenamento da zolfo.....	14
Capitolo 2	17
Termodinamica e cinetica	17
2.1 Termodinamica.....	17
2.2 Cinetica.....	23
Capitolo 3	25
Setup sperimentale	25
3.1 I flussimetri	28
3.2 La pompa HPLC.....	29
3.3 Il microgascromatografo	30
3.3 La rielaborazione dei dati.....	32
Capitolo 4	33
I test	33
4.1 Il metodo sperimentale	34
4.2 I test in bianco	36
4.3 Le prove effettuate	38
4.4 Primo gruppo di test	39
4.5 Secondo gruppo di test	43
4.6 Terzo gruppo di test: prove di durata	51
Capitolo 5	59
Test supplementari, a granulometria differente, su Ni-A.....	59

Conclusioni.....	65
Appendice.....	67
Esempi di script Matlab utilizzati.....	67
A.1 Script per il calcolo dell'equilibrio.....	67
A.2 Script utilizzato al microgc con il tracciante	68
Riferimenti bibliografici.....	75

Introduzione

Il gas di sintesi e i suoi costituenti, monossido di carbonio ed idrogeno, sono ciascuno separatamente ricercati come materie prime per l'industria chimica: per esempio il gas di sintesi, con appropriato rapporto CO/H_2 è usato nella sintesi del metanolo, il monossido di carbonio nella sintesi dell'acido acetico e l'idrogeno nella sintesi dell'ammoniaca.

Il gas di sintesi può essere generato per mezzo di *steam reforming*, da una reazione di ossidazione parziale di idrocarburi liquidi o gassosi o anche per "gassificazione" di carbone, una definizione che include un gruppo complesso di reazioni. In ogni caso il *syngas* è la fonte più diffusa per la produzione di idrogeno puro e monossido di carbonio. In termini di volumi prodotti, l'idrogeno è di gran lunga più importante.

Lo *steam reforming* di gas naturale, composto per lo più da metano, è la metodologia preferita per l'ottenimento di *syngas* perché risulta il metodo più efficiente, con rese vicine all'equilibrio termodinamico

Ciò è possibile grazie all'impiego di un catalizzatore: 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. Attualmente quindi la ricerca in questo settore procede in questa direzione.

Capitolo 1

Reforming di metano e catalizzatori

Al giorno d'oggi il gas naturale è la fonte preferenziale per la produzione di *syngas*, una miscela di idrogeno e monossido di carbonio, da cui si può ottenere idrogeno purificato.

Per quanto il metano sia il principale componente del gas naturale sono presenti, in percentuali minori, anche idrocarburi superiori. Vi sono svariati procedimenti per produrre *syngas* a partire da gas naturale (Armor, 2005). Essenzialmente cinque sono le tecniche per condurre il cosiddetto *reforming* di metano.

1.1 Steam Reforming

Il principale processo industriale per la produzione di gas di sintesi è lo *steam reforming* su catalizzatori, per lo più a base nickel. Di norma si utilizzano reattori tubolari (vedi oltre) e si ottiene *syngas* con rapporti H₂/CO compresi tra 3 e 6 (Dong Weh-Sheng et al., 2002)

Questo processo è la base non solo per la produzione di idrogeno e gas di sintesi ma anche la premessa necessaria per giungere ad altri prodotti, ad esempio ammoniaca e metanolo.

Diversamente dalla gassificazione del carbone o dall'ossidazione parziale degli idrocarburi, che peraltro non sono processi catalitici, non è richiesta aria o ossigeno. Nella forma più semplice il processo di *steam reforming* di metano può essere idealmente riportato a quattro stadi fondamentali, come illustrato in Figura 1:

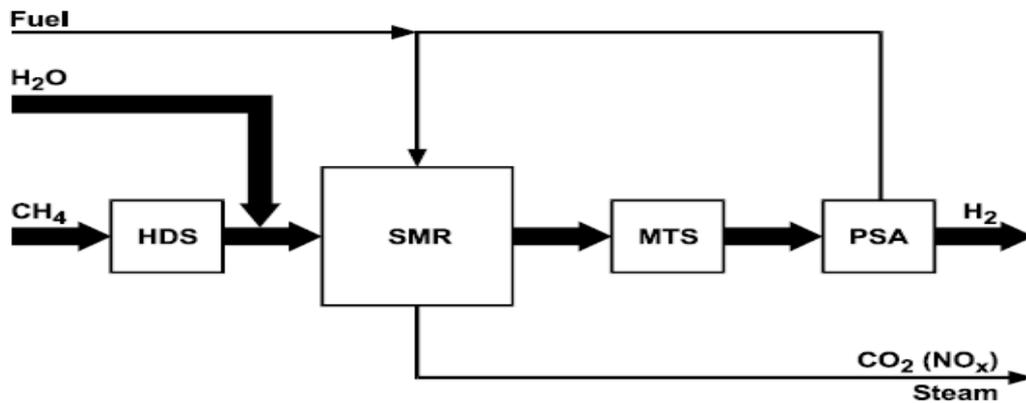
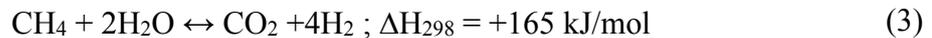
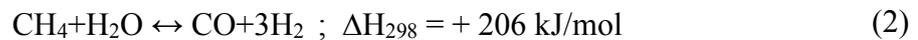


Figura 1: Schema semplificato di impianto per la produzione di idrogeno da metano ((Rostrup-Nielsen, 2003)

Il primo stadio consiste in una desolforazione dell'alimentazione perchè i catalizzatori utilizzati nel *reformer* sono estremamente vulnerabili all'avvelenamento da zolfo.

Nel secondo stadio avvengono le principali reazioni :



Queste reazioni si ottengono usualmente facendo sì che il flusso alimentato (idrocarburi + vapore) attraversi un letto di catalizzatore, di solito a base di nickel.

Dal momento che nel processo dominano le reazioni (1) e (2) la reazione globale è fortemente endotermica. Si dovrà quindi fornire molto calore. Industrialmente si procede sistemando dei bruciatori sulle pareti sopra, sotto o a fianco dei tubi dove avviene il *reforming*. Le alte temperature sono necessarie, oltre che per compensare l'endotermicità complessiva delle reazioni, anche per massimizzare la resa in *syngas*

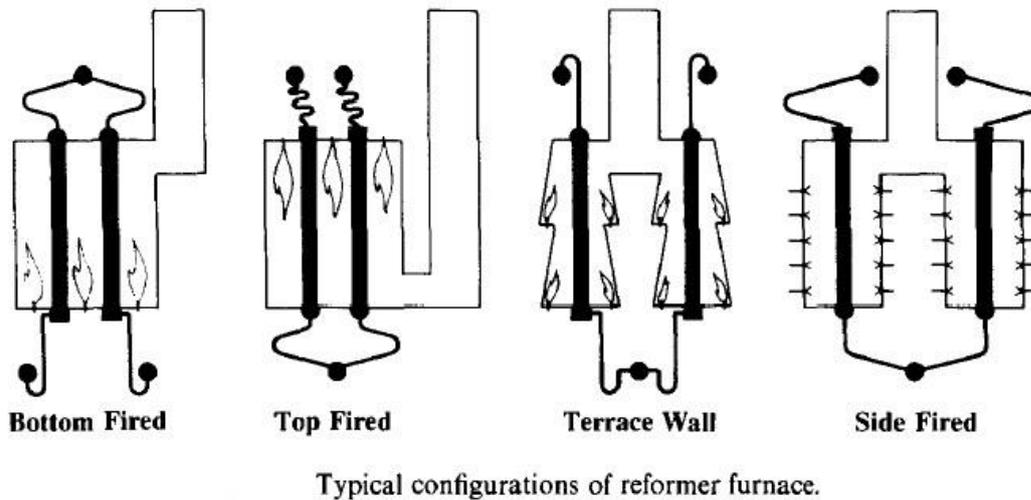
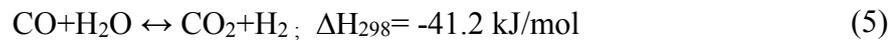


Figura 2: Tipica configurazione dei forni per refoming (Dybkjaer, 1994)

Nel terzo stadio il monossido di carbonio prodotto precedentemente reagisce con vapore per formare ulteriore idrogeno e anidride carbonica.. Questa reazione si chiama reazione di *Water Gas Shift* (WGS) e fu scoperta nel 1780 dall'italiano Felice Fontana:



Come si vede è una reazione debolmente esotermica. Così si aumenta la resa e si corregge il rapporto H_2/CO troppo alto che si ottiene dallo stadio precedente

Nel quarto ed ultimo stadio si procede alla separazione dell'idrogeno dalla corrente dei prodotti per mezzo di una stazione di *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Il metodo della PSA viene utilizzato nell'industria per separare una miscela di gas nei suoi vari componenti. Il cuore di questo processo è costituito da un materiale a base di zeolite, un minerale caratterizzato da una struttura cristallina con un'ampia superficie, che trattiene selettivamente le molecole di gas attraverso il meccanismo dell'adsorbimento fisico. Specificatamente il processo della *Pressure Swing Absorbtion* si sviluppa in quattro fasi che insieme formano un ciclo completo.

Nella prima, chiamata pressurizzazione dell'alimentazione, il gas viene introdotto nel letto di zeolite ad alta pressione, circa 30 bar, segue poi la fase di produzione, dove i gas indesiderati vengono adsorbiti nella zeolite, mentre l'idrogeno puro si concentra in cima al letto del minerale e viene estratto. La terza fase, di depressurizzazione, consiste appunto nel depressurizzare l'impianto in modo da poter espellere parte dei gas rimasti intrappolati nella

struttura cristallina della zeolite mentre nell'ultima, di ripulitura a bassa pressione, parte dell'idrogeno puro viene reimpresso nel letto del minerale, alla pressione di circa 200 mbar, in modo da favorire la rimozione dei gas rimasti sulla superficie della zeolite.

Nel suo complesso, quindi, il processo di *steam reforming* è endotermico e dalla stechiometria si evidenzia come avvenga con aumento del numero di moli. La termodinamica, come si vedrà, prevede che la produzione di idrogeno sia favorita in condizioni di alta temperatura, bassa pressione ed elevati rapporti *steam to carbon* (S/C).

1.1.1 I moderni reattori industriali per lo steam reforming

I primi brevetti riguardanti lo *steam reforming* di gas naturale furono registrati da BASF nel 1926 ed il primo impianto di *reforming* fu costruito negli anni '30. Tuttavia, la produzione su larga scala ebbe inizio solo coi primi anni '60, grazie alla scoperta di vasti giacimenti di gas in Europa e al conseguente passaggio dal carbone al gas naturale come materia prima. I moderni processi di *reforming* operano normalmente ad alte pressioni (tra 10 e 30 bar) e a temperature attorno a 1000 °C. La motivazione delle alte pressioni operative è preservare l'energia di compressione per le fasi di sintesi a valle (Padban e Becher, 2005).

Le alte temperature di *reforming* sono raggiunte in fornaci che racchiudono in enormi camere di combustione i reattori tubolari in cui effettivamente avvengono le reazioni. Il trasferimento del calore avviene dunque, per lo più, per irraggiamento. Solitamente le fornaci di *reforming* contengono, oltre ai bruciatori, 40-400 tubi, con un diametro di 7-15 cm ciascuno ed una lunghezza di 10-15 metri. La disposizione geometrica è scelta in modo tale da massimizzare il trasferimento di calore. Spesso alla sezione ad irraggiamento si accoppia una sezione a convezione in cui si effettua il recupero di calore dei fumi. Questo calore sarà poi utilizzato nella produzione di vapore o per preriscaldare la carica in ingresso.

Alternativamente è possibile usare un processo autotermico in cui una parte del gas naturale viene bruciata per innalzare la temperatura di ingresso nella fornace di *steam reforming* vera e propria. In entrambi i casi la buona gestione degli scambi termici è essenziale e, attualmente, si riescono a raggiungere efficienze termiche in un range tra l'80 e il 90 % . Dal momento che si produce CO₂ per combustione e per *reforming*, il suo sequestro diventerà indispensabile in un prossimo futuro (Trimm, 1998)

Proprio l'impatto economico, che le alte richieste energetiche dello *steam reforming* determinano, ha indotto a cercare vie alternative, che vengono brevemente illustrate nel seguito e che, tuttavia, ancora non hanno avuto ampia diffusione a livello industriale

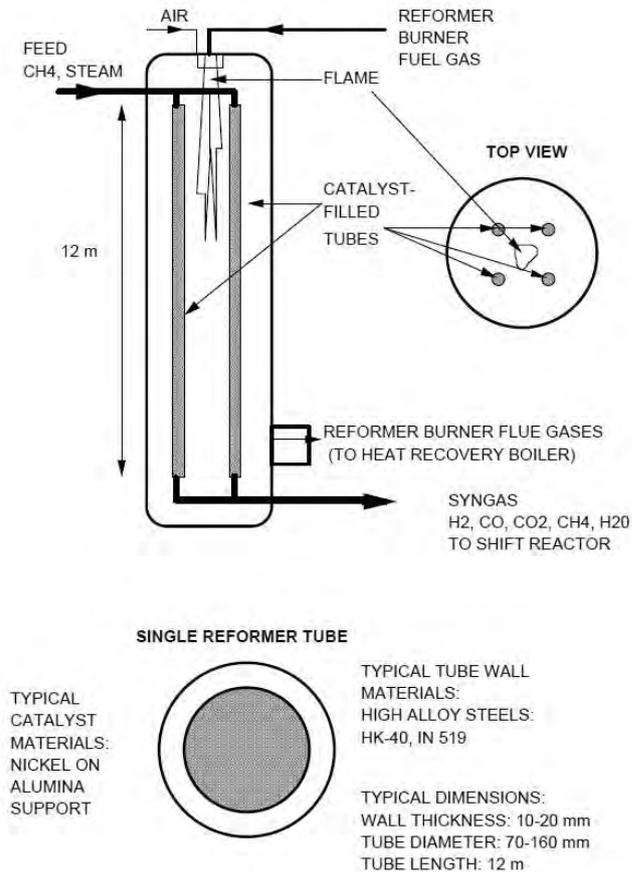
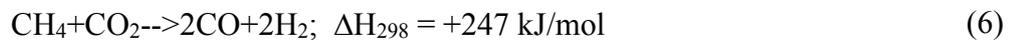


Figura 3 Configurazione per un semplice steam reformer (da Ogden,2001)

1.2 Dry Reforming

Il *dry reforming* di gas naturale è un processo in cui avviene una reazione tra metano e biossido di carbonio alla presenza di un catalizzatore e si ottiene un *syngas* con rapporto, in genere, $H_2/CO = 1$:



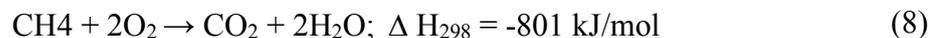
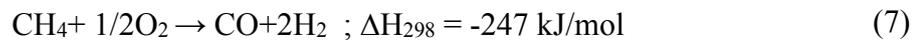
Proprio per il valore del rapporto H_2/CO questo è considerato il processo migliore come punto di partenza per la fabbricazione di combustili liquidi che abbiano H_2 e CO come materie prime. D'altro canto questo tipo di *reforming* è considerato molto dispendioso perché, essendo molto endotermico, consuma grandi quantità di energia. Inoltre vi è una grande produzione di prodotti secondari, tipicamente *coke*, che finiscono col depositarsi sulla superficie del catalizzatore annullandone l'attività e accorciandone la vita utile. Questa forte propensione alla formazione di nerofumo è da imputarsi all'utilizzo di CO_2 come reagente. Infatti il *dry reforming* è l'unico processo di *reforming* del metano in cui entrambi i reagenti contengono carbonio.

La principale sfida per l'applicazione industriale del *dry reforming* è collegata allo sviluppo di materiali che siano cataliticamente attivi e allo stesso tempo presentino una bassa velocità di formazione di *coke*, sia sui catalizzatori stessi che nelle zone fredde dei reattori.

Un metodo per controllare la formazione di carbonio in questo genere di processi sembra essere l'utilizzo di supporti per i catalizzatori che favoriscano la reazione di dissociazione della CO_2 in CO ed O , utili per così dire a "ripulire" le superfici metalliche (Ross, 1985)

1.3 Partial Oxydation

L'ossidazione parziale di metano è un processo catalitico in cui il metano reagisce direttamente con ossigeno in presenza di un catalizzatore, ed il prodotto di reazione è un *syngas* con un buon rapporto H_2/CO . Lo schema di reazione è il seguente:



In questo caso si tratta di un processo esotermico e quindi energeticamente si tratterebbe di un processo più economico rispetto a *steam* e *dry reforming*. D'altro canto però i due reagenti, CH_4 e O_2 , sono di difficile gestione dal punto di vista della sicurezza, potendo dar luogo ad esplosioni, e inoltre l'ossigeno puro è un reagente costoso.

In verità, la *Partial Oxydation* può essere condotta anche per una via alternativa e non catalitica. Si tratta allora di operare per via termica, a temperature che possono raggiungere i

1500 °C e ad elevate pressioni (fino a 40 bar). Anche in questo caso è la sicurezza a destare le maggiori preoccupazioni.

1.4 Reforming Autotermico

Questo processo è, per così dire, la combinazione dello *steam reforming* e della *partial oxydation*. In questo caso l'alimentazione è costituita da tre reagenti H₂O, CH₄ e un flusso di ossigeno puro, O₂. L'ideazione di questo procedimento ancora una volta persegue un obiettivo di economicità, perchè l'energia termica richiesta è generata dall'ossidazione parziale del metano senza che vi sia necessità di fornire calore dall'esterno.

Con questo metodo si ottiene una miscela con rapporti H₂/CO tra 1 e 2 circa, in dipendenza della composizione della miscela reagente introdotta all'ingresso del reattore.

L'aggiunta di vapore alla miscela reagente comporta sia una maggiore resa in idrogeno che un abbassamento delle temperature del letto catalitico. Ciò significa reattori meno voluminosi e una minore disattivazione termica del catalizzatore rispetto al processo di ossidazione parziale. I costi d'impianto saranno quindi inferiori rispetto allo *steam reforming*. Lo stesso non si può dire per i costi di esercizio, vista la necessità di addurre ossigeno al reattore.

1.5 Reforming in reattori a membrana

Una promettente tecnologia è il *reforming* in reattori a membrana, in cui le reazioni di *steam reforming*, *water gas shift* e anche la purificazione dell'idrogeno avvengono tutte nello stesso reattore. Si introducono metano e vapore, sotto pressione, nel reattore, precedentemente caricato di catalizzatore. A una estremità del reattore vi è una membrana di palladio selettivamente permeabile all'idrogeno. Man mano che la reazione procede l'idrogeno è guidato attraverso la membrana dalla differenza di pressione. In funzione della temperatura, pressione e lunghezza del reattore il metano può essere convertito completamente e l'idrogeno prodotto estremamente puro. Coll'avanzare della reazione l'idrogeno ottenuto viene allontanato. Come è noto dalla termodinamica, infatti, l'allontanamento di un prodotto provoca un aumento del grado di conversione della reazione a parità di temperatura. Questa maniera di operare consente temperature di esercizio più basse. Un potenziale beneficio di questo sistema

è la semplificazione del *design* di processo e la riduzione dei capitali investiti dal momento che tutto avviene in un'unica camera di reazione.

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

1.6 Catalizzatori per Steam Reforming

Le due caratteristiche più importanti che deve avere un catalizzatore per *steam reforming* di metano sono la sua attività nei confronti della reazione di interesse e la sua resistenza nei confronti della formazione di carbonio. Inoltre il catalizzatore deve presentare una grande stabilità termica per mantenere a lungo, nelle condizioni di processo, comprese tra 500 e 900 °C circa, le proprie caratteristiche. Un'altra dote che devono presentare questi catalizzatori è un'alta resistenza all'avvelenamento, che è fra le maggiori cause del decadimento dell'attività. Diversi metalli di transizione possono essere usati come catalizzatori nei processi di *reforming*, ma il nickel è quello più diffuso per ragioni di economicità e perchè di comprovata efficacia. Inoltre, vari sono gli ossidi metallici che si utilizzano come supporto ai catalizzatori, con l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, un materiale poco costoso con elevata stabilità termica, ad avere la più larga diffusione. Proprio la stabilità termica ha grande importanza per il funzionamento del sistema, con il supporto del catalizzatore che deve avere funzione refrattaria per evitare che il metallo di transizione si fonda. Per lo *steam reforming* di metano si usano anche metalli nobili come Ru, Rh, Pd, Pt (Ross,1985). In ogni caso il nickel resta il più diffuso. L'attività del catalizzatore a base di nickel è influenzata dalla superficie specifica. Per tale ragione il supporto ha anche la funzione di aumentare l'area superficiale. In realtà, l'attività intrinseca del catalizzatore non è, di norma, un fattore limitante: la maggior parte dei catalizzatori industriali hanno attività estremamente elevata (*turnover number* $\sim 0,5\text{s}^{-1}$ per $T = 450\text{ °C}$, $P = 1\text{ bar}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 10$), che però non può essere sfruttata a pieno in quanto la

reazione è controllata dai fenomeni di trasporto di materia e, soprattutto, di calore (Rostrup-Nielsen et al., 2002). Solitamente il contenuto in peso in nickel di un catalizzatore non supera il 15-20%: per quanto l'area superficiale del Ni aumenti con percentuali maggiori in peso, la dispersione o l'utilizzazione del Ni tende a decrescere col crescere del contenuto in nickel stesso. Quindi l'attività non crescerà ulteriormente (Rostrup-Nielsen et al., 2002).

L'influenza del supporto catalitico va ulteriormente sottolineata. Non solo determina la dispersione delle particelle di metallo cataliticamente attivo e la resistenza del catalizzatore al *sintering* (si veda oltre) ma influenza anche la reattività e la resistenza al coke, e in alcuni casi può avere attività catalitica esso stesso. Tra i supporti più utilizzati α - e γ - Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , SiO_2 , ZrO_2 e TiO_2 : tutti presentano buona porosità che consente lunghi tempi di contatto tra reagenti e catalizzatore. Ha anche importanza che sia mantenuta un'ampia superficie attiva: il supporto può dar luogo a migrazione e coalescenza delle particelle di metallo.

