

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Modellazione di un reattore per la sintesi
del metanolo via idrogenazione della CO₂**



Relatore/i

prof. Samir Bensaid

prof. Raffaele Pirone

Candidato

Nicola Gandolfo

Dicembre 2020

Indice

Indice delle figure	III
Indice delle tabelle	VII
1 Introduzione	1
2 Metodologia	5
2.1 Descrizione della cinetica di reazione	5
2.2 Approccio matematico	7
2.3 Modelli di singolo reattore	9
2.3.1 Reattore isoterma	9
2.3.2 Reattore adiabatico	10
2.3.3 Reattore refrigerato	10
2.4 Modelli con ricircolo	11
2.5 Modelli con due reattori in serie	14
2.6 Modelli con due reattori in serie e ricircolo	16
3 Risultati e discussione	21
3.1 Analisi della cinetica di reazione	21
3.2 Simulazione dei modelli di singolo reattore	26
3.3 Simulazione di cinque configurazioni reattoristiche di interesse	32
3.4 Analisi dettagliata della configurazione reattoristica ottimale	43
4 Conclusioni	51
5 Appendici	53
5.1 Valutazione delle proprietà termodinamiche	53
5.2 Analisi a gruppi adimensionali di un modello bidimensionale	55
5.3 Lista dei simboli utilizzati	61
6 Riferimenti bibliografici	65
7 Ringraziamenti	67

Indice delle figure

Figura 1.1. Configurazione “Lurgi” del reattore a letto fisso per la sintesi del metanolo (a sinistra); catalizzatore caricato all’interno di un singolo tubo del reattore (a destra).

Figura 2.1. Schematizzazione geometrica di un reattore tubolare.

Figura 2.2. Schema di impianto a ricircolo con singolo reattore.

Figura 2.3. Sezione di reazione con due reattori in serie con quench intermedio.

Figura 2.4. Nodo di miscelazione a valle del primo reattore.

Figura 2.5. Schema di impianto a ricircolo con due reattori in serie e quench intermedio.

Figura 3.1. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della temperatura ($^{\circ}\text{C}$), all’ingresso del reattore. La miscela ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . La composizione è uguale a quella considerata nel paragrafo 2.3.1 nel confronto con i dati tratti da [7].

Figura 3.2. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della pressione (bar), all’ingresso del reattore. La temperatura è pari a 220°C . La miscela ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . La composizione è uguale a quella considerata nel paragrafo 2.3.1 nel confronto con i dati tratti da [7].

Figura 3.3. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare del rapporto molare H_2/CO_2 (le altre specie sono assenti). $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.4. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare del rapporto molare H_2/CO_2 per una miscela contenente l’1% di N_2 su base molare.

Figura 3.5. Confronto fra le figure 2.3 e 2.4 con focus sulla velocità della reazione 2.

Figura 3.6. Velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della frazione molare percentuale di acqua, per una miscela stechiometrica di CO_2 e H_2 , a 220°C e 50 bar.

Figura 3.7. Velocità della reazione 2 ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della frazione molare percentuale di CO , per una miscela stechiometrica di CO_2 e H_2 , a 220°C e 50 bar.

Figura 3.8. Velocità della reazione 3 ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della frazione molare percentuale di CO , per una miscela stechiometrica di CO_2 e H_2 , a 220°C e 50 bar.

Figura 3.9. Profilo assiale di conversione della CO_2 – Modello di singolo reattore isoterma tratto da [7]. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.10. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore isoterma tratto da [7]. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.11. Profilo assiale di conversione della CO_2 – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.12. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.13. Profilo assiale di temperatura – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.14. Profilo assiale di conversione della CO₂ – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

Figura 3.15. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

Figura 3.16. Profilo assiale di temperatura – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

Figura 3.17. Profili assiali di conversione percentuale della CO₂ per i tre modelli di singolo reattore.

Figura 3.18. Profili assiali di resa percentuale a metanolo per i tre modelli di singolo reattore.

Figura 3.19. Profili assiali di temperatura per i tre modelli di singolo reattore.

Figura 3.20. Profilo pseudo-temporale di conversione % dell'anidride carbonica CO₂. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.21. Profilo pseudo-temporale di selettività % a metanolo. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.22. Profilo pseudo-temporale di resa % a metanolo. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.23. Temperatura massima nel reattore (°C) vs tempo (s). La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.24. Andamento pseudo-temporale delle perdite di carico (bar). La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.25. Andamento pseudo-temporale della frazione vaporizzata al flash. Le condizioni operative nel separatore bifasico sono le seguenti: T = 30 °C, p = 45 bar.

Figura 3.26. Andamento pseudo-temporale della potenza spesa al compressore di ricircolo (kW).

Figura 3.27. Profilo assiale di conversione % della CO₂ in condizioni stazionarie. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO₂, 64.43 % di H₂, 1.37 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.19 % di CH₃OH, 16.7 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Figura 3.28. Profilo assiale di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) in condizioni stazionarie. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO_2 , 64.