Un altro tema che forse vale la pena affrontare descrivendo l'utilizzo dei catalizzatori è la loro pezzatura e la forma delle particelle. La forma del catalizzatore, infatti, va ottimizzata per garantire la massima superficie specifica con le minori perdite di carico possibili. Le perdite di carico dipendono dal grado di vuoto del letto impaccato e diminuiscono all'aumentare della dimensione media dei grani di catalizzatore. Si utilizzano quindi *pellets* di elevato diametro esterno e con un elevato grado di vuoto. Si tratta generalmente di anelli o cilindretti forati o anche altre forme particolari studiate, appunto, per massimizzare il grado di vuoto. L'aumento delle perdite di carico ha controindicazioni legate ai costi di esercizio ma, soprattutto, può avere conseguenze sull'efficienza del trasporto di calore, che è il vero fattore limitante del sistema, e, conseguentemente, anche sul fenomeno di formazione del nerofumo (*coke*).

1.7 Cause della disattivazione dei catalizzatori

1.7.1 Sinterizzazione

Il *sintering* è il fenomeno di agglomerazione dei cristalli della fase attiva del catalizzatore, che porta alla diminuzione della superficie attiva e quindi a una perdita di attività. Non ha importanza solo la minore dispersione delle particelle attive ma anche il fatto che esse tendano ad agglomerarsi per così dire in cristalli "ideali" che, di conseguenza, risultano meno reattivi.

Vi è una regola, detta regola di Tamman, che permette di prevedere la sinterizzazione a temperature sopra $0.5 \cdot T_m$ dove $T_m = \text{melting temperature}$ ($^{\circ}\text{K}$) (temperatura di fusione). Già a $0.33T_m$ comunque (temperatura di Huttig) ci si aspetta una diffusione superficiale.

Quanto velocemente proceda il fenomeno della sinterizzazione dipende da svariati fattori, a partire dal metallo considerato, la grana cristallina iniziale e la distribuzione delle dimensioni dei cristalli, la natura del supporto. In ogni caso i fattori più importanti sono la temperatura e l'atmosfera in contatto col catalizzatore: per esempio la presenza di acqua incrementa notevolmente il *sintering*.

1.7.2 Formazione di carbonio

La formazione di carbone è una sfida nei processi di *steam reforming*. La probabilità per la formazione di carbone è più elevata quando il rapporto *steam to carbon* è basso o nel caso di *reforming* con CO_2 .

Nei processi di *steam reforming* la formazione di carbone è evitata per mezzo di opportuni accorgimenti nella scelta della forma del catalizzatore e nella progettazione di processo. Le reazioni che portano alla formazione di carbone sono (Trimm, 1998):



La reazione (11) è generalmente indicata come "reazione di Boudouard", la reazione (10) come "riduzione del CO", e la reazione (9) come "*cracking* del metano". La reazione (12) descrive come dagli idrocarburi possano aver origine, a causa delle alte temperature, intermedi carboniosi che condensano sulle superfici. Le reazioni (9), (10) e (11) sono reversibili e possono anche costituire il punto di partenza per la rimozione di carbone.

L'origine del *coke* che si deposita sulle superfici di nickel è abbastanza chiara, per quanto non tutti gli aspetti del processo abbiano trovato una spiegazione piena. Si ritiene che gli

idrocarburi si dissociano per dar luogo a una forma allotropica del carbonio monoatomico particolarmente reattiva (C_α). Buona parte del C_α subisce, a causa delle alte temperature, una gassificazione ma una piccola parte subisce una conversione nella meno attiva forma di C_β (Figura 4), probabilmente per polimerizzazione e riarrangiamento del C_α .

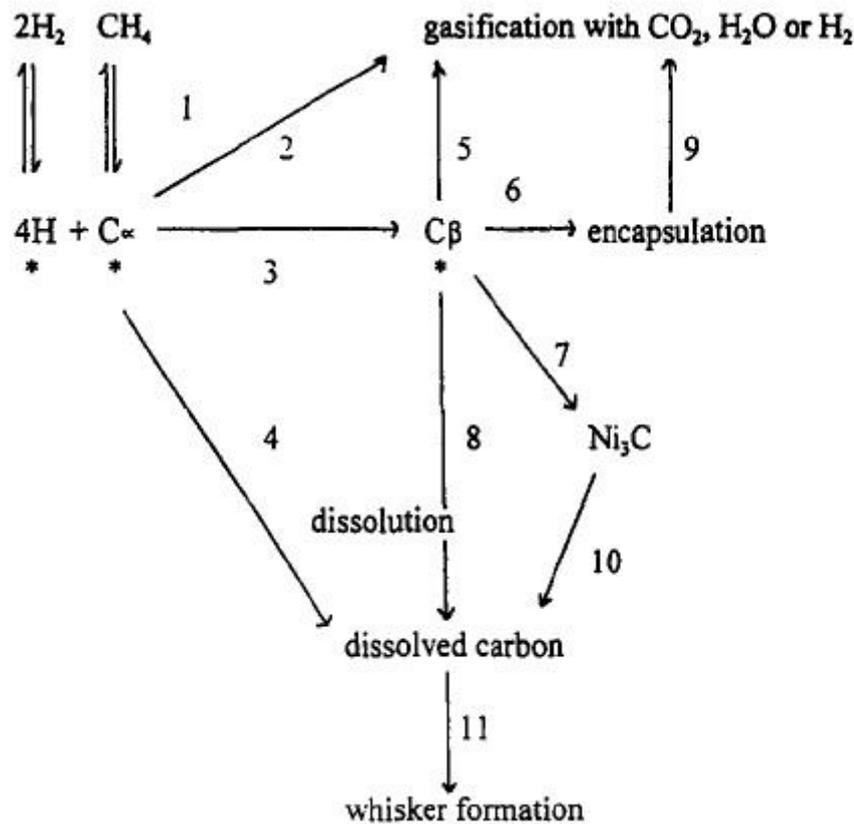


Figura 4 Forme allotropiche del carbonio e loro trasformazioni (Trimm D.L. 1997)

Differenti tipi di carbonio depositato possono derivare dalle reazioni che formano nerofumo e cioè carbone filamentoso (*whisker carbon*), carbone incapsulante (*encapsulating carbon o gum*) e carbone pirolitico (*pyrolytic carbon*). La formazione di carbone filamentoso è la tipologia più distruttiva di carbone. E' caratterizzato da lunghe nanofibre filamentose formate dalla decomposizione di monossido di carbonio, metano o idrocarburi superiori sulle particelle di Ni in miscele gassose in cui il rapporto *steam to carbon* sia troppo basso e la temperatura sopra un determinato limite. I filamenti di carbonio crescono per la reazione degli idrocarburi ad un'estremità della particella di Ni e nucleazione del carbonio alla faccia opposta. Una crescita continuativa può portare alla disgregazione della matrice del catalizzatore e ad un aumento delle perdite di carico nel reattore. Il carbonio filamentoso presenta un più alto contenuto energetico della grafite. Questo significa che operare in

condizioni in cui la termodinamica predica la formazione di grafite può essere possibile senza che si formi nerofumo sul catalizzatore. Le condizioni limite per la formazione del Carbonio sono anche funzione della grana cristallina delle particelle di nickel. Più piccoli sono i cristalli di nickel più sono resistenti alla formazione di carbone. Studi hanno dimostrato (Rostrup-Nielsen et al. ,2002) che la temperatura all'insorgere della formazione di nerofumo risulta 100 gradi centigradi più alta per catalizzatori con grana cristallina piccola (7 nm) rispetto a catalizzatori a grana più grossolana (100nm).

Il carbonio incapsulante può facilmente formarsi nel caso di alimentazione di idrocarburi ad elevato peso molecolare o miscele ricche di aromatici. I rischi del deposito di carbonio incapsulante sono vieppiù accresciuti nel caso di bassa temperatura, basso rapporto S/C ed alta temperatura di ebollizione della miscela di idrocarburi. Il carbonio incapsulante è una pellicola sottile di pochi strati atomici di grafite, che ricopre le particelle di nickel e porta alla deattivazione del catalizzatore.

Con il termine carbone pirolitico ci si riferisce al *cracking* termico degli idrocarburi. Esso si forma per esposizione degli idrocarburi superiori ad alte temperature. Nei *reformers* tubolari si manifesta a occhio nudo in zone rossastre sulle pareti dei tubi, conosciute come "*hot bands*". Come si diceva il carbone pirolitico si forma per *cracking* termico di idrocarburi superiori, spesso correlato a perdita di attività catalitica dovuta ad avvelenamento da zolfo.

1.7.3 Avvelenamento da zolfo

I catalizzatori di *steam reforming* sono soggetti all'avvelenamento da zolfo. Nelle condizioni di *steam reforming*, tutti i composti solforati sono convertiti in H₂S, che viene chemisorbito sulla superficie del nichel:



La frazione all'equilibrio dell'area superficiale del nichel coperta di zolfo (la copertura di zolfo, θ_s) dipende dalla temperatura e dal rapporto $P_{\text{H}_2\text{S}} / P_{\text{H}_2}$. Si può valutare con l'espressione:

$$\theta_s = 1.45 - 9.53 \times 10^{-5} T + 4.17 \times 10^{-5} T \ln (P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}) \quad (14)$$

Lo zolfo è un potente veleno per qualunque catalizzatore di *reforming* (Rostrup-Nielsen, 2002).

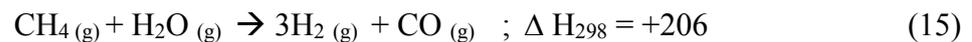
Questo avvelenamento, peraltro, è almeno in linea teorica reversibile; la rigenerazione del catalizzatore può essere infatti ottenuta esponendolo ad un'atmosfera ricca idrogeno e quindi favorendo la reazione inversa a quella vista in precedenza, oppure ossidando con vapor acqueo, fino a recuperare quasi completamente l'attività originale. Lo zolfo di per sé non causerà un blocco catastrofico del *reformer* ma comporterà un decrescere dell'attività fino al punto in cui la conversione del metano non sia più a livelli accettabili. In pratica, però, la disattivazione del catalizzatore favorisce la formazione di *hot spots* e, conseguentemente, di nerofumo, per cui diviene inevitabile la sostituzione del catalizzatore stesso. Per questa ragione, nelle installazioni industriali è di estrema importanza la rimozione dello zolfo dalla carica, a monte del reformer. La desolforazione del gas naturale (o del metano) può essere effettuata in letti impaccati a base di ossido di zinco

Capitolo 2

Termodinamica e cinetica

2.1 Termodinamica

La reazione globale di *reforming* di metano con vapore è descritta dall'equazione:



Dalla stechiometria si intuisce che la reazione dà luogo ad un'espansione volumetrica del gas, passando da due a quattro moli. La reazione inoltre è fortemente endotermica. Ciò significa che è termodinamicamente favorita in condizioni di bassa pressione ed alta temperatura.

Le variazioni dell'entalpia (ΔH), dell'energia libera di Gibbs (ΔG) e le relative costanti di equilibrio della reazione in funzione della temperatura sono riportate in tabella 1. I dati termodinamici presentati nella tabella ci consentono di identificare le temperature a cui si ha una conversione sufficiente. La **Figura 5** si riferisce alle tre reazioni fondamentali nel processo di *steam reforming* di metano: lo *steam reforming* propriamente detto, la decomposizione del metano e la gassificazione del carbone.

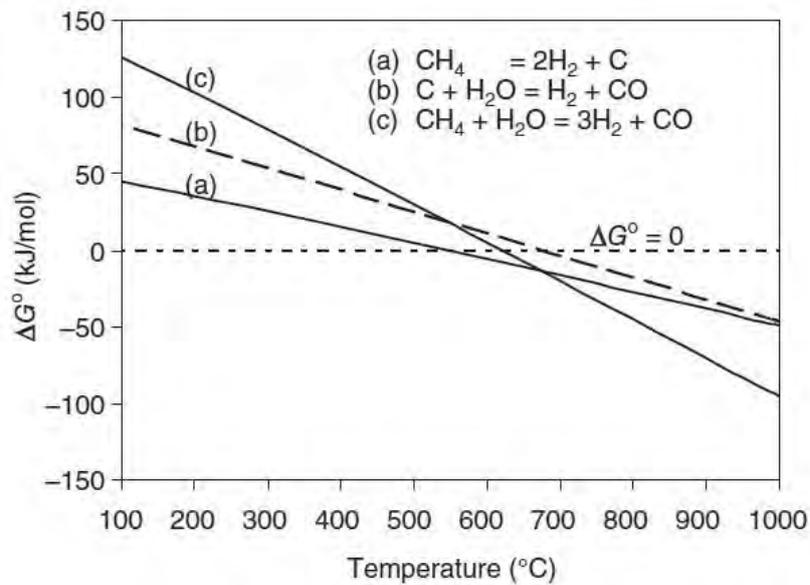


Figura 5 Variazione di ΔG° con la temperatura per le reazioni fondamentali nello SMR (da Mbodjii 2012)

Vi è rappresentata la variazione di ΔG° in funzione della temperatura, nella forma di un diagramma di Ellingham. Si nota chiaramente come il ΔG° per tutte le tre reazioni diminuisca al crescere della temperatura, ancora una volta suggerendo che la produzione di idrogeno sia favorita dall'alta temperatura. Si vede anche che la decomposizione del metano, la reazione responsabile del depositarsi del nerofumo, è la più favorita a bassa temperatura, già cioè attorno ai 500 $^\circ\text{C}$. D'altro canto MSR e gassificazione del carbone richiedono temperature più elevate (sopra i 700 $^\circ\text{C}$) per ottenere rese adeguate. Questo significa che il trasferimento di calore sarà un parametro critico di progetto.

Le conversioni del metano all'equilibrio, al crescere della temperatura, calcolate a diversi rapporti S/C e pressioni tra 1 e 20 bar sono mostrate in **Figura 6**.

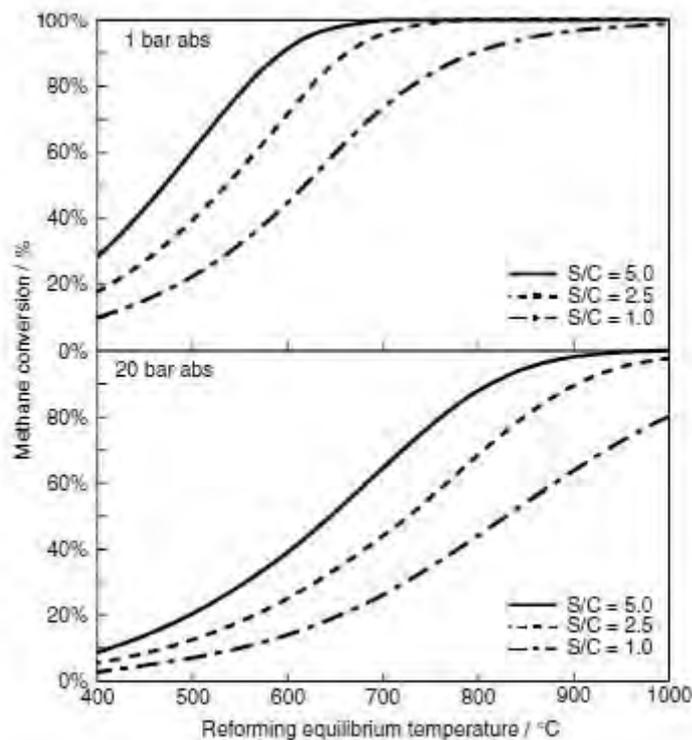


Figura 6: Conversione del metano in funzione della temperatura, S/C e pressione (da Rostrup Nielsen, 2002)

La conversione del metano cresce per rapporti S/C più alti e invece cala con pressioni crescenti, com'è prevedibile della stechiometria (Rostrup Nielsen, 2002)

Sembrerebbe, dai soli dati termodinamici, che una conversione completa del metano si possa raggiungere attorno a 700°C, alla pressione di 1 bar, con rapporto S/C > 2.5, mentre nel caso di 20 bar occorrerebbe una temperatura sopra i 900 °C.

E' stato precedentemente sottolineato come gli attuali catalizzatori per steam reforming siano vulnerabili alla deposizione di nerofumo. La presenza di vapore in eccesso può eliminare o quantomeno limitare la formazione di carbone. Quindi, nonostante per la stechiometria sia necessario semplicemente un rapporto S/C pari ad 1, in pratica si usano rapporti compresi tra 3.0 e 3.5.

Anche le composizioni all'equilibrio di H₂ e CO si possono ricavare dalla termodinamica. In vista dell'utilizzo dei prodotti del processo, il rapporto H₂/CO sarà poi adeguato agendo sulla reazione di WGS, ottimizzando l'azione dei catalizzatori o le condizioni operative.

Tabella 1: Proprietà termochimiche della reazione di reforming di metano con vapore (da Liu et al., 2010)

Thermodynamic Data for the Steam Methane Reforming (SMR) Reaction			
Temperature (°C)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	Log K
25	205.885	141.932	-24.868
75	208.156	131.025	-19.66
125	210.269	119.801	-15.718
175	212.225	108.32	-12.626
225	214.026	96.629	-10.133
275	215.675	84.764	-8.078
325	217.179	72.755	-6.354
375	218.541	60.626	-4.886
425	219.769	48.397	-3.621
475	220.867	36.085	-2.52
525	221.841	23.703	-1.551
575	222.698	11.264	-0.694
625	223.442	-1.222	0.071
675	224.077	-13.747	0.757
725	224.608	-26.303	1.377
775	225.037	-38.883	1.938
825	225.369	-51.481	2.449
875	225.608	-64.092	2.916
925	225.76	-76.711	3.345
975	225.831	-89.335	3.739
1000	225.838	-95.648	3.925

L'influenza dei diversi parametri e dei loro effetti può essere sinteticamente riassunta nella tabella 2. Si noti che per quanto riguarda la formazione di nerofumo un'indicazione '-' significa che la formazione è limitata.

Tabella 2: Influenza dei parametri nello steam reforming di metano (adattata da Alkhaldi(2005))

	Conversione del metano	Rapporto CO/CO2	Formazione di coke
Temperatura più alta	+	+	+
Pressione più alta	-	-	-
Rapporto S/C più alto	+	-	-
Tempi di residenza più alti	+	/	+

Queste conclusioni peraltro sono confermate anche da una serie di simulazioni condotte col software Cantera, con l'opzione multifase. I calcoli prevedono anche la formazione di carbone, qualora le condizioni lo favoriscano.

Si riportano di seguito i diagrammi che illustrano quanto calcolato.

Nei tre grafici si analizza la situazione, in presenza o meno di etano (**Figura 7**, **Figura 8**, **Figura 9**).

I fatti più interessanti da notare, oltre al calo della conversione con la pressione evidenziato nel primo diagramma e alla formazione di carbonio, come preventivato, per $S/C < 1$ e anche un po' oltre, nel secondo diagramma, sono che :

- per ottenere conversioni vicino all'unità sia necessario salire molto di temperatura, sopra i 900/950°C;
- in presenza di etano vi sia una zona a conversione negativa, imputabile al fatto che l'etano già a bassa temperatura si converta in metano
- a bassi rapporti S/C la conversione cali drammaticamente

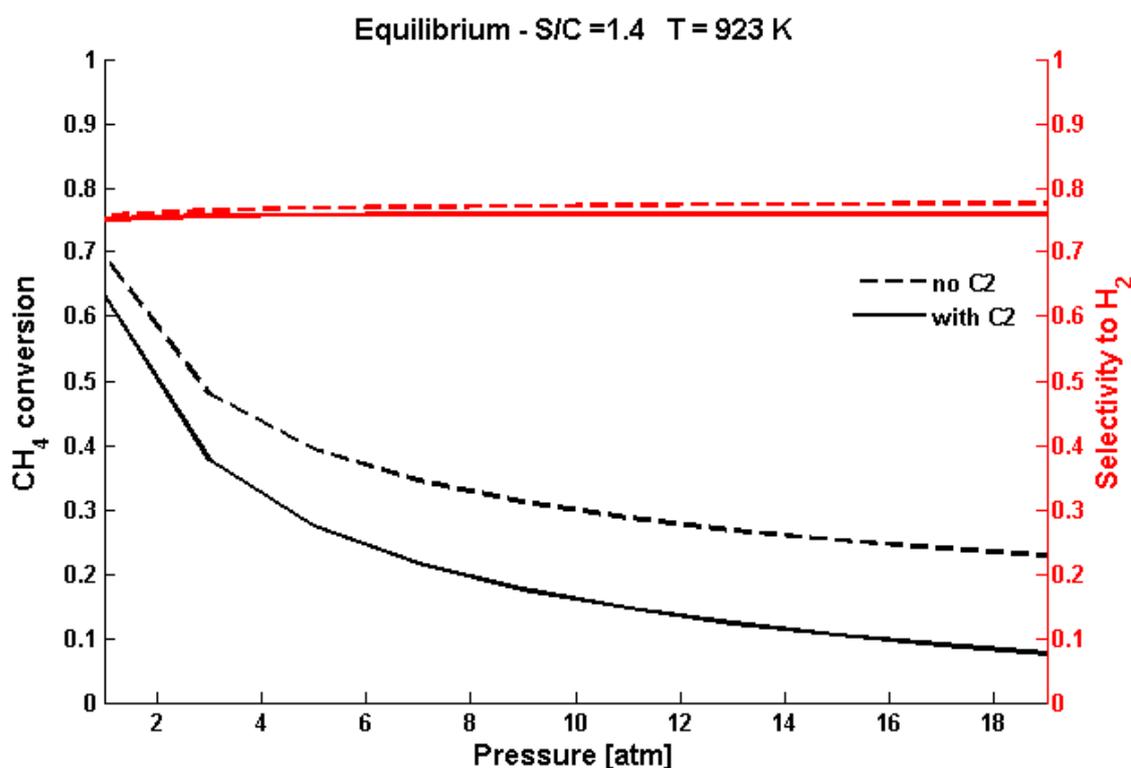


Figura 7 Andamento della conversione di metano e della selettività a idrogeno in funzione della pressione, in presenza o meno di etano

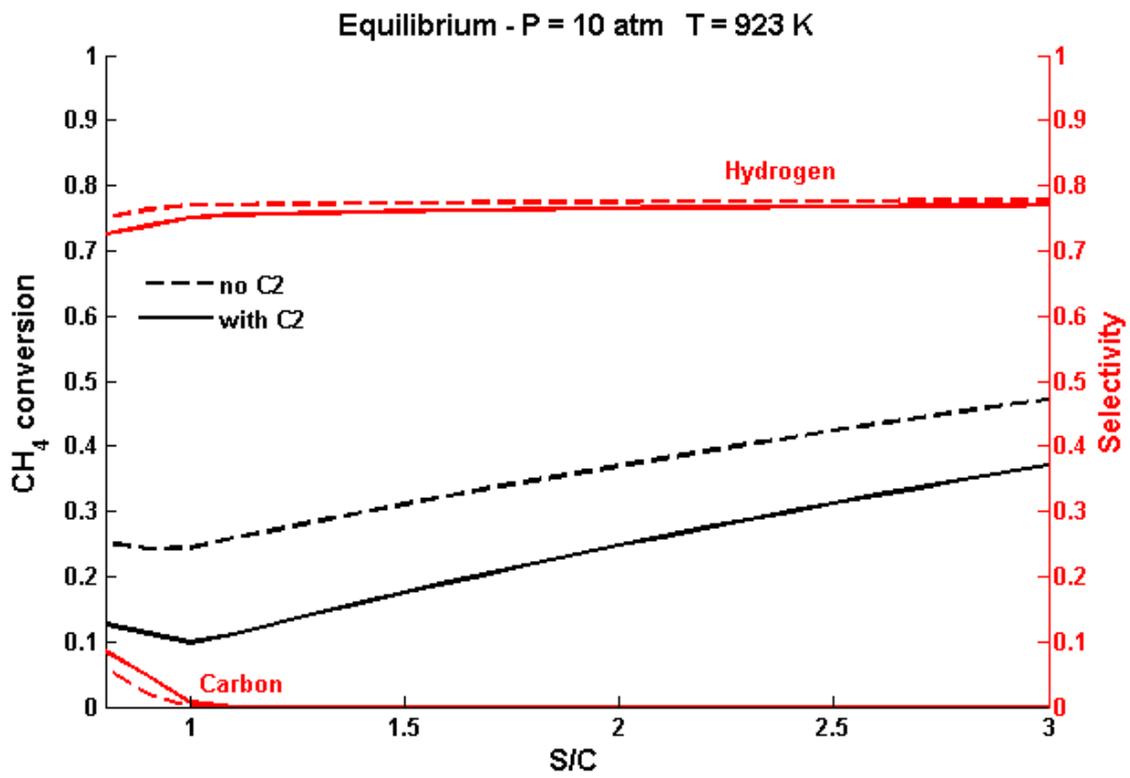


Figura 8 Andamento della conversione di metano e della selettività a idrogeno in funzione di S/C, in presenza o meno di etano

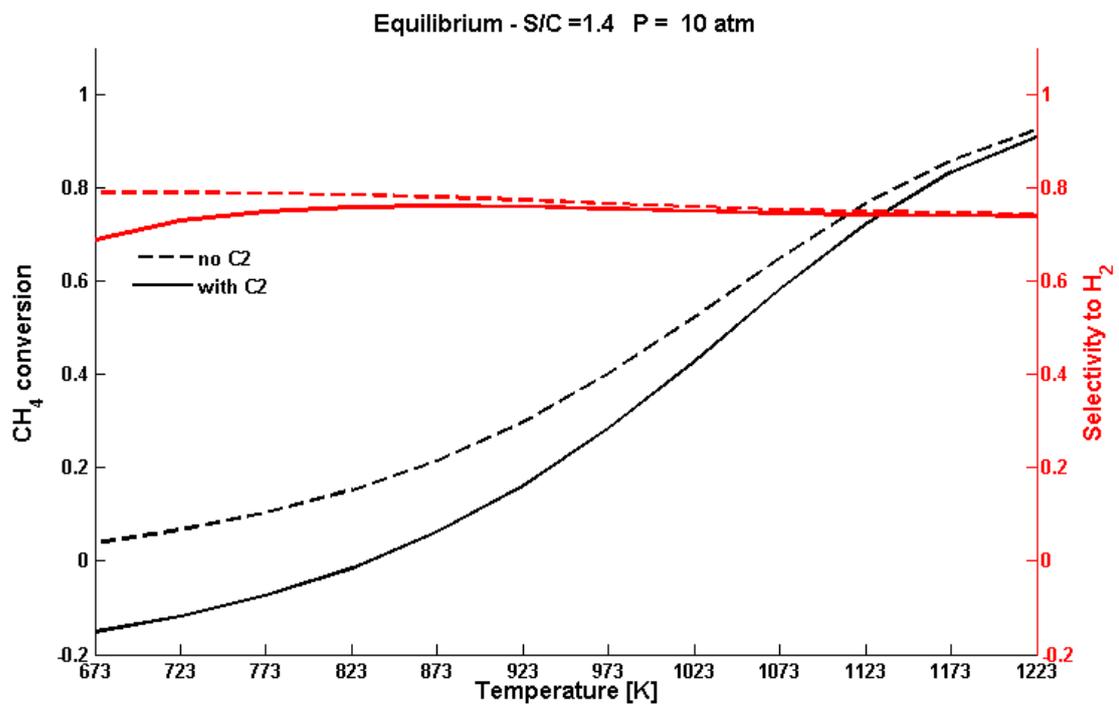


Figura 9 Andamento della conversione di metano e della selettività a idrogeno in funzione della temperatura, in presenza o meno di etano

2.2 Cinetica

Lo steam reforming di metano è descritto da un gruppo di tre equazioni, come proposto da Xu e Froment (1989), (Capitolo 1, equazioni (2), (4) e (3)).

Applicando il meccanismo di Langmuir-Hinshelwood e semplificando come da metodo di Houghen-Watson, le espressioni per le velocità di reazione che ne risultano sono:

$$R_{SMR} = \frac{k_{SMR}}{P_{H_2}^{2.5}} \times \frac{(P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO}/K_{SMR})}{DEN^2} \quad (16)$$

$$R_{WGS} = \frac{k_{WGS}}{P_{H_2}} \times \frac{(P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2}/K_{WGS})}{DEN^2} \quad (17)$$

$$R_{GlobSMR} = \frac{k_{GlobSMR}}{P_{H_2}^{2.5}} \times \frac{(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - P_{H_2}^4 P_{CO_2}/K_{GlobSMR})}{DEN^2} \quad (18)$$

con :

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O}/P_{H_2} \quad (19)$$

Dove R_j sono le velocità delle reazioni di *steam reforming* del metano (SMR), *water gas shift* (WGS) e la reazione “globale” (GlobSMR).

I coefficienti di velocità delle reazioni (k_j) e le costanti di adsorbimento dei gas (K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_4} , K_{H_2O}) hanno una dipendenza dalla temperatura riconducibile alla legge di Arrhenius.

Le espressioni ricavate da Xu e Froment sono state ottenute studiando uno *steam reforming* su catalizzatori a base di Ni/MgAl₂O₄.

Il meccanismo ottenuto prevede i seguenti passaggi:

- L’H₂O reagisce con gli atomi di nickel sulla superficie del catalizzatore, convertendosi in ossigeno adsorbito e idrogeno gassoso;
- L’H₂ formatosi viene direttamente liberato nella fase gassosa e/o l’H₂ gassoso si trova in equilibrio con H adsorbito e H₂;

- Il metano viene adsorbito sugli atomi di nickel del catalizzatore. Qui potrà reagire con l'ossigeno adsorbito o dissociarsi per formare radicali CH_x adsorbiti, con $x = 0-3$;
- L'ossigeno adsorbito e i radicali contenenti carbonio reagiscono per dar luogo a CH_2O , CHO , CO o CO_2 chemisorbiti;
- CO e CO_2 si formano a partire dalle specie CHO e CH_2O .

Il modello è basato su uno schema in 13 passaggi e assume che le reazioni superficiali degli intermedi contenenti carbonio con l'ossigeno adsorbito siano determinanti per la velocità di reazione, suggerendo così indirettamente che la concentrazione di ossigeno determini per larga parte la cinetica di reazione.

Questo generico inquadramento cinetico è tuttora utilizzato nella modellazione di reattori industriali. Non va nascosto però che molte sono le limitazioni evidenziate. Per esempio ricercatori successivi (Rostrup-Nielsen, 1995) hanno rilevato che l'attuale comprensione della dissociazione del metano sembra chiarire che questa non proceda attraverso l'adsorbimento di un precursore ossigeno. Studi più recenti (Wei, 2004) segnalano come le velocità di reazione siano riconducibili alla pressione parziale di metano, ma siano indipendenti dalla pressione parziale di H_2O . Questo meccanismo porterebbe a ipotizzare che sia la reattività del metallo utilizzato nel catalizzatore nei confronti dei legami C-H a governare l'intera cinetica ed enfatizzerebbe il ruolo della scelta del catalizzatore appropriato: in generale un buon accoppiamento tra metallo e supporto catalitico risulterà in una migliore *performance*.

Capitolo 3

Setup sperimentale

In questo capitolo sono descritti gli strumenti analitici e l'impianto sperimentale utilizzati durante lo svolgimento della tesi all'interno del CRELAB (Chemical REaction LABoratory), presso il dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

In **Figura 8** è rappresentato il reattore utilizzato per i test.

I gas sono alimentati per mezzo di tre linee ad alta pressione. Rispettivamente, una linea per la miscela idrocarburica (90% metano, 10% etano), una per l'idrogeno ed una per un gas inerte, nel caso specifico azoto, il cui utilizzo verrà chiarito nel seguito.

I flussi gassosi sono regolati per mezzo di flussimetri massivi.

Tra le bombole per i gas ed i flussimetri vi sono due riduttori di pressione in serie per abbassare la pressione fino a 30 bar, il primo, e fino a 15 bar, il secondo, al fine di una più accurata regolazione della pressione gassosa. Tra i due riduttori di pressione è inframmezzato un filtro in acciaio sinterizzato, con i pori del diametro medio di 7 micron, per trattenere eventuali impurezze presenti nella corrente gassosa e proteggere così i misuratori di flusso.

Dopo aver attraversato un connettore che incrocia i flussi e superato una valvola pneumatica normalmente chiusa per ragioni di sicurezza, i gas secchi vengono miscelati con un flusso di vapore generato da acqua deionizzata alimentata, per mezzo di una pompa da HPLC (High Pressure Liquid Chromatography), ad un evaporatore. All'interno di quest'ultimo la corrente viene preriscaldata con un passaggio in equicorrente con la linea del vapore. Siccome si è già a 10 bar di pressione la temperatura di ebollizione dell'acqua sarà di circa 180°C: per evitare rischi di condensazioni la temperatura viene mantenuta a 350°C grazie a un controllo di temperatura Eliwell.

Parallelamente alla prima valvola ve ne è un'altra, gemella, che controlla una linea a bassa pressione, che si utilizza, per esempio, quando sia necessario inertizzare il reattore, ridurre il catalizzatore, ossidare il nerofumo accumulatosi.

Si segnala anche la presenza di una valvola solenoidale, che serve a controllare le operazioni in remoto, grazie a un pc.

Ancora una volta per ragioni di sicurezza, è prevista inoltre una valvola di sovrappressione (Swagelok SS-4R3A) che, in caso di necessità, scarica in cappa.

Delle fasce termostate assicurano che la temperatura rimanga a 350°C fino all'ingresso del reattore, che è realizzato con un tubo in Inconel 600 (lunghezza 30 cm, diametro interno 12,5 mm) riscaldato in un forno apribile. Alle estremità del tubo sono posizionati due connettori Swagelok da 5/8". Il forno viene mantenuto chiuso con una fascia metallica assicurata con una vite.

Un software (CX-Thermo) installato su un *personal computer* gestisce la temperatura con un termoregolatore Omron E5CC. Le termocoppie di controllo sono installate una al centro del letto catalitico per monitorarne l'effettiva temperatura e un'altra tra il reattore e il refrattario che funge da isolamento nel forno.

A valle del reattore sono posizionati dapprima un condensatore totale e quindi le linee che vanno all'analisi e allo scarico.

Subito dopo il condensatore si trova una valvola di *back pressure* per il controllo manuale della pressione (Swagelok, KBP 1J0A4A5A20000). La regolazione avviene sfruttando la presenza, in testa al reattore, di un trasduttore di pressione (Sensor Technics, CTE9020GN0) che, proprio per il posizionamento, rileva la pressione a monte del reattore e quindi fornisce di riflesso una misurazione della caduta di pressione attraverso il reattore stesso, causata principalmente dal letto catalitico. La pressione durante i test è stata mantenuta regolata a 10 bar, secondo quanto indicato dal trasduttore. Il sensore di quest'ultimo è costituito da un cristallo piezoelettrico che si deforma ad ogni variazione di pressione, generando una differenza di potenziale ai capi delle proprie facce opposte. Le due estremità, collegate tramite un circuito esterno, generano quindi un segnale elettrico analogico la cui 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 –circa 2s-, permettendo un monitoraggio in continuo nel tempo dell'andamento delle perdite di carico all'interno del reattore.

Il condensatore è isolato termicamente e vi si garantisce la condensazione dell'acqua sfruttando un circuito in cui scorre del glicole etilenico mantenuto a 5°C per mezzo di un apparecchio *chiller* esterno (Lauda RC20CP).

I gas secchi in uscita dal condensatore vengono inviati alla sezione di analisi, costituita da un microgascromatografo Varian CP-4900, di cui si spiegherà il funzionamento più avanti.

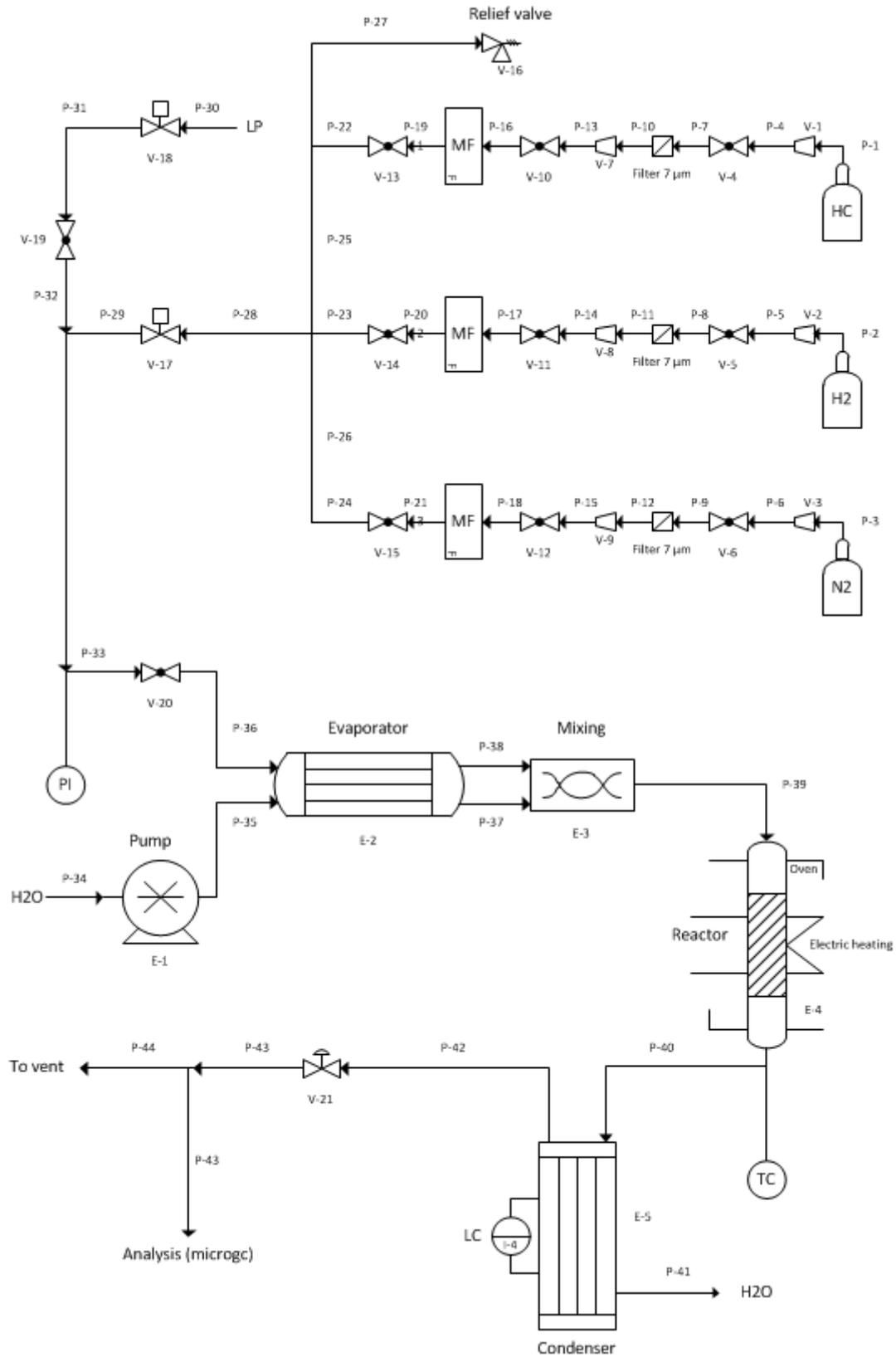


Figura 10 Setup del reattore di laboratorio

Si illustrano ora più approfonditamente alcune componenti chiave dell'impianto.

3.1 I flussimetri

Per la regolazione delle portate dei gas inviate al reattore si sono utilizzati dei flussimetri massivi. I flussimetri sono valvole di regolazione combinate con un misuratore di portata ed una logica di regolazione. Funzionano sfruttando un principio calorimetrico: si misura la temperatura prima e dopo il passaggio del fluido gassoso attraverso una resistenza nota

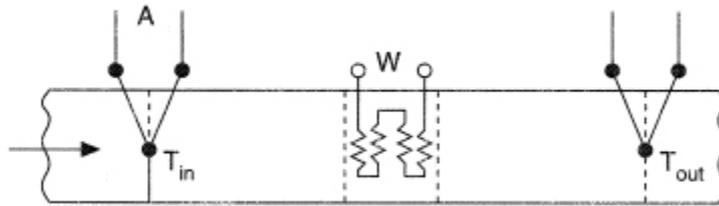


Figura 11 Flussimetro calorimetrico

Grazie alla presenza di due sonde si risale alla differenza di temperatura tra le due condizioni e si ricava la portata con la formula:

$$\dot{V} = \frac{\beta \cdot \dot{Q}}{c_p \cdot \Delta T} + \gamma \quad (20)$$

β e γ sono coefficienti empirici dipendenti dal flussimetro adottato. Trascurando l'intercetta, in genere poco significativa, si ottiene la forma semplificata:

$$S = \alpha \cdot \dot{V} \quad (21)$$

S, il segnale di output, è, a seconda dei casi, espresso in percentuale (flussimetri analogici) o con un voltaggio (flussimetri digitali); α è un altro coefficiente empirico da calibrare per ciascuno strumento. Il coefficiente angolare α varia con il gas utilizzato: siccome però il principio di funzionamento di questi regolatori è un semplice bilancio di energia basta procedere alla calibrazione con un singolo gas (normalmente azoto) e poi dividere α per una costante C ottenuta con l'equazione:

$$C = \frac{c_p^{rif} \cdot \rho^{rif}}{c_p \cdot \rho} \quad (22)$$

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

3.2 La pompa HPLC

Per il dosaggio dell'acqua da mandare all'evaporatore è stata utilizzata una pompa HPLC (*High Pressure Liquid Cromatography*, **Figura 12**). 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 12: Pompa da HPLC. A sinistra il pannello di controllo, al centro manopola per azionare la linea di spurgo

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.

3.3 Il microgascromatografo

La cromatografia è una tecnica analitica molto versatile che permette di analizzare le diverse componenti di una miscela liquida o gassosa. La separazione dei componenti avviene disciogliendo il campione in un eluente (fase mobile) che viene fatto fluire lungo la colonna cromatografica in cui è dispersa una fase stazionaria immiscibile con la fase mobile. I componenti della miscela vengono trattenuti con tempi diversi nella colonna cromatografica a seconda della loro ripartizione tra fase mobile e stazionaria. I tempi di ritenzione sono maggiori per sostanze fortemente trattenute dalla fase stazionaria. Per conoscere la quantità dei componenti eluiti, è necessario porre all'uscita dalla colonna un rivelatore, che sfrutti la differenza di qualche caratteristica chimica o fisica tra l'eluente e i componenti della miscela, e il cui segnale sia proporzionale alla quantità di sostanza eluita. Il gas cromatografo necessita di taratura mediante l'invio di campioni di composizione nota. Noti i tempi di eluizione di ogni analita si stabilisce la costante di proporzionalità tra il segnale del rivelatore e la concentrazione di analita. Variabile importante è la risoluzione della colonna, cioè la quantità minima di analita che la colonna è in grado di separare.

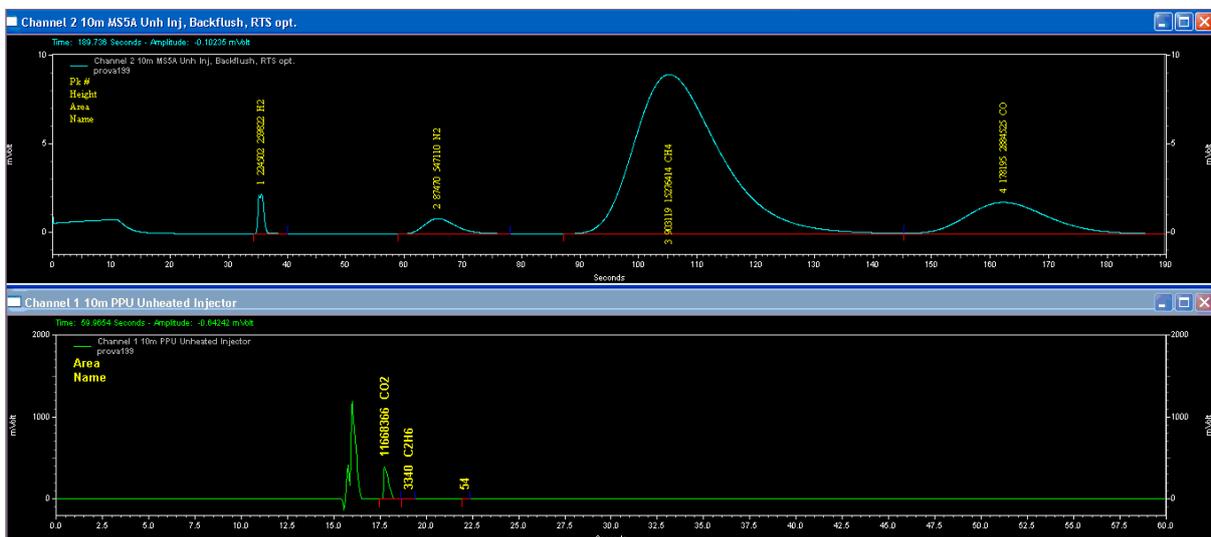


Figura 13 Tipico cromatogramma ottenuto in analisi



Figura 14 Varian CP-4900

Il gascromatografo usato è il modello CP-4900 a due canali della Varian ed è interfacciato con un *personal computer* dal quale possono essere impostate le condizioni di funzionamento.

Una pompa 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 termoconducibilità (TCD).

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 esso 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.

3.3 La rielaborazione dei dati

Una volta ottenuto dal microgc l'andamento del segnale (area) nel tempo, si è reso necessario trasformare tale segnale in frazioni molari e conversioni; per cui, 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 sotto forma di file area (.AREA): esso si compone 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 un secondo momento, 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, raffrontandoli anche con il caso in cui si raggiunga l'equilibrio termodinamico, calcolato quest'ultimo grazie a *Cantera*.

Capitolo 4

I test

In questo capitolo si darà conto dei test eseguiti in laboratorio e della metodologia adottata per condurli.

E' stato analizzato il comportamento di tre differenti catalizzatori, tutti a base di Ni, al fine di evidenziarne le differenze di comportamento ed individuare quale rispondesse meglio alle condizioni particolari imposte con i test. Si è infatti operato a basse temperature (650°C) e spingendo i rapporti S/C il più possibile verso l'unità.

Chiameremo i tre catalizzatori Ni-A, Ni-B, Ni-C, trattandosi di catalizzatori commerciali. Delle analisi effettuate presso l'Università di Udine hanno consentito di avere delle indicazioni circa la composizione dei tre catalizzatori.

Ni-A è un catalizzatore la cui parte attiva è costituita da ossido di Ni (NiO), con una percentuale in peso, nel campione fresco, del 12,5%. Il supporto è costituito per lo più da grossite (CaAl₄O₇).

Ni-B ha una composizione più complessa, con la presenza di ossidi di Ni, Mg, Ca e K. Il supporto è costituito per lo più da Al₂Si₄O₁₀. Gli ossidi di nickel sono presenti, in peso, per il 15,7%. Al contrario di Ni-A, Ni-B è un catalizzatore ideato originariamente per lo *steam reforming* di nafta.

Ni-C ha anch'esso composizione complessa. Si evidenzia la presenza di K, Ni, Ca e Al. La matrice del catalizzatore contiene ossidi rappresentabili come (CaO)_x(Al₂O₃)_y. In questo catalizzatore una notevole percentuale in peso, il 32%, è riconducibile ad ossidi di Ni.

Da Ni-B e Ni-C ci si può aspettare una migliore resistenza al *coking*, vista la presenza di promotori alcalini come ossidi di potassio e magnesio (si veda in letteratura per esempio Rostrup-Nielsen, 2002)

Tutti e tre i catalizzatori sono solitamente immessi sul mercato in forma di cilindretti (una dimensione tipica è 13 mm di diametro e circa 18 mm di altezza) attraversati da canali. In

laboratorio invece si è scelto di operare con catalizzatore triturato in granuli compresi tra 700 e 1000 micron di diametro, allo scopo di rendere utilizzabile la maggior superficie interfase.

4.1 Il metodo sperimentale

Si è cercato di mantenere lungo i test una procedura standardizzata, in modo che i risultati non venissero influenzati da modifiche (volute o meno) nel modus operandi.

Come reattore si è adoperato il tubo in Inconel già descritto nel Capitolo 3. Naturalmente andava verificato e assicurato che il materiale di cui è fatto il tubo, una superlega ad alto tenore di nichel e cromo (rispettivamente tra il 48 e il 72% e tra il 14 e il 29% in questa famiglia di leghe), non avesse influenza sulle conversioni della miscela gassosa inviata, considerata appunto la presenza del nichel. A questo scopo si è realizzato un trattamento di passivazione del reattore consistente nell'alimentare nel reattore una miscela 50/50% di vapore ed inerte, per 24 ore e a 950°C. Ci si aspetta con un simile procedimento che si formi all'interno del tubo uno strato di ossido di cromo, che, per le reazioni di interesse, risulta inerte. Che l'inertizzazione fosse raggiunta e mantenuta si è verificato con dei test in bianco, che si descriveranno più avanti.

All'interno del reattore, come supporto nel tratto inferiore e come mezzo per migliorare la miscelazione dei gas nel tratto superiore, sono state introdotte delle sfere di allumina del diametro di circa 3 mm. Il letto di catalizzatore poi è stato trattenuto in posizione mediante l'utilizzo di due strati di lana di roccia.

La quantità di catalizzatore introdotta è stata calcolata in funzione della portata totale di miscela reagente secondo il parametro:

$$\frac{W}{F} = \frac{(\text{peso totale di catalizzatore})}{(\text{portata molare totale di miscela})} \quad (23)$$

Si noti che in questo modo non si considera la concentrazione di principio attivo nel catalizzatore. Nella pratica industriale il valore di W/F utilizzato si aggira attorno a 23 $\text{kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$. I test effettuati, invece, sono stati per lo più condotti con valori di W/F pari a circa la metà, cioè con circa la metà di catalizzatore per unità di portata. Questo significa aver scelto di operare sufficientemente lontano dall'equilibrio, in regime cinetico.

Il rapporto S/C è espresso dal rapporto molare fra vapore e carbone: $H_2O / (CH_4 + 2 \cdot C_2H_6)$.

Per quanto concerne il microgascromatografo per le analisi è stato predisposto un metodo che consentisse di individuare e quantificare CH_4 , C_2H_6 , H_2 , CO , N_2 , CO_2 . In **Tabella 3** sono riportate le condizioni operative del metodo:

Tabella 3 Condizioni operative per il metodo di analisi al microGC.

Colonna	PPU	Molsieve
Gas monitorati	CO_2 , C_2H_6	H_2 , N_2 , CH_4 , CO
Temperatura ($^{\circ}C$)	100	35
Pressione (kPa)	200	100

Il calcolo della conversione di metano non è immediato visto che durante la reazione la totale portata volumetrica cambia: infatti, la reazione globale prevede un aumento del numero di moli. Si è fatto ricorso al metodo del tracciante ovvero all'utilizzo di una piccola quantità di un gas inerte per la reazione studiata. Si tratta di calcolare la portata uscente sapendo che la portata di inerte in ingresso corrisponderà 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:

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{\frac{n_{N_2}^{out}}{y_{N_2}^{out}} \cdot y_{CH_4}^{out}}{n_{CH_4}^{in}} \quad (24)$$

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.

Ogni carica di catalizzatore analizzata ha subito la seguente procedura di pretrattamento:

- Preriscaldamento fino a $650^{\circ}C$ in inerte (N_2);
- Preriduzione per 3 ore, a $650^{\circ}C$, in una miscela 50/50% H_2/N_2 (portata totale 50 sccm);
- Ulteriore rampa di temperatura fino a T_{reaz} , in inerte;
- Invecchiamento per 12 ore con S/C = 2.8, nel caso di Ni-A e Ni-C a $850^{\circ}C$, dato che sono progettati per essere impiegati a queste temperature. Diversamente per Ni-B, a

650°C, perché studiato per utilizzo nel primo tratto dei reattori industriali e per migliori performance a temperature più basse. Inoltre Ni-B presenta alte percentuali di promotori alcalini, che soffrono particolarmente le alte temperature.

Dopo questo trattamento preliminare si passava ai test di attività, illustrati di volta in volta nel prosieguo: in ogni caso, tutti hanno avuto durate di almeno 4 ore. Al termine della fase di analisi il reattore seguiva sempre la seguente procedura di spegnimento:

- Raffreddamento fino a temperatura ambiente, in inerte;
- Eventuale trattamento di ossidazione a 650°C con 5% di O₂ in N₂.

Durante tutta la durata dei test è stata anche registrata la temperatura, sia al centro del letto catalitico che alla parete del reattore, e la pressione a monte del reattore, tenendo a mente che 10 bar erano mantenuti a valle, dalla valvola di *back pressure*. Nel caso di incrementi di pressione troppo rilevanti (sopra i 2 bar), indice di un pericoloso accumulo di *coke*, il test veniva fermato.

4.2 I test in bianco

Per verificare l'inerzia del reattore rispetto allo *steam reforming*, in un primo tempo, e per controllare, in seguito, che questa fosse mantenuta anche dopo numerosi cicli di test si è proceduto a ripetuti test in bianco, consistenti nel caricare il reattore dei soli materiali di riempimento e di sostegno ma senza catalizzatore. Si è poi fatto funzionare il reattore nelle condizioni di riferimento per le reazioni dei test, e cioè: T = 650°C, P = 10 bar, W/F = 13 Kg_{cat}/(mol/s), 1.2 <S/C <2.8. Ovviamente questi test non hanno avuto la durata di quelli per la verifica del comportamento del catalizzatore ma sono durati il tempo necessario per appurare che non vi fossero reazioni indesiderate, e quindi all'incirca mezz'ora l'uno.

A scopo di documentazione si riportano i risultati di uno di questi test (**Figura 15**), ricordando che la miscela alimentata era 85% metano, 10% etano e 5% idrogeno.

Si fornisce ora una descrizione del tipo di rappresentazione utilizzata, che verrà utile anche per la comprensione di diagrammi dello stesso tipo utilizzati in seguito. Nel riquadro di sinistra sono riportate le concentrazioni dei gas secchi in uscita dal reattore (una volta cioè che sia stato eliminato il vapore per mezzo della condensazione). Le concentrazioni sono espresse in percentuali volumetriche.

Un'acquisizione dei dati ogni 3 minuti produce le linee riportate a tratto continuo. Tratteggiati sono invece riportati i dati di equilibrio, ottenuti con un metodo basato sulla minimizzazione

diretta dell'energia libera di Gibbs dell'intero sistema, includendo anche la possibilità di fasi multiple (e di conseguenza considerando anche la formazione di carbone).

I calcoli sono stati effettuati con il programma *equilibrate*, versione implementata nel software Cantera del codice STANJAN. Anche i calcoli di equilibrio prevedono che si formi carbone.

Nel riquadro di destra è riportata la conversione del metano calcolata con i dati sperimentali e la previsione di equilibrio. Viene riportata anche la selettività a carbone, basata sulle portate di massa ed espressa come:

$$m_C^{out} / m_C^{in} \times 100 \quad (25)$$

Con m = massa / tempo.

Dal bilancio del carbone, sulle base delle portate molari:

$$m_C^{out} = 12 [(N_{CH_4}^{out} + 2 N_{C_2H_6}^{out} + N_{CO}^{out} + N_{CO_2}^{out}) - (N_{CH_4}^{in} + 2 N_{C_2H_6}^{in})], \quad (26)$$

dove N = moli / tempo, si calcola la quantità di *coke* formatasi.

Nel grafico risulta riportata l'intera massa di carbone calcolata, in tutta la durata del test, quindi vengono calcolate la quantità e la selettività cumulate dall'inizio della reazione.

Quantità di C depositata:

$$M_C^{out,cum} = \int_0^{t_{end}} m_C^{out}(t) dt \quad (27)$$

Selettività cumulativa:

$$M_C^{out} / M_C^{in} \times 100 \quad (28)$$

La selettività a carbone avrà un'inevitabile inaccuratezza (stimata nell'ordine del 3-5%) dal momento che si tratta di un valore calcolato a partire da misure sperimentali che hanno esse stesse un certo grado di incertezza.

Dall'analisi dei grafici si desume che vi sia una poco rilevante conversione per quanto riguarda il metano (linea verde riquadro a destra), riconducibile all'ordine di grandezza dell'incertezza nelle misurazioni di portata. Non vi è traccia di CO o CO₂ tra i prodotti. Si nota invece un certo consumo di etano e un conseguente lieve aumento dell'idrogeno in

uscita, riconducibile al *cracking* che l'etano subisce alle temperature considerate. Ciò è confermato anche dai bilanci di massa.

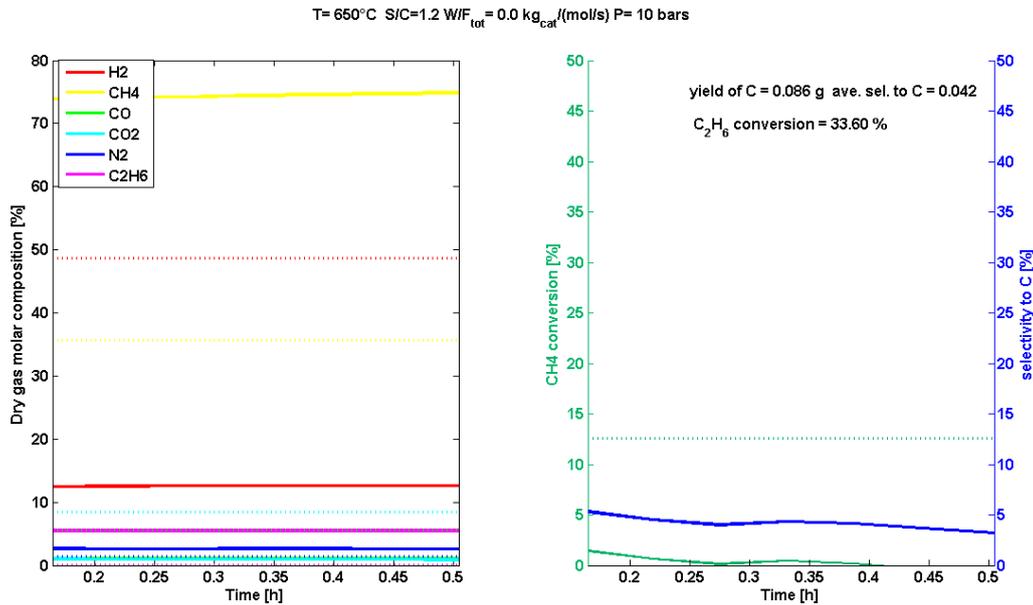


Figura 15 Esempio di test in bianco

4.3 Le prove effettuate

Si riporta una tabella riassuntiva con l'elenco delle prove effettuate:

Tabella 4: Prove effettuate: numero, tipologia e condizioni

Catalizzatore usato	Condizioni operative		
	T=650°C, W/F=13Kg _{cat} /(mol/s), S/C variabile tra 2.0 e 1.2 (Ni-A fino a 1.4). t=circa 4 ore a prova	T=650°C, S/C=2.0, W/F variabile = 13.0, 10.0, 8.0, 5.0 t=circa 4 ore a prova	Test di durata: t=10 ore ; T=650°C, S/C=1.2 t=10 ore ; effettuato su Ni-B e Ni-C solamente
Ni-A	4 prove	4 prove	/
Ni-B	5 prove	4 prove	3 prove
Ni-C	5 prove	4 prove	2 prove

Oltre a queste sono stati effettuati 4 test in bianco.

Le prove verranno illustrate nel seguito.

4.4 Primo gruppo di test

Come prima fase del lavoro sperimentale si è stabilito di indagare quale fosse la risposta dei tre catalizzatori Ni-A, Ni-B, Ni-C al variare del rapporto *steam to carbon*. Come già affermato precedentemente questo è un parametro chiave per due motivi:

- Influisce direttamente sui costi di esercizio di un impianto reale, considerato che il vapore è un costo economico
- Un alto rapporto S/C serve a “controllare” la deposizione e l’accumulo di coke, assicurando maggiore longevità al catalizzatore e conversioni accettabili più a lungo .

Scopo di questi test è quindi osservare se la composizione dei prodotti di reazione e la conversione del metano si avvicinano all’equilibrio e verificare se vi siano differenze di attività catalitica tra i tre catalizzatori.

Nell’ottica già evidenziata di lavorare in condizioni critiche per i catalizzatori si è deciso di operare, in questi e nei test successivi, a 650°C. Questa temperatura è ben lontana da quella di lavoro ottimale ed abituale dei catalizzatori industriali che, come già detto, funzionano solitamente almeno attorno ad 850°C. Si è inteso così riprodurre la situazione che può aversi in zone delimitate e “difficili” del reattore, per esempio all’ingresso e nel primo tratto dei tubi del *reformer*.

Innanzitutto si riporta un grafico riassuntivo dell’andamento delle prove rispetto alla conversione del metano, in riferimento all’equilibrio. Ci si rende immediatamente conto che uno dei catalizzatori si comporta peggio degli altri, e precisamente Ni-A. (**Figura 16**)

Questo è francamente giustificabile: Ni-A è stato studiato per funzionare a temperature superiori agli 800°C. Inoltre, rispetto a Ni-B, non presenta in composizione promotori alcalini, la cui funzione è di impedire o quantomeno rallentare la deposizione di coke e, rispetto a Ni-C, presenta anche una percentuale di nickel molto inferiore.

Anche l’andamento delle cadute di pressione all’interno del reattore testimonia come Ni-A non solo funzioni peggio degli altri due ma scada nelle proprie prestazioni col decrescere del rapporto S/C. Per questo motivo e perché si è già ormai evidentemente lontani dall’equilibrio, in questo caso specifico si è scelto di non effettuare il test a S/C = 1.2.

In **Figura 17** si riporta l'andamento delle cadute di pressione per il catalizzatore Ni-A: emblematico ne è l'aumento per il rapporto *steam to carbon* più basso utilizzato.

Si evidenzia che il ΔP cresce nell'ambito anche di questo stesso rapporto S/C e ciò è

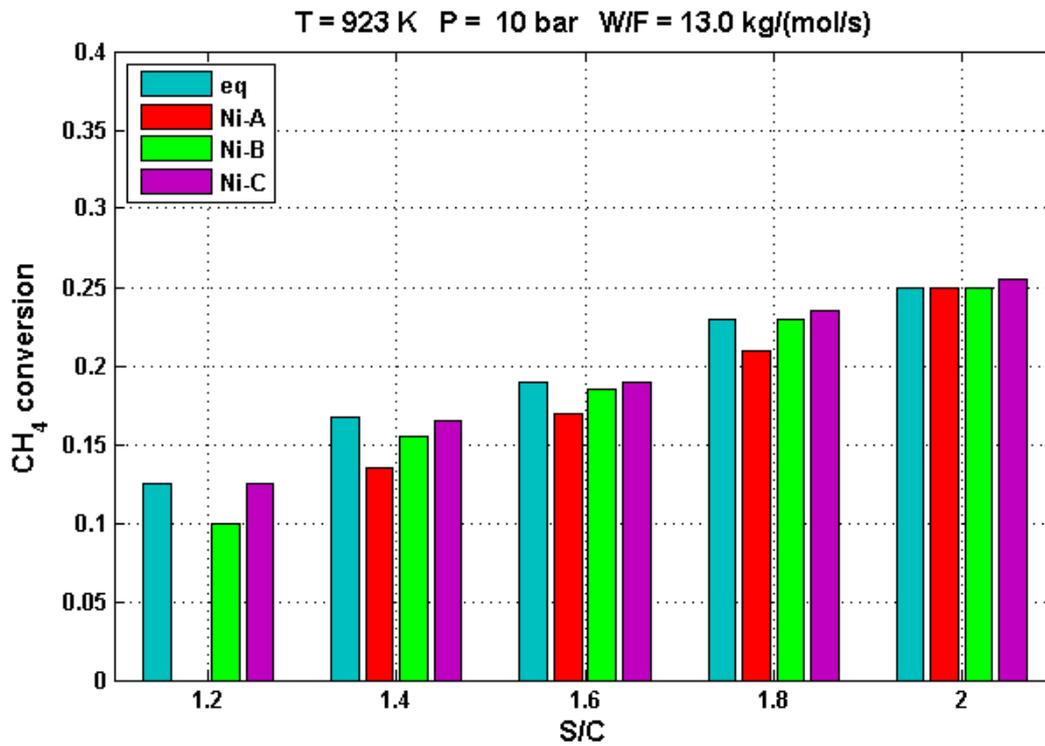


Figura 16 Andamento delle conversioni di metano con diminuire del rapporto steam to carbon

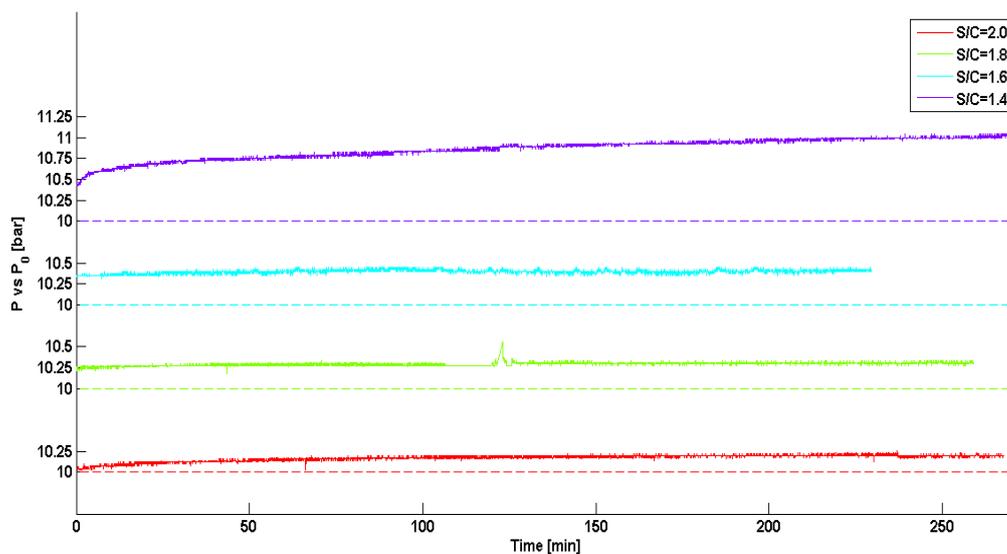


Figura 17 Cadute di pressione nelle prove a steam to carbon variabile per il cat. Ni-A

facilmente leggibile come una conseguenza di un progressivo accumularsi di carbonio. Il picco che si vede tra 100 e 150 minuti nella prova a $S/C = 1.8$ è presumibilmente imputabile ad un malfunzionamento della pompa.

A $S/C = 1.4$ si sono annotate cadute di pressione fino a 0,6 bar in sole 4 ore circa di funzionamento. Infatti, in **Figura 18** si legge chiaramente un peggioramento dell'attività, con la conversione del metano che si allontana progressivamente dall'equilibrio e una apprezzabile selettività a carbonio

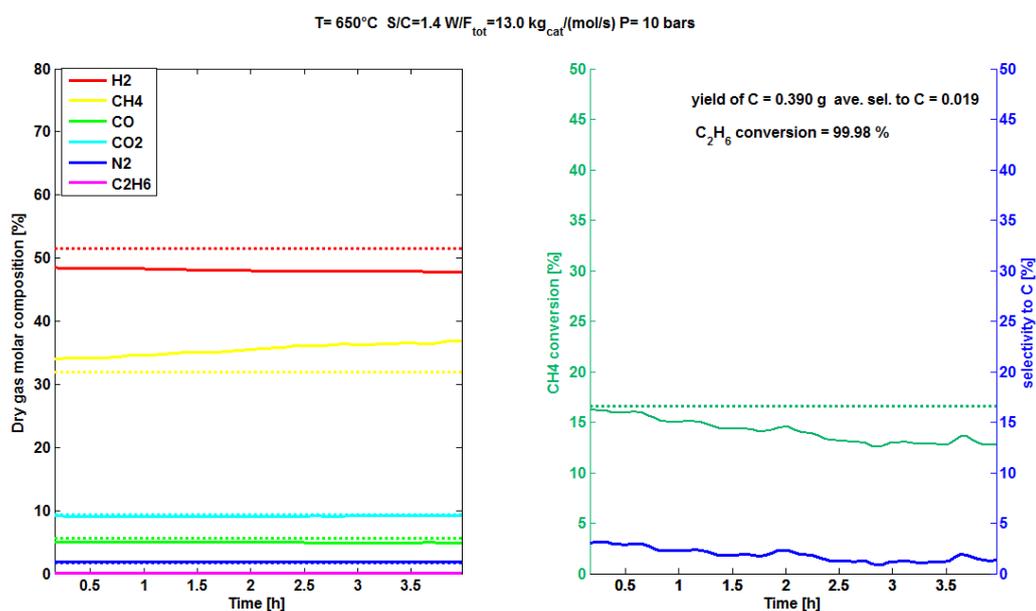


Figura 18 Peggioramento delle prestazioni del cat. Ni-A in corrispondenza di steam to carbon 1.4

Dall'analisi complessiva della conversione del metano e dell'andamento delle cadute di pressione di Ni-A si può concludere che il limite operativo per questo catalizzatore, in queste condizioni di temperatura e W/F, sia situabile attorno a $S/C = 1.6$: un valore non disprezzabile in termini assoluti ma ancora notevolmente lontano dallo stechiometrico.

Per confronto, si riportano anche i grafici con le cadute di pressione relativi al catalizzatore Ni-C: non vi sono comportamenti anomali e d'altra parte questo è il catalizzatore che ha dato miglior prova di sé, tenute ferme le altre condizioni operative. (**Figura 19**). Anche questa volta i picchi che si notano sul grafico sono attribuibili a discontinuità di funzionamento della pompa HPLC.

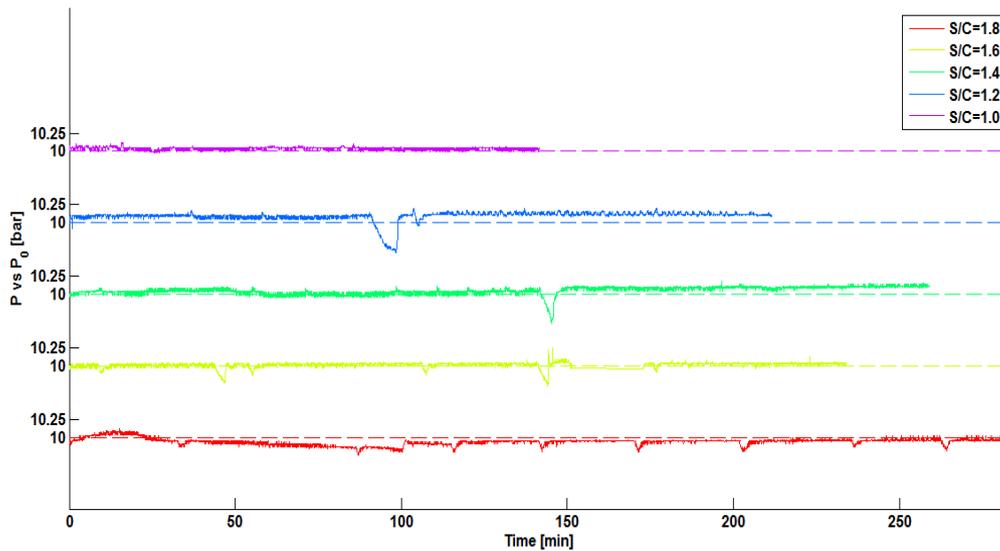


Figura 19 Cadute di pressione nelle prove a steam to carbon variabile per il cat. Ni-C

Si dà conto anche del comportamento del catalizzatore Ni-C a $S/C = 1.2$ (**Figura 20**). Nulla da rilevare: il catalizzatore esegue egregiamente il proprio compito a tal punto che le composizioni dei prodotti risultano sempre prossime all'equilibrio. Anche il bilancio di massa sul C segnala depositi di coke pressochè trascurabili. Si segnala come anomalia un brusco calo della conversione all'incirca dopo due ore di test: non si tratta di un problema del catalizzatore ma di una discontinuità nell'alimentazione di vapore alla pompa, che poi ha ripreso a svolgere il suo compito, riportando le conversioni ai livelli attesi

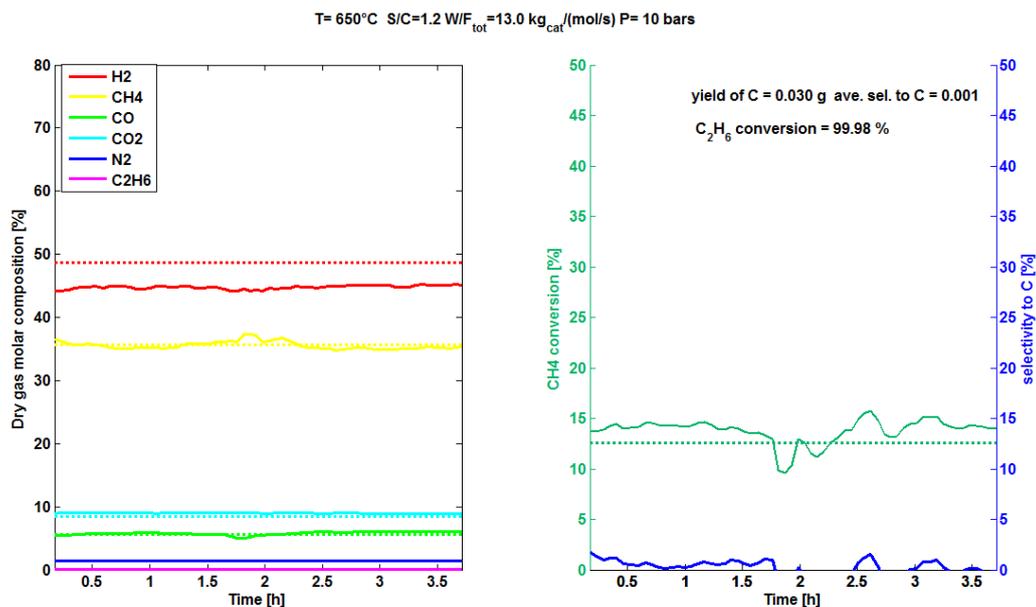


Figura 20 Comportamento del cat. Ni-C a steam to carbon 1.2

Un discorso analogo si può fare per il catalizzatore Ni-B, il cui comportamento non ha evidenziato nulla di rilevante.

4.5 Secondo gruppo di test

Per arrivare ad una comparazione più significativa tra i diversi catalizzatori testati si è pensato, in seconda battuta, di allontanarsi il più possibile dalle condizioni di equilibrio. Si è allora agito sul rapporto W/F, cercando di lavorare con portate alimentate per unità di massa catalitica via via crescenti. Infatti, pur avendo operato nei test precedenti con un rapporto W/F pari a 13 kg_{cat}/(mol/s), e cioè all'incirca la metà di quanto si adotti nei reattori industriali, i risultati forniti dai catalizzatori erano rimasti sempre in prossimità dell'equilibrio. La responsabilità di un simile comportamento si può ascrivere al fatto che nel reattore di laboratorio si sia utilizzato catalizzatore ridotto in grani piuttosto che in pellet cilindrici come nella pratica industriale: anche lo scambio termico in direzione radiale sarà modificato.

Con questa idea si è proceduto, mantenendo fissa T a 650°C, S/C a 2.0 e P a 10 bar, ad abbassare progressivamente W/F. Questo scopo è stato raggiunto caricando il reattore con una quantità fissa di catalizzatore (4g) e modificando di volta in volta la portata dell'alimentazione. Ogni catalizzatore ha affrontato 4 test consecutivi con W/F = 13.0; 10.0;

8.0; 5.0 kg_{cat}/(mol/s). L'allontanamento dall'equilibrio è stato (finalmente) raggiunto da tutti i catalizzatori testati solo a $W/F = 5 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$. Si riportano consecutivamente, per facilitare il confronto, i grafici corrispondenti (**Figura 21**, **Figura 22**, **Figura 23**). Ovviamente il catalizzatore che consegue i risultati peggiori di conversione del metano è Ni-B, dal momento che è quello con la più bassa percentuale in nichel. La presenza di promotori alcalini infatti può agire sulla deposizione del coke, certo non sui valori di conversione raggiunti. Se un distinguo si può fare riguarda il comportamento di Ni-A e Ni-B circa l'allontanamento dall'equilibrio: se per Ni-A i soli profili si scostano dall'equilibrio sono quelli dell'idrogeno e del metano non lo stesso si può dire per Ni-B, per il quale avviene anche che il profilo di CO modifichi il proprio *trend* e che si presenti un'incompleta conversione dell'etano. Per concludere il discorso, ancora una volta il Ni-C si è rivelato il catalizzatore dalle prestazioni migliori (poco sorprendentemente visto l'alto tenore in Ni). Per di più, ad alti W/F questo catalizzatore ha evidenziato conversioni sopra l'equilibrio, come si può appurare in **Figura 24**.

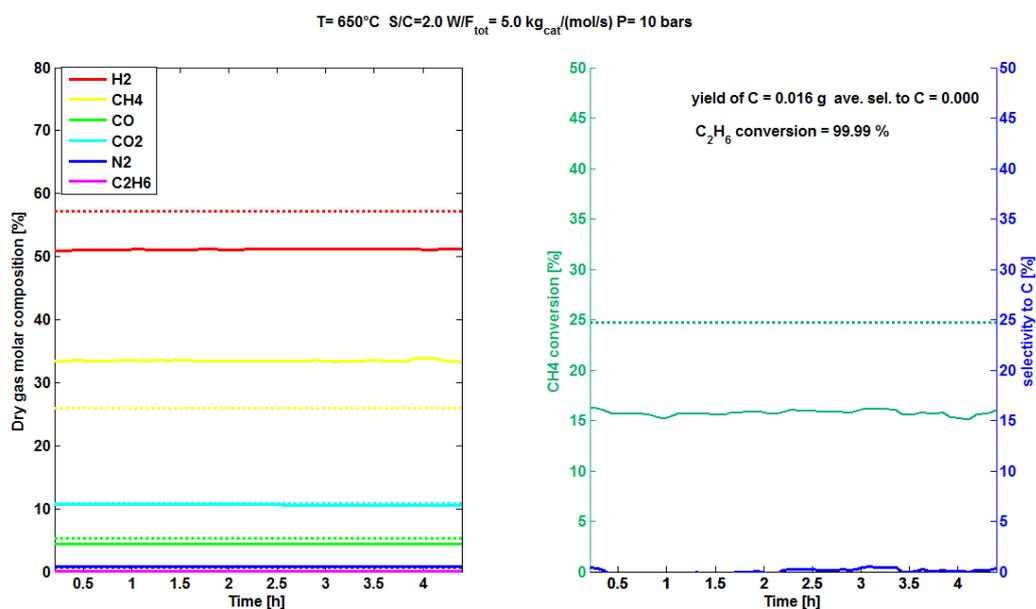


Figura 21 Allontanamento dall'equilibrio con $W/F = 5$ per Ni-A

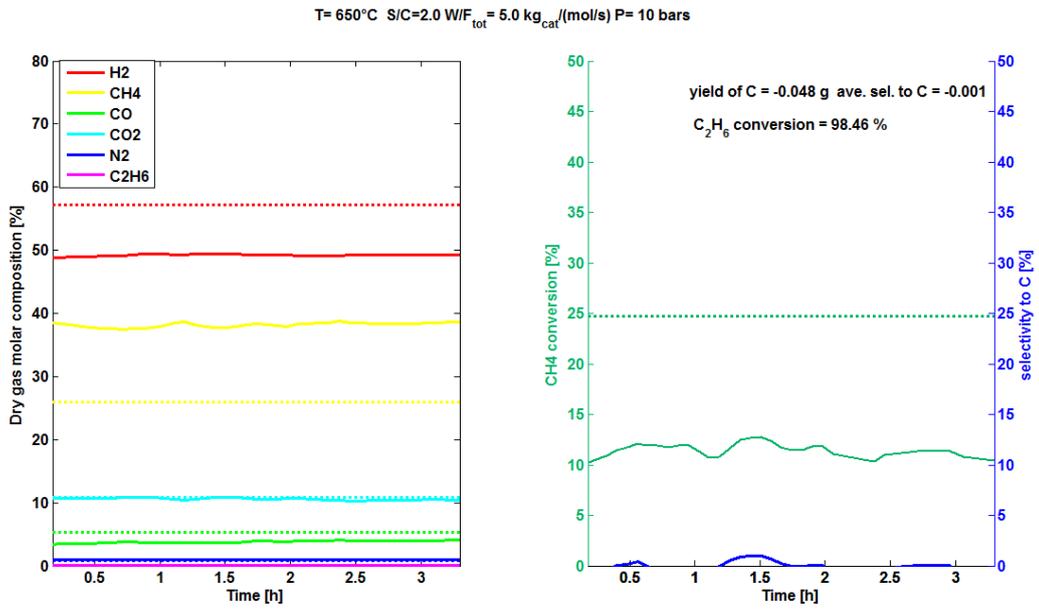


Figura 22 Allontanamento dall'equilibrio con W/F = 5 per Ni-B

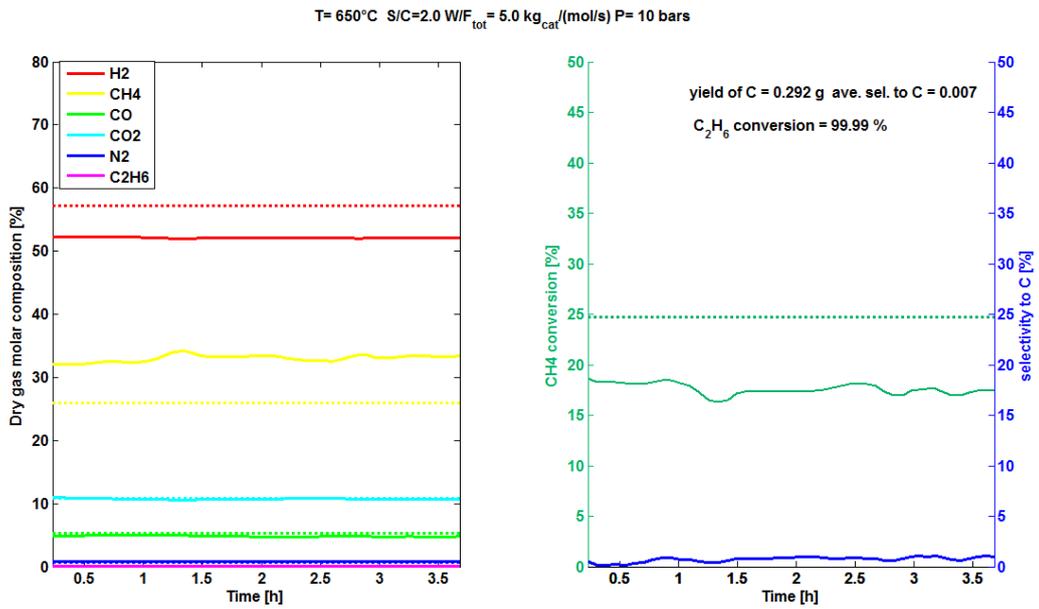


Figura 23 Allontanamento dall'equilibrio con W/F = 5 per Ni-C

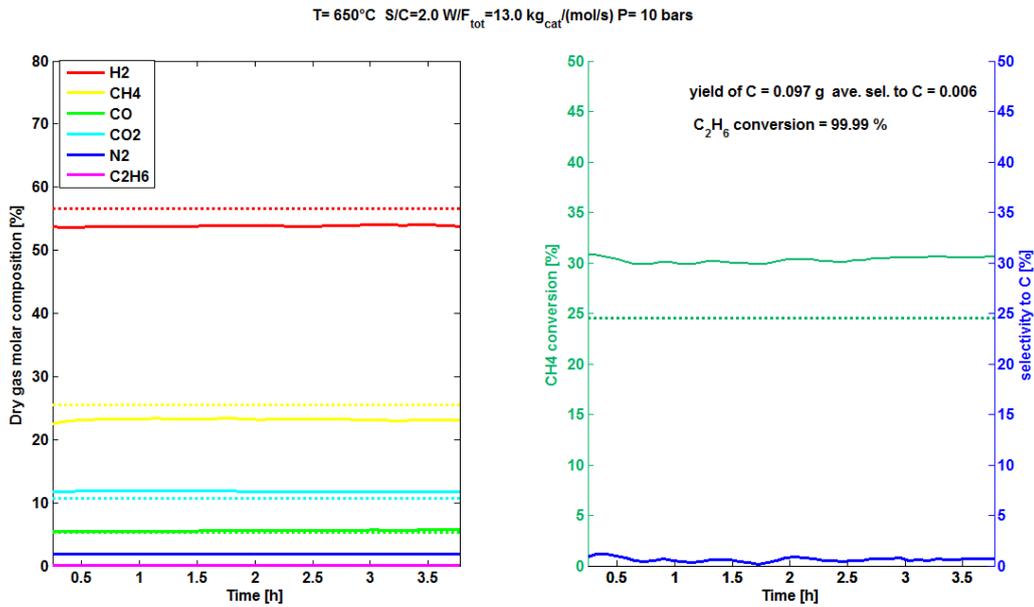


Figura 24 Conversione di metano sopra l'equilibrio con W/F=13 per Ni-C

Si riportano a questo punto anche i grafici che descrivono l'andamento delle cadute di pressione per i catalizzatori Ni-B e Ni-A, che dovevano, almeno nelle previsioni, essere i più problematici. In queste condizioni, i profili di ΔP risultano stabili, dimostrando come non si formi carbonio in quantità rilevante. (**Figura 25, Figura 26**)

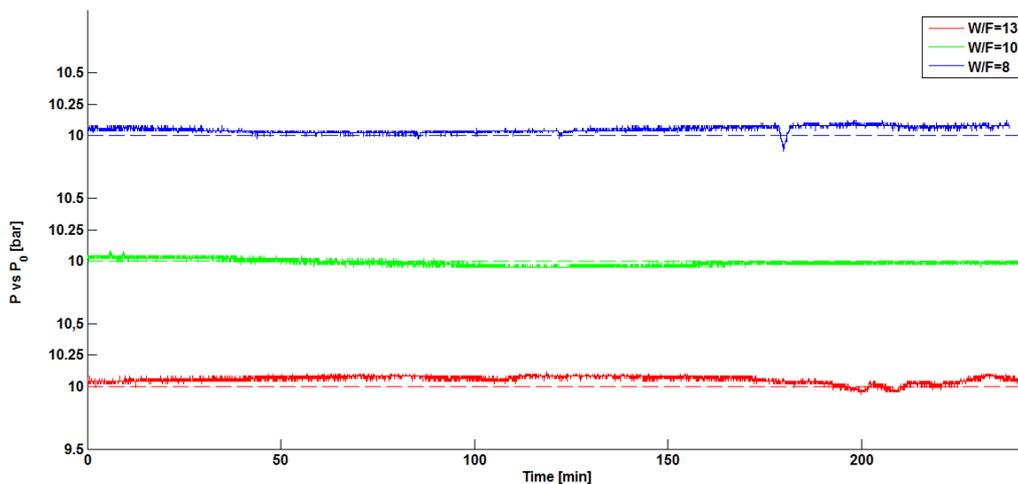


Figura 25 Cadute di Pressione a W su F 5 per Ni-B

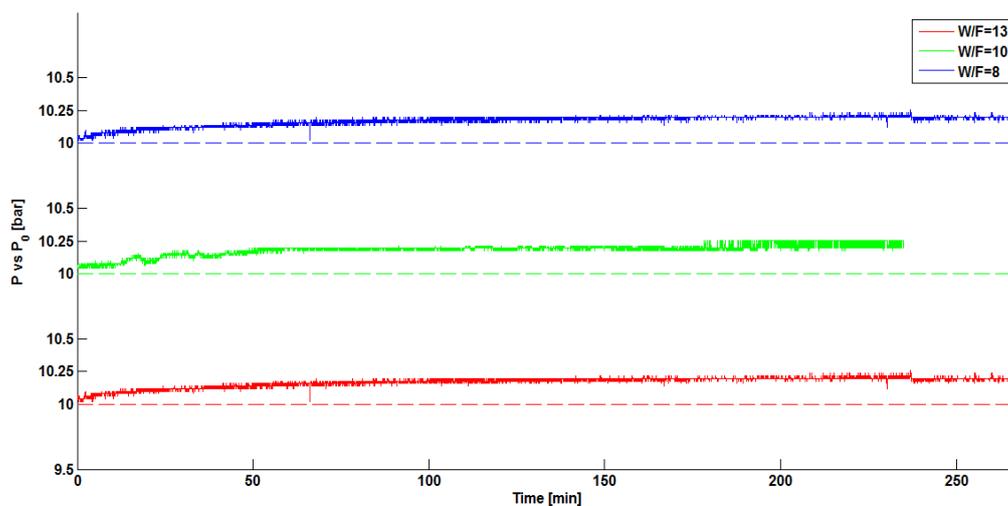


Figura 26 Cadute di Pressione a W su F 5 per Ni-A

Vale ora la pena di inserire un grafico riassuntivo (**Figura 27**) per questo gruppo di test, che metta a confronto in maniera diretta e completa le prestazioni dei tre catalizzatori. Questo tipo di grafico è stato ottenuto rappresentando con un simbolo la media delle misurazioni su ciascun catalizzatore (una ogni tre minuti circa per 4 e più ore di test come detto), per ogni rapporto W/F analizzato. Sono anche riportate delle bande di scostamento calcolate con la funzione *standard deviation* del software Matlab. Inoltre, a tratto tratteggiato, è riportata la linea dell'equilibrio.

Si evidenzia con facilità come le conversioni scendano col calare del rapporto W/F , come già spiegato, e come i catalizzatori reagiscano alla nuova situazione più o meno brillantemente. Sembrerebbe, con questa modalità di rappresentazione dei dati, che il catalizzatore più in difficoltà sia Ni-B.

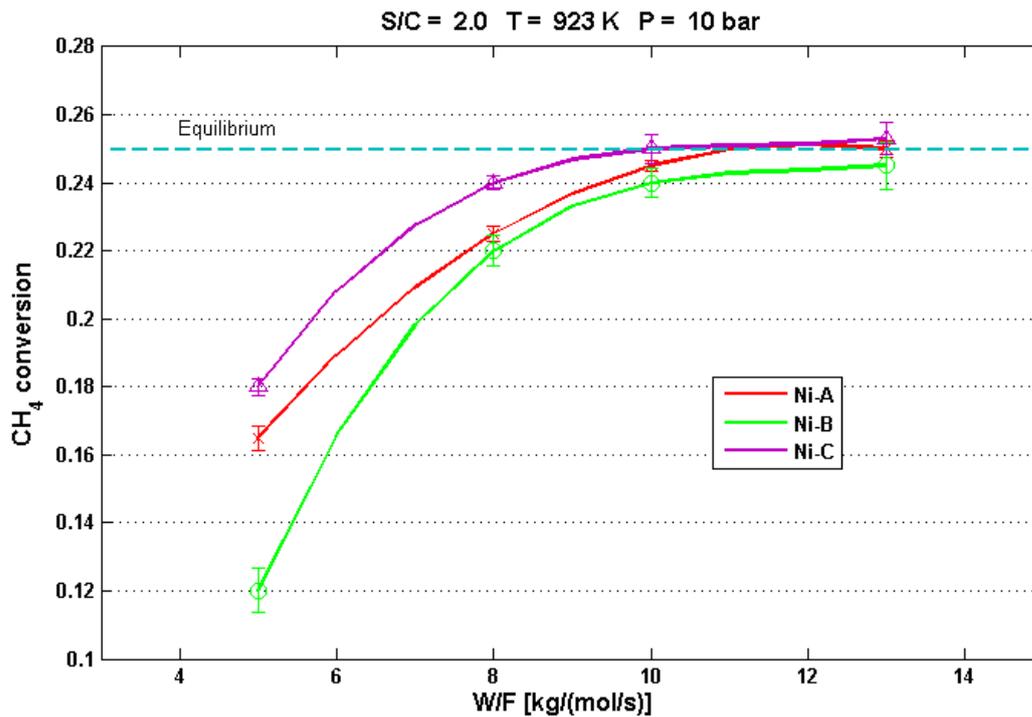


Figura 27 Confronto globale del comportamento dei tre catalizzatori a W su F pari a 5

Questo permette di introdurre una digressione sulla modalità di presentazione dei dati. Fin qui si è sempre parlato genericamente di conversione di metano, facendo riferimento semplicemente alla conversione misurata per una quantità totale di catalizzatore introdotta nel reattore, e questo è il metodo utilizzato nella larga maggioranza della letteratura consultata. Si può invece provare a rappresentare i dati in maniera più “raffinata”, adoperando delle grandezze specifiche e quindi non utilizzando più la quantità totale di catalizzatore come paradigma, ma la velocità di conversione per grammo di Ni, la velocità di conversione per superficie attiva o anche la velocità di conversione per superficie attiva di catalizzatore per grammo di nickel. Si definisce la velocità di conversione del metano con la formula :

$$F_{\text{CH}_4\text{in}} - F_{\text{CH}_4\text{out}} \quad (29)$$

con F portata molare.

I risultati sono differenti da quanto visto fin qui (**Figura 28**, **Figura 29**, **Figura 30**).

Paradossalmente con il metodo che considera i grammi di nickel presenti, il catalizzatore che sembra lavorare meglio risulta Ni-A (linea rossa), con Ni-C il peggiore dei tre (linea viola). Questo in realtà è sorprendente fino a un certo punto visto che non fa che confermare un dato

presente in letteratura, e già riportato nel Capitolo 1, e cioè che oltre una certa percentuale in peso di Ni non si hanno miglioramenti sostanziali della conversione.

Per quanto riguarda invece il grafico che esprime la velocità di conversione contro la superficie attiva per grammo di Ni (**Figura 30**) si nota che il migliore dei tre catalizzatori è Ni-B, che non è certo quello con la maggior percentuale di nichel: ciò fa supporre che il Ni sia in qualche modo più disponibile per la reazione. Ciò è d'altra parte confermato anche in **Figura 29**, dove spicca anche il fatto che Ni-C abbia, con il criterio in questione, le prestazioni peggiori.

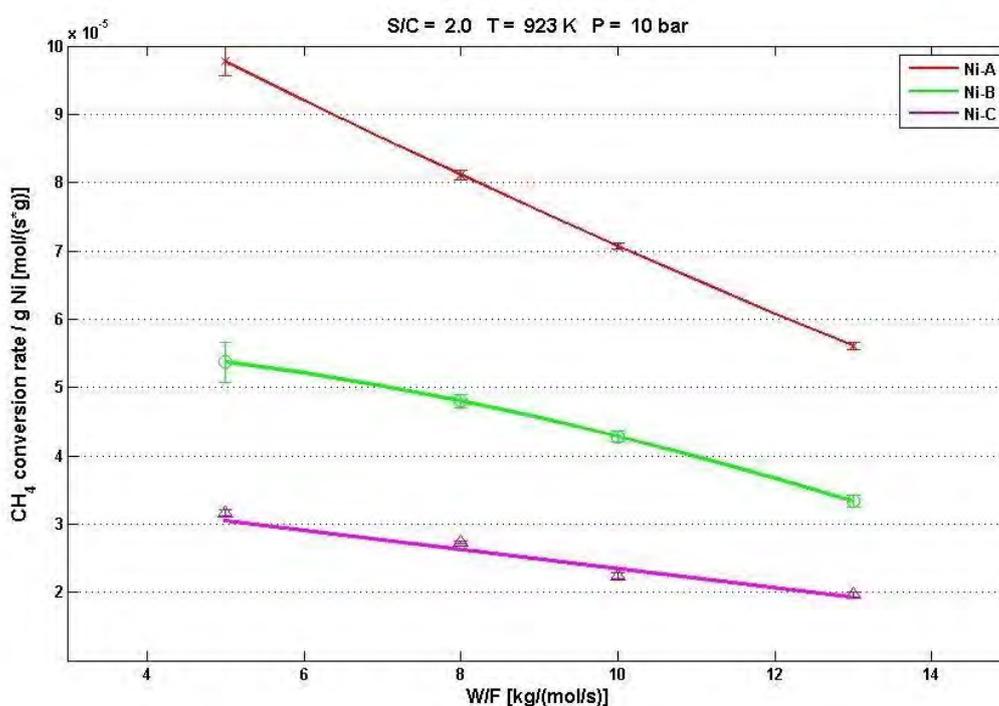


Figura 28 Comportamento complessivo dei catalizzatori a W su F decrescente, rappresentato come velocità di conversione su g di Ni

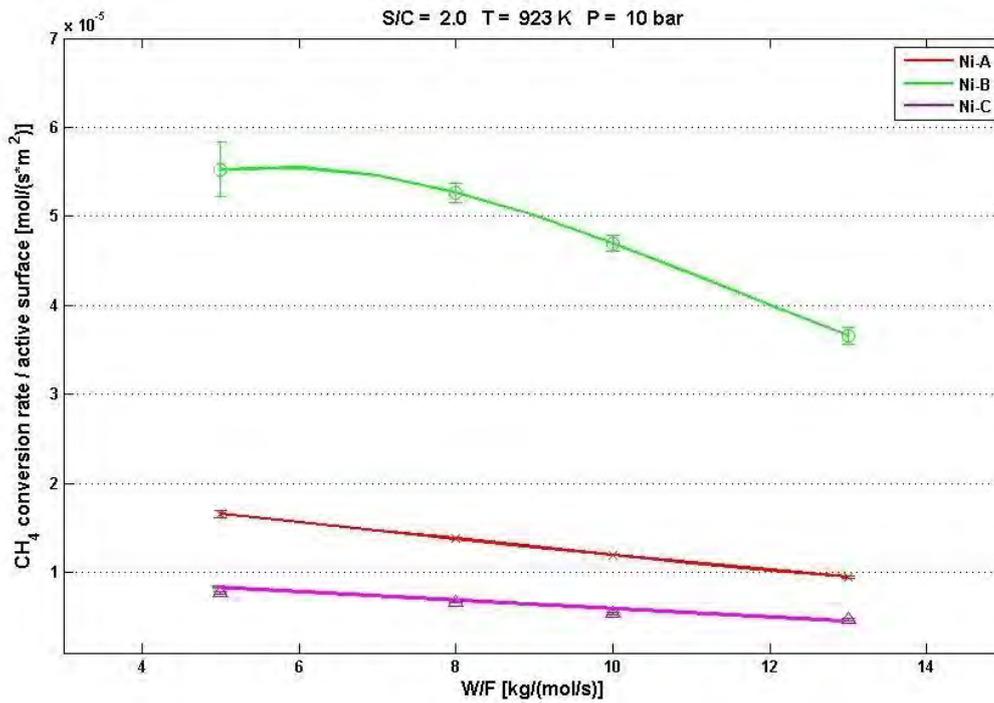


Figura 29 Comportamento complessivo dei catalizzatori a W su F crescente, rappresentato come velocità di conversione su superficie attiva

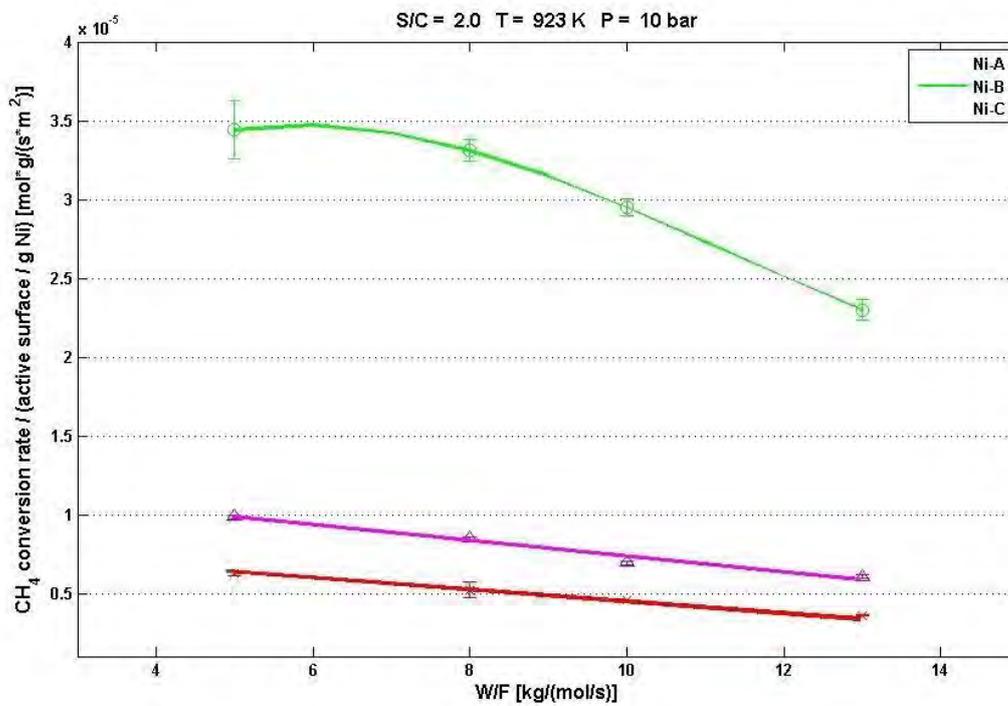


Figura 30 Comportamento complessivo dei catalizzatori a W su F decrescente, rappresentato come velocità di conversione su superficie attiva per grammo di Ni

In secondo luogo, e questo è particolarmente evidente in **Figura 29** e **Figura 30**, si nota anche che Ni-B ha un comportamento differente dagli altri due catalizzatori: infatti a bassi rapporti W/F le sue velocità di conversione sembrano adagiarsi su un *plateau* : viene naturale pensare che il catalizzatore stia lavorando avendo raggiunto il massimo delle sue possibilità. Facilmente, abbassando ulteriormente W/F, se ne avrebbe conferma e apparirebbe anche per Ni-A e Ni-C un fenomeno analogo.

4.6 Terzo gruppo di test: prove di durata

A questo punto si è deciso di testare i due catalizzatori studiati per lavorare a temperature più basse in maniera decisamente probante: si è fissato un rapporto S/C piuttosto basso (1.2) e mantenendo la temperatura a 650°C si è allungata la durata della prova fino a 10 ore. Lo scopo era verificare se , ad un così basso rapporto *steam to carbon*, appena sopra lo stechiometrico, si possano ancora ritenere Ni-B e Ni-C affidabili.

Dapprima si è analizzato il comportamento di Ni-C.

Si sono realizzati due test consecutivi sullo stesso campione di catalizzatore, intervallati, e seguiti ciascuno da un ciclo di ossidazione, allo scopo di capire quanto carbonio si fosse effettivamente depositato e se, per così dire, la situazione peggiorasse col ripetersi della prova.

Le condizioni per l'ossidazione sono state:

- N₂ 95% O₂ 5% ; T = 650°C ; 100 Nml/min.

Si riportano in successione, per un più facile confronto, dapprima i grafici dei test e poi i grafici delle ossidazioni.

(**Figura 31**, **Figura 32**, **Figura 33**, **Figura 34**)

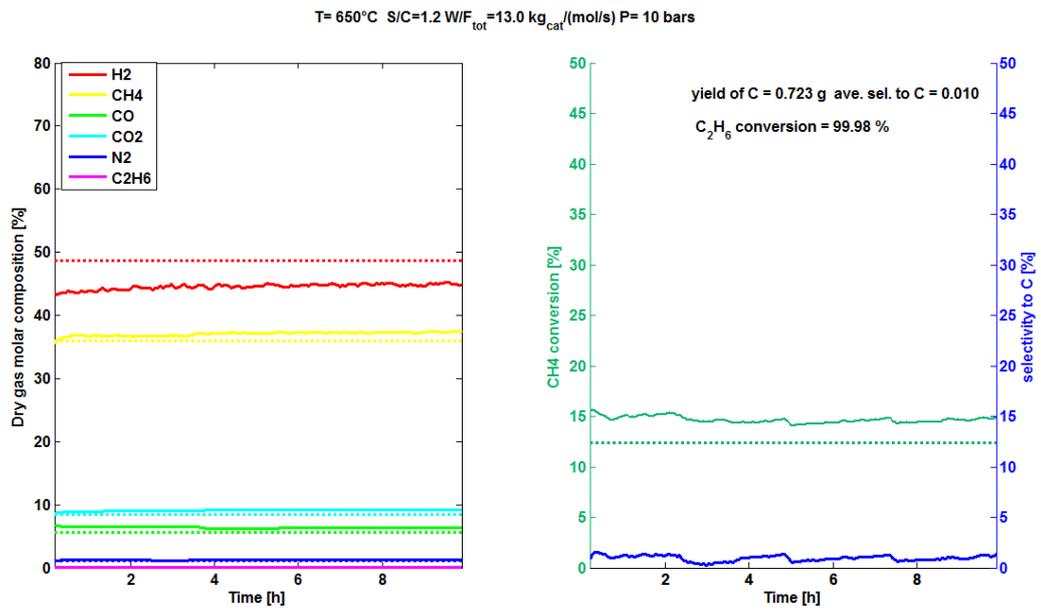


Figura 31 Primo test di durata Ni-C

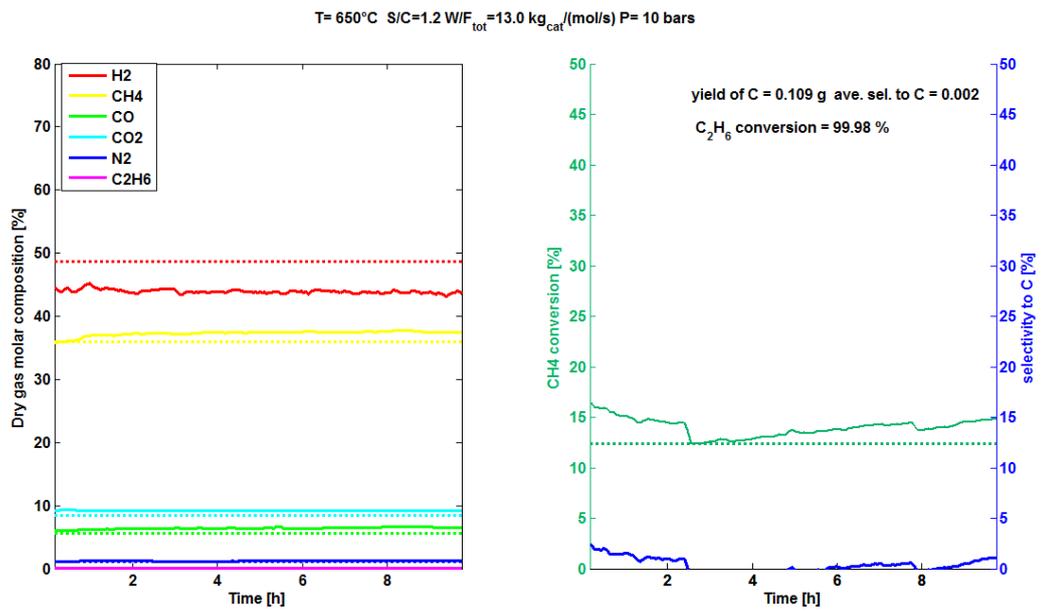


Figura 32 Secondo test di durata Ni-C

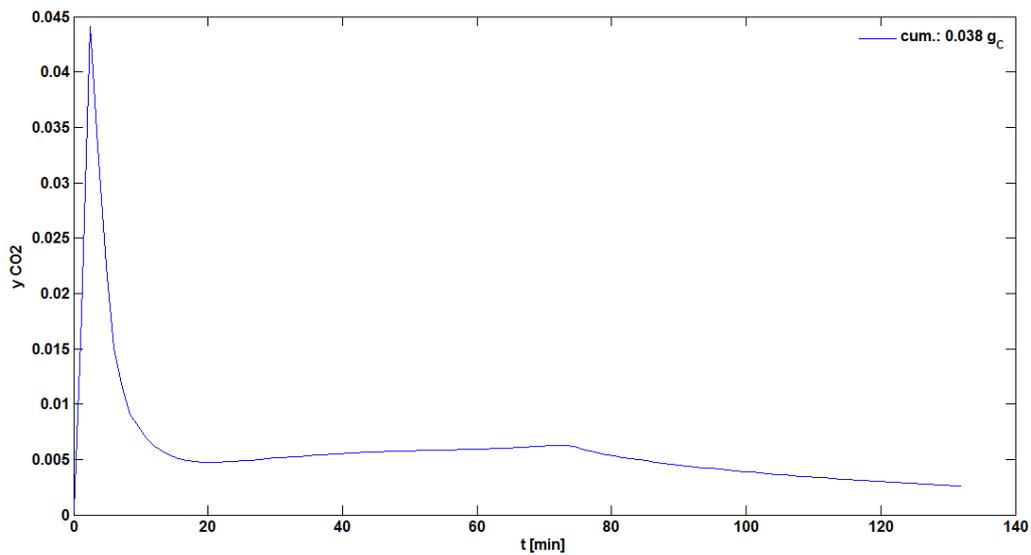


Figura 33 Ossidazione dopo il primo test di durata Ni-C: frazioni molari di CO₂

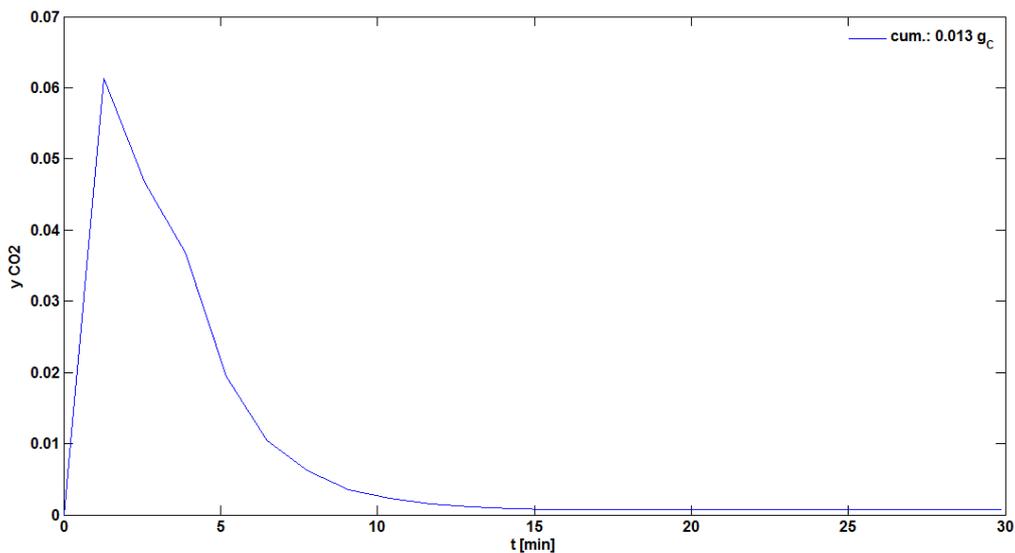


Figura 34 Ossidazione dopo il secondo test di durata Ni-C: frazioni molari di CO₂

Va subito detto che il fatto che le conversioni del metano risultino sopra l'equilibrio è probabilmente da attribuirsi a un qualche lieve errore di misurazione, facilmente della temperatura. Poi balza all'occhio che la quantità di carbone depositatosi sia in entrambi i casi molto bassa: secondo quanto calcolato dai bilanci di massa si tratta di 0.723 g di C in un caso e 0.108 nell'altro. Per di più integrando i picchi delle ossidazioni si ottengono valori di carbonio accumulato ancora inferiori, scendendo fino a 0.038 g nel primo caso e a 0.013 nel

secondo: si ritiene che siano più affidabili i valori trovati per integrazione perché affetti da un errore probabilmente inferiore. Anche le selettività a C, come riportato sulle figure, hanno valori del tutto trascurabili.

Come si vede dalla successiva **Figura 35** anche le cadute di pressione non riservano sorprese di sorta.

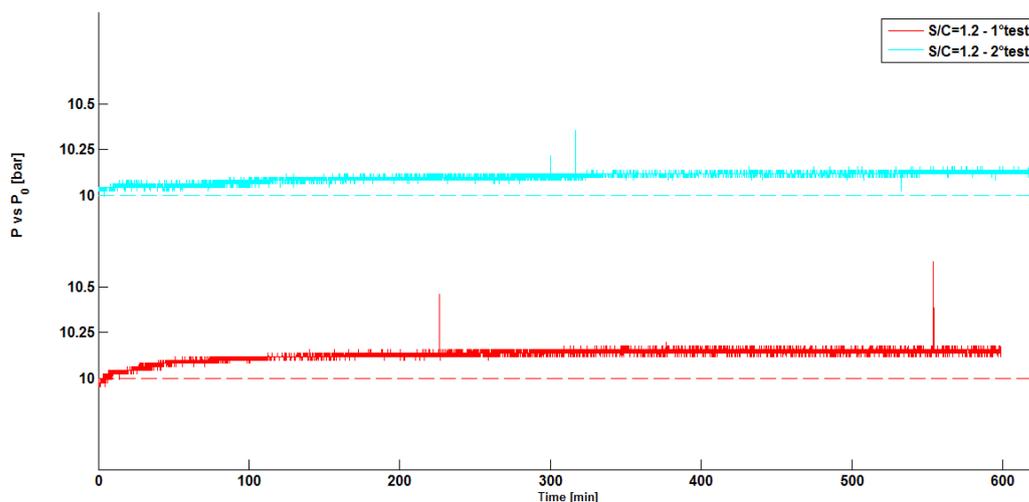


Figura 35 Andamento delle pressioni nei due test di durata su Ni-C

Si considera ora il comportamento di Ni-B: con le stesse modalità già illustrate per Ni-C si sono condotti ben 3 test consecutivi, per provare la costanza o meno di comportamento del catalizzatore. Si riportano in successione, come in precedenza, i test a cui sono state alternate le ossidazioni, di cui si riportano le ultime due. Poi si discuteranno le risultanze.

(**Figura 36, Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40**)

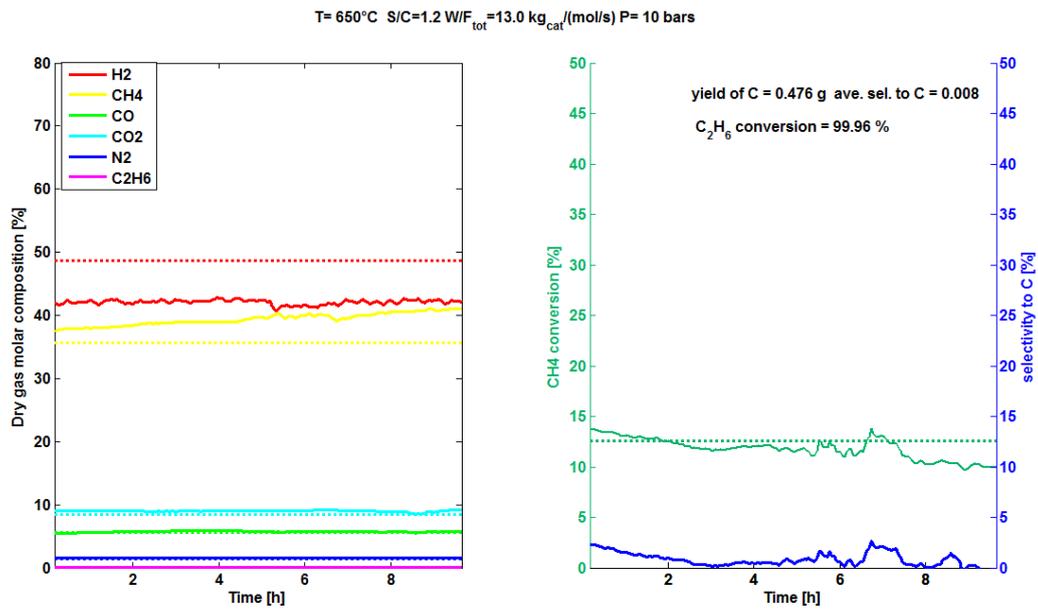


Figura 36 Primo test di durata Ni-B

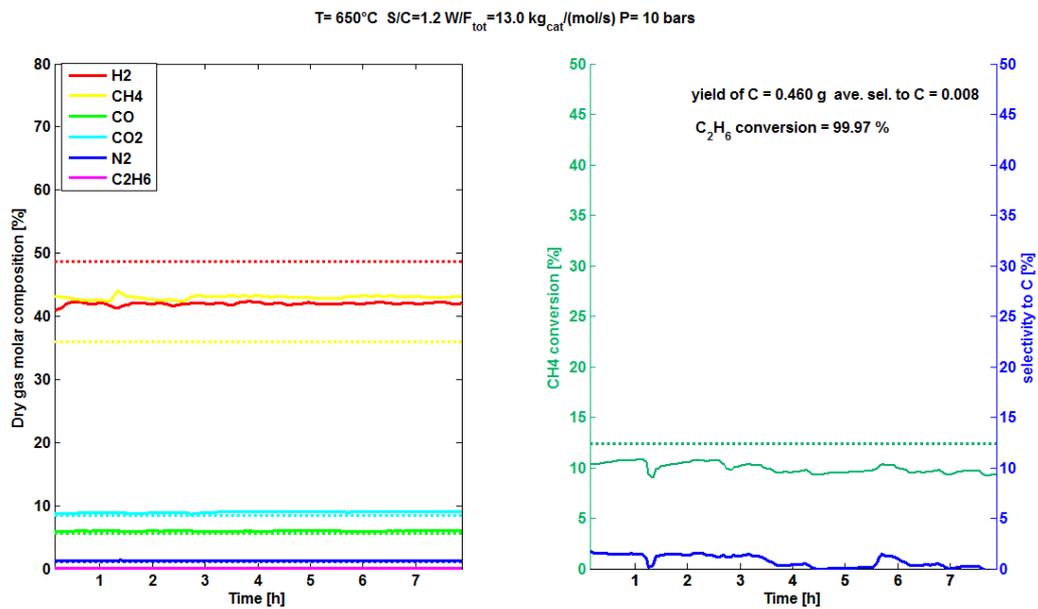


Figura 37 Secondo test di durata Ni-B

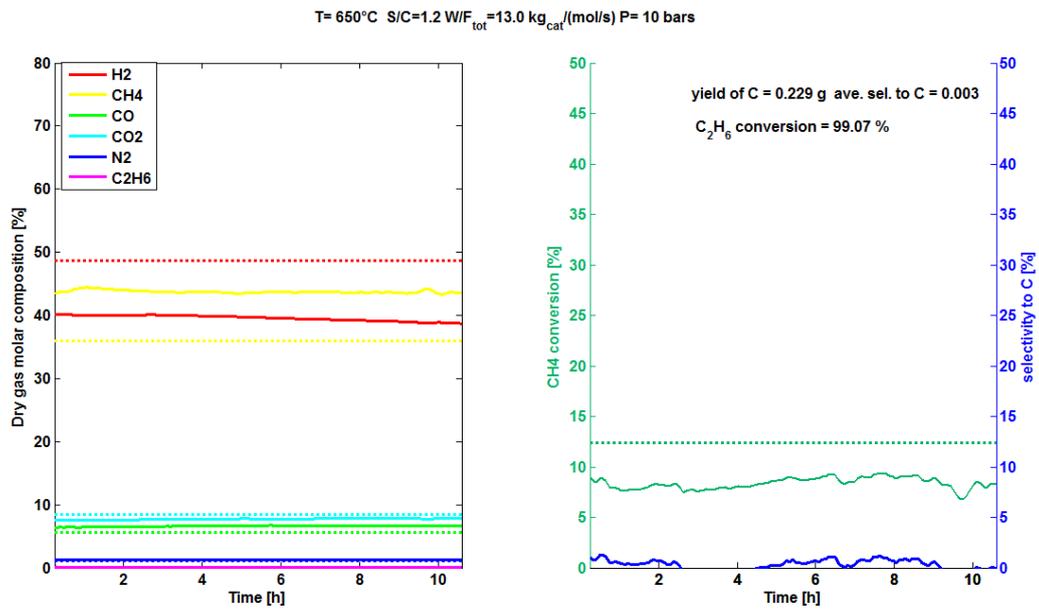


Figura 38 Terzo test di durata Ni-B

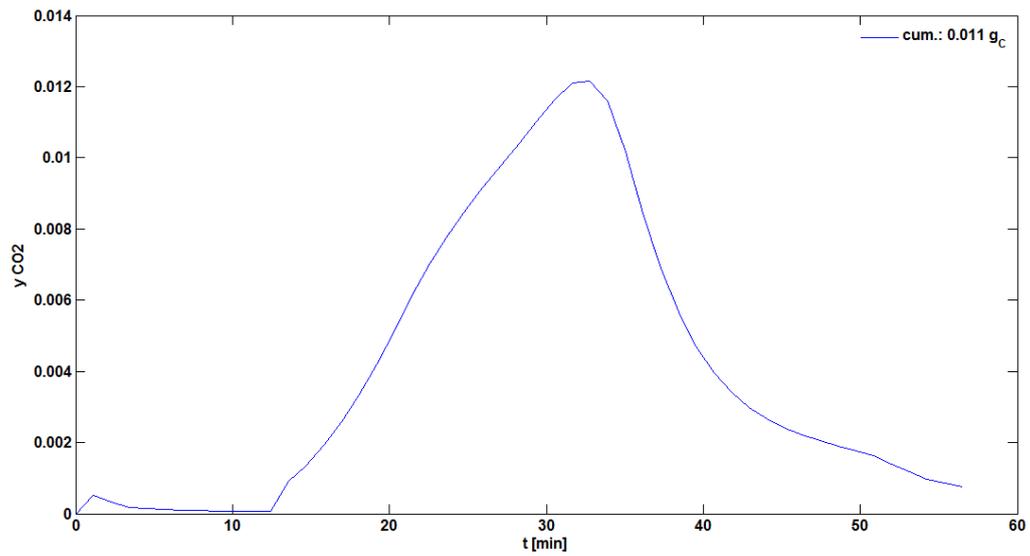


Figura 39 Ossidazione seconda prova di durata Ni-B: frazioni molari di CO₂

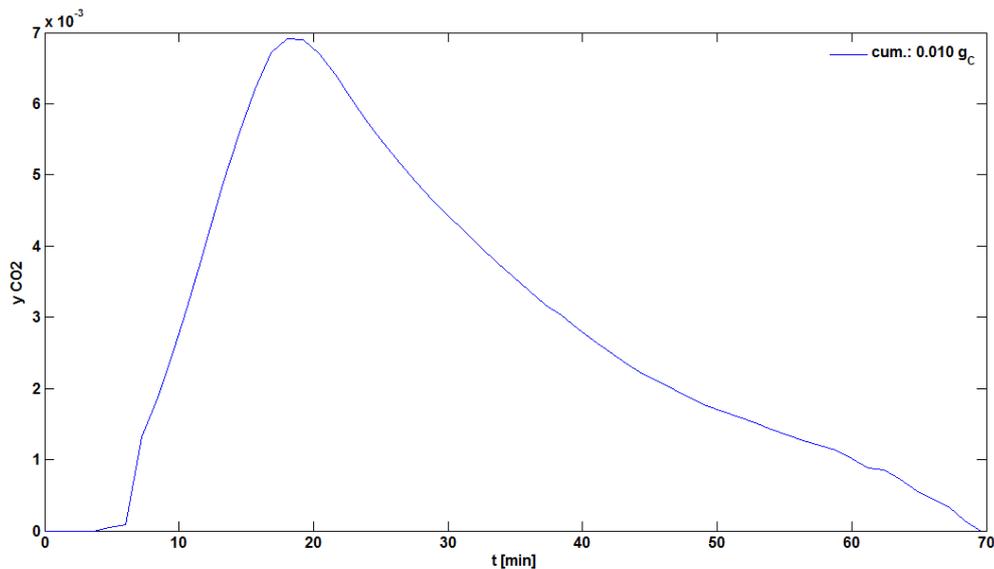


Figura 40 Ossidazione terza prova di durata Ni-B: frazioni molari di CO₂

Per quanto riguarda Ni-B vanno fatti dei distinguo, pur dimostrando il catalizzatore un'ottima attività anche a S/C= 1.2 in una prova impegnativa come questa.

La conversione è anche qui in prossimità dell'equilibrio ma si nota facilmente dalla prima prova esaminata che però se ne allontana progressivamente, indicando un degrado delle prestazioni. Possiamo già affermare che questo non avveniva con Ni-C, che oltretutto mostrava un'attività superiore. Inoltre, come si vede dai grafici delle due prove da 10 ore successive, si assiste di volta in volta ad un incremento del metano in uscita ed un corrispondente lieve decremento dell'idrogeno. Quindi questo conferma che le prestazioni non siano stabili nel tempo.

Per converso, le prove di ossidazione illustrano che ancora una volta la selettività a carbonio sia trascurabile e che la quantità di carbonio depositato sia davvero bassa e velocemente rimuovibile con le ossidazioni.

Si nota dal confronto tra le run di ossidazione di Ni-C e Ni-B un fatto piuttosto particolare: mentre nel caso di Ni-C l'ossidazione appare cominciare quasi immediatamente, si ha la sensazione che nel caso di Ni-B vi sia un certo ritardo, quasi che il carbonio depositato fosse meno "disponibile". Inoltre i picchi corrispondenti alle maggiori quantità di CO₂ sviluppata sono traslati in avanti, Si potrebbe ipotizzare, per spiegare questo fatto, che il carbonio accumulatosi sia ad esempio presente in diverse forme allotropiche, ma una simile ipotesi necessita ovviamente di un'indagine supplementare, ad esempio tramite tecniche XPS, e, naturalmente, prima di procedere alle ossidazioni.

Concludendo, se le prestazioni di Ni-B non sono all'altezza di Ni-C, certo si può affermare che non vi siano comunque problemi derivanti dall'accumulo di carbonio, come anche l'andamento delle cadute di pressione, riportato per la prima e per l'ultima prova in **Figura 41**, sembra confermare con dei profili sostanzialmente stabili.

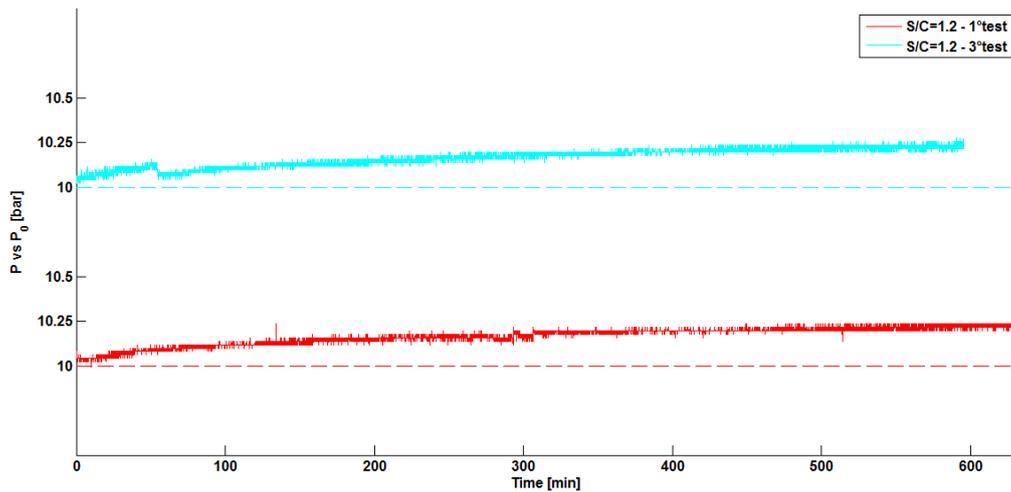


Figura 41 Andamento delle cadute di pressione nelle prove di durata su Ni-B

Capitolo 5

Test supplementari, a granulometria differente, su Ni-A

Avendo a disposizione in laboratorio campioni di catalizzatore Ni-A di granulometria rispettivamente inferiore (con particelle di diametro medio d_m tra 420 e 590 μm , d_m^A per brevità) e superiore (d_m tra 1400 e 1700 μm , d_m^B) a quelli adoperati nei test di comparazione con Ni-B e Ni-C, si è pensato di utilizzarli per un'indagine supplementare che evidenziasse se, ed eventualmente in che misura, questo parametro incidesse sul comportamento del catalizzatore.

A questo scopo si è operato con due diversi rapporti *steam to carbon*: uno in cui si sapeva che Ni-A aveva in precedenza funzionato senza destare preoccupazioni ($S/C=2.0$) e uno, invece, vicino al limite operativo evidenziato nel primo gruppo di prove ($S/C=1.4$).

Inoltre si è scelto di agire con rapporti W/F bassi, rispettivamente 10 e 5 $\text{kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$, ottenuti ancora una volta modificando le portate e non il peso di catalizzatore.

La temperatura è stata mantenuta come al solito a 650°C

Tabella 5 Prove con differenti granulometrie, effettuate su Ni-A

Diametro medio particelle del catalizzatore	S/C	W/F, $\text{kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$
d_m^A	2.0	10
d_m^B	2.0	10
d_m^A	1.4	10
d_m^B	1.4	10
d_m^A	2.0	5
d_m^B	2.0	5
d_m^A	1.4	5
d_m^B	1.4	5

Le prove a S/C pari a 2.0 non hanno avuto risultati particolarmente significativi.

Finchè si è rimasti a $W/F= 10 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$ il catalizzatore ha avuto conversioni all'equilibrio sia per quanto riguarda la tipologia con diametro maggiore che quella con diametro inferiore, non discostandosi dal comportamento avuto nei gruppi di test precedenti.

Scendendo a $W/F =5 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$ ci si è allontanati dall'equilibrio, ma ciò era atteso, e si è continuato a non notare alcuna differenza significativa tra le particelle con d^{A}_{m} e quelle con d^{B}_{m} .

Per non tediare il lettore con grafici inutili si riportano solo i diagrammi con $W/F=5 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$

(**Figura 42**)

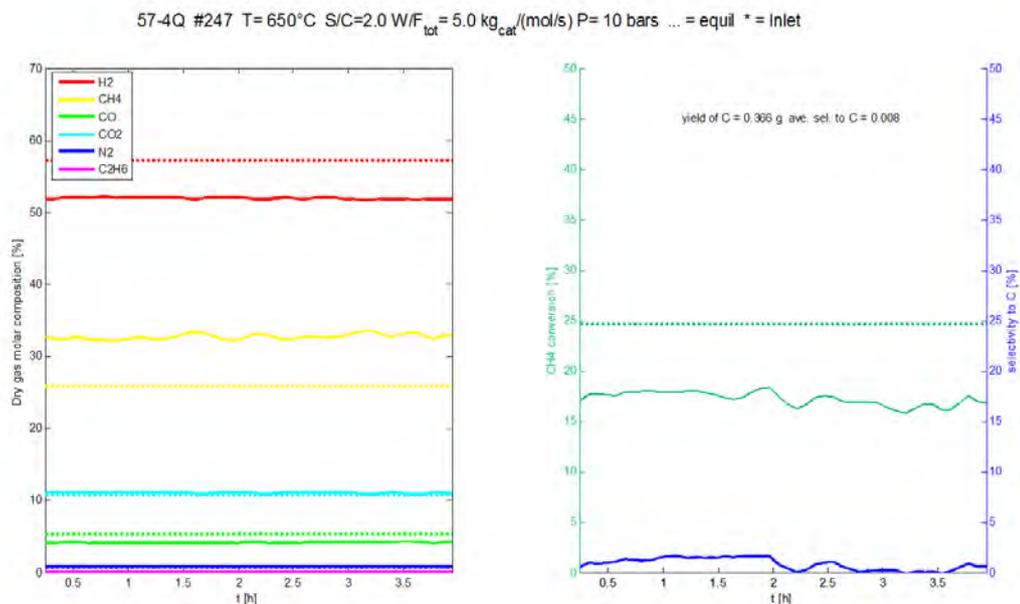


Figura 42 Prova su granulometria fine a S/C=2 e W/F=5, comportamento atteso

Anche nella prova con granulometria grossolana (**Figura 43**) non si notano comportamenti che si discostino da quanto visto in precedenza né si ritiene di poter rilevare una differenza apprezzabile nelle conversioni rispetto al caso con granulometria fine, alle stesse condizioni.

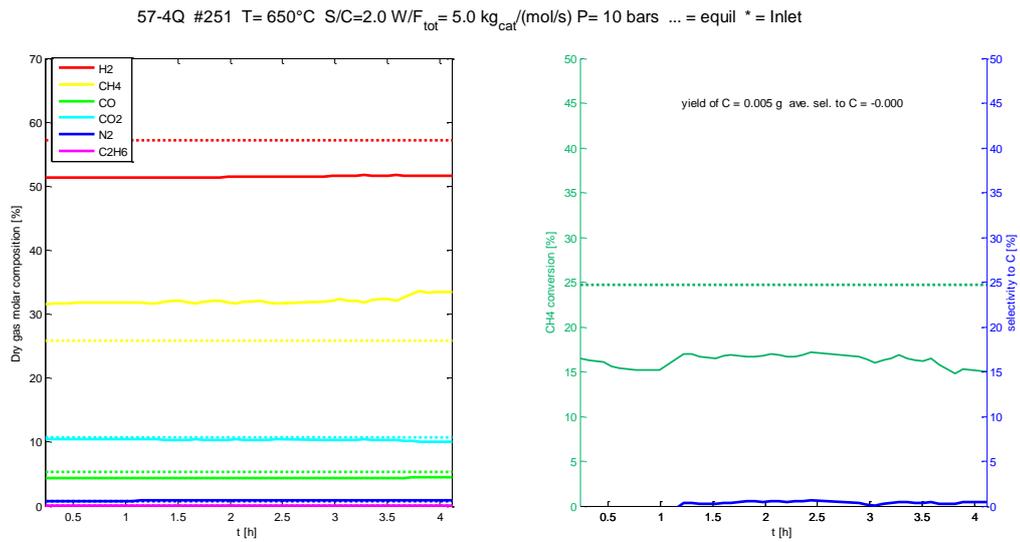


Figura 43 Prova su granulometria grossolana a S/C=2 e W/F=5, comportamento atteso

Se ora si passa a considerare il comportamento delle prove con S/C= 1.4 che, lo ricordiamo, si era rivelato la soglia critica per il funzionamento del catalizzatore anche nella prima sessione di test, si notano ancora una volta dei peggioramenti nelle prestazioni.

La prova con d^A_m e W/F=10 kg_{cat}/(mol/s) ha avuto un andamento consueto, altrettanto non si può dire della prova con la granulometria grossolana, d^B_m , come si desume dalla **Figura 44**.

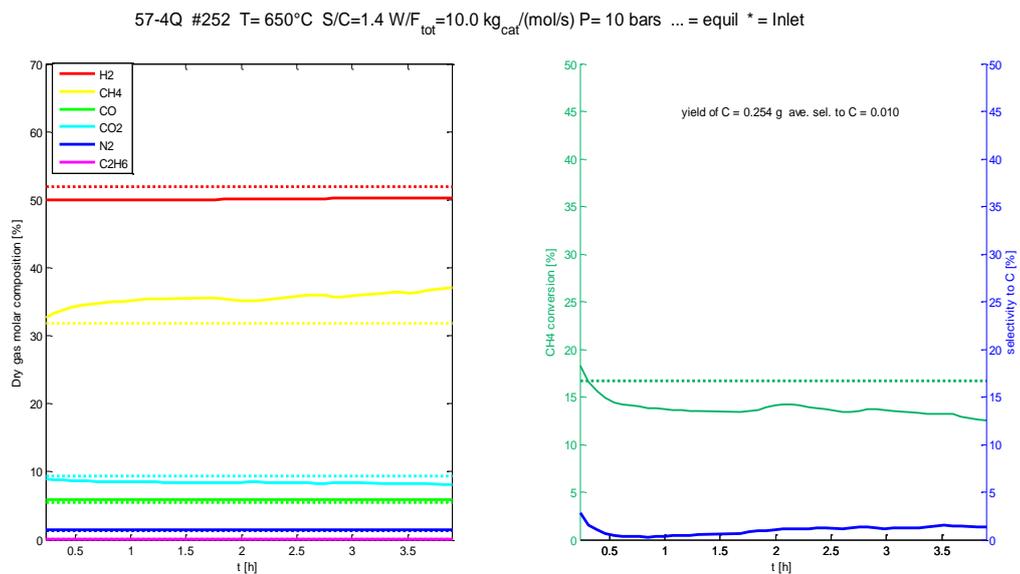


Figura 44 Andamento della prova a grana grossolana, S/C=1.4 W/F=10

Si nota infatti non solo un allontanamento dall'equilibrio ma anche un progressivo peggiorare della conversione del metano. Paradossalmente però non si intravede una diminuzione dell'idrogeno in uscita, anche se d'altro canto, la percentuale di CO₂ nei gas secchi sembra scendere. Risulta davvero difficile formulare delle ipotesi, se non che qualcosa in questa prova non sia funzionato a dovere e che sarebbe necessario ripeterla.

Per quanto riguarda invece le due prove con $S/C=1.4$ e $W/F=5 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$ i test sembrano invece aver avuto un andamento più preventivabile: in entrambi i casi si è avuto un netto allontanamento dall'equilibrio, accompagnato anche da un drastico calo nella conversione, come già era stato per i test effettuati con la grana standard di catalizzatore e $W/F=5 \text{ kg}_{\text{cat}}/(\text{mol/s})$ durante la seconda sessione di prove, quando si lavorava, lo si ricorda, a $S/C=2$. Si segnala anche in questo caso un peggioramento delle conversioni operando con la granulometria più grossolana: si potrebbe ipotizzare che con particelle di catalizzatore più grandi si creino dei canali preferenziali che diminuiscano ulteriormente i tempi di contatto tra miscela in alimentazione e superficie attiva del catalizzatore

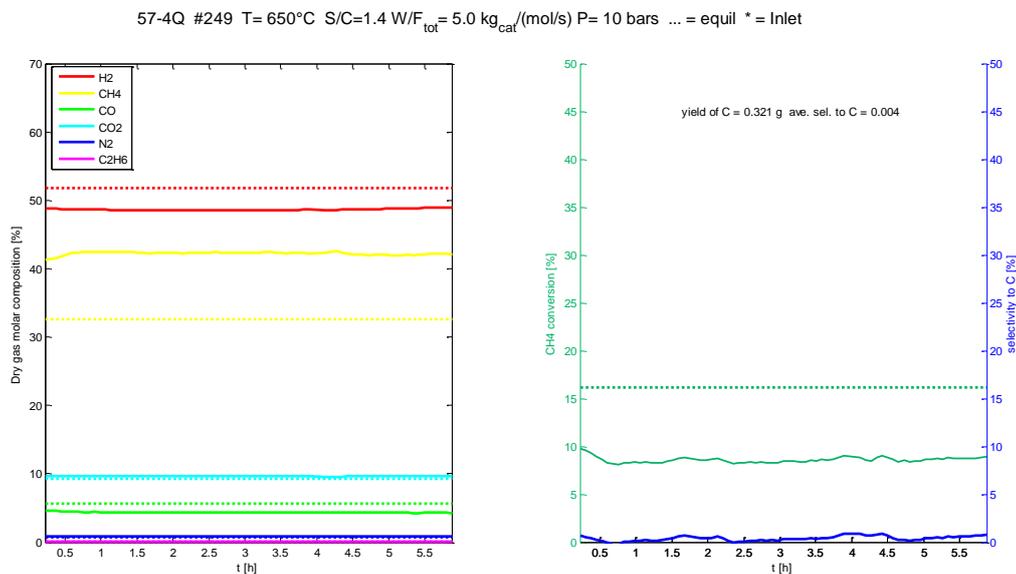


Figura 45 Prova con catalizzatore a grana fine $S/C=1.4$ e $W/F=5$: crollo della conversione

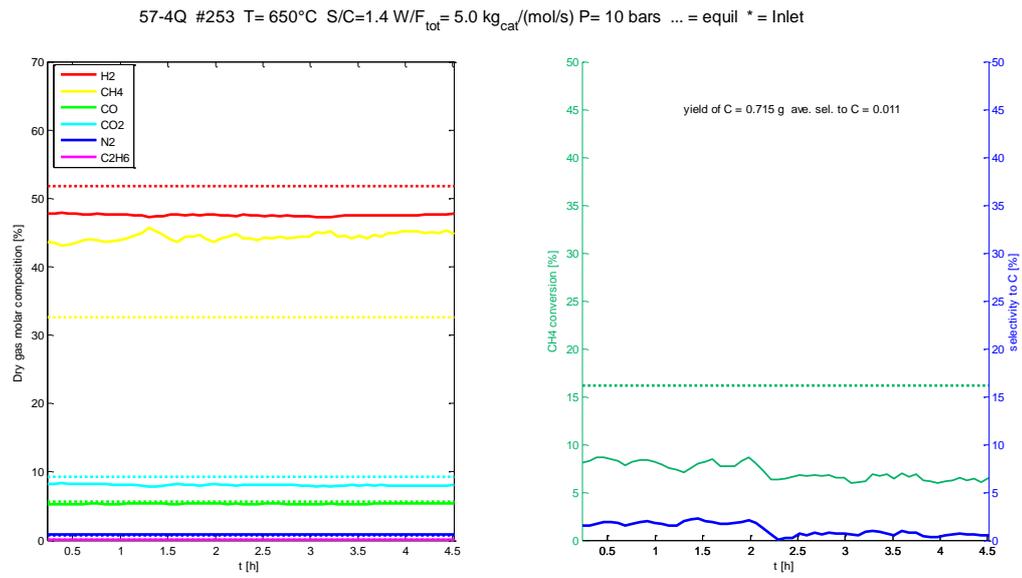


Figura 46 Prova a S/C=1.4 e W/F=5 con grana grossolana: le prestazioni peggiorano nel tempo

Conclusioni

Lo scopo di questa tesi era testare la risposta di tre catalizzatori in condizioni probanti di rapporto *steam to carbon* e di temperatura di utilizzo.

I risultati ottenuti non sono univoci.

- Senza dubbio Ni-C è risultato il catalizzatore più affidabile del gruppo: lavora egregiamente anche a bassi rapporti S/C e il carbonio che vi si deposita in condizioni di utilizzo estremo appare facilmente rimuovibile. Se con un'ulteriore fase di test approfonditi si otterranno risultanze in linea con quanto qui esposto, se ne potrà perfino ipotizzare un utilizzo nella pratica industriale in condizioni prossime, se non uguali, a quelle utilizzate in questi test.
- Viceversa, Ni-A si è dimostrato inadatto ad un impiego a queste temperature se con rapporti *steam to carbon* così estremi. Ciò non desta peraltro sorpresa visto che questo catalizzatore nasce per essere utilizzato a temperature ben superiori, nel cuore dei *reformers*. Va notato che comunque, impiegato con rapporti S/C più vicini alla “norma”, il catalizzatore ha comunque dato buona prova di sé, fornendo conversioni ancora vicine all'equilibrio per $S/C=2$.
- Ni-B si dimostra un ottimo catalizzatore potendo lavorare per rapporti S/C molto bassi. Inoltre anche in questo caso la rigenerazione a seguito delle prove di durata non ha evidenziato problemi particolari. Le conversioni si attestano su livelli inferiori rispetto a Ni-C ma ciò appare naturale vista la minore percentuale di nichel in esso contenuto.
- Si lascia in sospenso il giudizio per quanto concerne le prove con granulometria diversa su Ni-A, considerato troppo esiguo il numero di prove e il fatto che qualcuna di queste sembra non aver fornito risultati attendibili.

Il lavoro di qui a venire potrà appunto partire da queste considerazioni, con nuove campagne di test che indaghino ulteriormente le prestazioni di Ni-A in granulometrie differenti e con un'ulteriore campagna su Ni-C per validare ulteriormente le conclusioni fin qui tratte.

Resta aperto anche il problema della formulazione di una cinetica di formazione del C su questi catalizzatori.

Appendice

Esempi di script Matlab utilizzati

A.1 Script per il calcolo dell'equilibrio

```

% -----
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 utilizzato al microgc con il tracciante

```

function analisiSR6
% sviluppo di SR5 con cicli su più prove e diagrammi comparativi al variare
% di S/C o W/F o T

clc, close all,clear all

% ----- dati richiesti
%dirx = 'C:\Users\canu_lab\Dropbox\CreLab\Singoli
Progetti\SteamReforming\'; % dir Canu, area dove sta diario
% dirx = 'C:\Users\utente\Google Drive\progetti\Danieli\steam
reforming\JM\analisi\codes\'; % dir Nicola
%dirx = 'c:\CANU\Dropbox\CreLab\Singoli Progetti\SteamReforming\'; %PC
dirx = 'C:\Users\max\Documents\MATLAB\'; % dir pc casa

dird = 'Reports\'; % area dove stanno i file di .Area

nump = [234]; % prove da analizzare (non è #run, ma prova###)

ipar = 0; % 1 = varie prove al variare di T;
% 2 di S/C; 3: di W/F; 0: di niente
f0 = 'Diario_SR.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' };

% ATTENZIONE agli ordini delle specie, ne circolano diversi!
% diario: N2,Ar,He,O2,C2H6,H2,H2O(V),H2O(L),CH4
% gas/equil dato gri30, indici ich4,..
% nel prg N2 C2H6 H2 H2O CH4, indici iCH4,..

```

```

% nel GC          è letto da file,vedi NOMI (spesso H2 N2 CH4 CO CO2 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) = 535791; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'CH4'
            iCH4 = i;
            a(i) = 33669600;
            b(i) = 0;
            %a(i) = 49845941;
            %b(i) = -2598671;

        case 'CO'
            iCO = i;
            a(i)= 48987053; % no intercept
            b(i) = 0;

        case 'CO2'
            iCO2 = i;
            a(i) = 140270988; % 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
winp = 3; % ampiezza filtro

% ----- fine dati richiesti

for ip = 1:length(nump) % inizio ciclo su tutte le prove
nomef = [dirx f0];
nr = nump(ip); % riga a cui sta la prova nump

dum = xlsread(nomef, 'Diario', sprintf('i%d:k%d',nr,nr));
WF = dum(1) % kgcat/(mol/s)
T = dum(2) % °C
P = dum(3) % bars
SC = xlsread(nomef, 'Diario', sprintf('ad%d',nr))
[dum,cat] = xlsread(nomef, 'Diario', sprintf('f%d',nr)) % nome cat
[dum,f1] = xlsread(nomef, 'Diario', sprintf('q%d',nr));f1=char(f1);
VdotIN = xlsread(nomef, 'Diario', sprintf('AF%d:AN%d',nr,nr));
% ordine N2,Ar,He,O2,C2,H2,H2O(V),H2O(L),CH4

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;
xINd =xIN;xINd(4)=0;              % x in ingresso DRY (rimuove H2O)
xINd =xINd/sum(xINd);             % rinormalizza

% ----- calcolo eq.io
gas = IdealGasMix('gri30.cti');    % fase gassosa, solo per i
nomi/indici
% 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);
% ----- fine eq.io

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

% 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

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

% riordina le analisi GC, nel caso non fossero tutte successive
[tGC,ix] = sort(tGC);
Areas = Areas(ix,:);
Areas = filter(ones(1,winp)./winp,1,Areas);
Areas = Areas(winp+1:end,:);
tGC = tGC(:,winp+1:end);
tGCm = min(tGC);                % t min
tGCM = max(tGC);                % t max

% 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
prodotto

```

```

mCcum = trapz(tGC,mCdot)*60; % g tot di C prodotto dall'inizio della prova
StoC = mCdot/12*vmolIGstd / (VdotIN(5)+2*VdotIN(2)); % mole of C per mole
of C IN
Csel = mean(StoC);

switch ipar
    case 0
    case 1
    case 2
    case 3
end

% ----- graphics
close all
% =====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)
axset = plot(tGC, y(:,1:NS)*100, ...
    [tGCm tGCM], [xeqGd(i_out) xeqGd(i_out)]*100, ':', ...
    'Linewidth', 2.5);
% tGC(1), [xINd(3) xINd(5) 0 0 xINd(1) xINd(2)]*100, '*', ...
% lasciar perdere xIN_dry; l'espansione di numero di moli falsa il
confronto
% e genera impressioni inutilmente fuorvianti

legend(sp_out, 'Location', 'NorthWest')

xl1 = xlabel('t [h]');
yl1 = ylabel('Dry gas molar composition [%]');
axis([tGCm tGCM 0 70])

% 2nd figure -----
subplot(122)
h11 = line(tGC, Xch4*100, 'Linewidth', 2, 'Color', [0 .7 .4]);
ax1 = gca; set(ax1, 'YColor', [0 .7 .4]);
h12 = line([tGCm tGCM], [Xeq Xeq]*100, ...
    'Color', [0 .7 .4], 'LineStyle', ':', 'Linewidth', 2.5, 'Parent', ax1);

ax2 = axes('Position', get(ax1, 'Position'), ...
    'YAxisLocation', 'right', 'Color', 'none', 'YColor', 'b');
h13 = line(tGC, StoC*100, 'Color', 'b', 'Linewidth', 2.5, 'Parent', ax2);
YM = 50;
axis(ax1, [tGCm tGCM 0 YM])
axis(ax2, [tGCm tGCM 0 YM])

```

```

text((tGCM-tGCm)/4+tGCm, YM*0.9, sprintf('yield of C = %5.3f g \t\t ave. sel.
to C = %5.3f', mCcum, Csel));

xl2 = xlabel('t [h]');
yl2 = ylabel(ax1, 'CH4 conversion [%]');
yl3 = ylabel(ax2, 'selectivity to C [%]');

fmt = '%s  #%d  T=%4.0f°C  S/C=%3.1f W/F_{tot}=%4.1f kg_{cat}/(mol/s)  ';
fmt = [fmt 'P=%3.0f bars \t\t ... = equil \t\t * = Inlet'];
tl = suptitle(sprintf(fmt, char(cat), nump(ip), T, SC, WF, P)); %Test %d:
nump(ip)

% set(yl1, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');
% set(yl2, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');
% set(yl3, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');
% set(ax1, 'Ylim', [0 100], 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');
% set(ax2, 'Ylim', [0 100], 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold');
% set(xl1, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold')
% set(xl2, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold')
% set(tl, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold')
% set(gca, 'FontSize', 12, 'FontWeight', 'bold')

% set(gca, 'Box', 'off');

ss=sprintf('print -dmeta fig\\YXC-%d', nump(ip)); eval(ss) % crea file con
figura
% 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([tGCm tGCM], [0 0], [tGCm tGCM], [1 1]);

fmt = '#%d %s %s\n T=%4.0f°C P=%3.0f bars, S/C=%3.1f, W/F_{tot}=%4.1f
kg_{cat}/(mol/s)';
title(sprintf(fmt, nump(ip), char(cat), inizio, T, P, SC, WF))
xlabel('t [h]', ylabel('sum(y)')
axis([tGCm tGCM -.1 1.1])

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

save(strcat('C:\Users\max\Documents\MATLAB\AnalisiGC\composizioni\ ', f1))

end
% fine ciclo su singola prova

```


Riferimenti bibliografici

- Alkhalidi K.H. (2005). Steam reforming of hydrocarbons in a microreactor experiment and modeling, *Phd Thesis*, Oregon State University
- Armor, J.N. (2005). Catalysis and the hydrogen economy. *Catalysis Letters*, **101**, 131-135
- Dong Weh-Sheng et al. (2002). Methane reforming over Ni-Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied catalysis A: General* **226**, 63-72
- Dybkjaer, I. (1994). Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes, *Fuel Processing Technology*, **42**, 85-107
- Liu et al., (2010). Hydrogen and syngas production and purification technologies – Wiley
- Mbodji et al. (2012). Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation, *Chemical Engineering Journal*, **207-208**, 871-884
- Ogden, J.M., (2001). Review of small stationary reformers for hydrogen production. Report to the International Energy Agency
- Padban, N., Becher, V. (2005). Literature and state of the Art review (Re: Methane Steam reforming). CHRISGAS WP11,D89
- Ross, J.R.H. (1985). Methal catalised methanation and Steam reforming in *Catalysis*, **Volume 7** a cura di G. C. Bond,G. Webb
- Rostrup-Nielsen, J.R. et al. (2002). Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming. *Advances in Catalysis*, **47**, 65-139
- Rostrup-Nielsen, J.R., Sehested, J. (2003) Steam reforming for Hydrogen. The process and the mechanism. *Fuel chemistry division preprints*, **48**, 218-219
- Sehested, J. (2006). Four challenges for Nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, **111**, 103-110
- Trimm, D.L. (1997). Coke formation and minimization during steam reforming reactions. *Catalysis Today*, **37**, 233-238
- Trimm, D.L. (1999). Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, **49**, 3-10
- Wei and Iglesia (2004). Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, *Journal of Catalysis*, **225**, 116-127

Xu and Froment (1989). Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift:
I. Intrinsic Kinetics, *AIChE Journal*, **35**, 88-96

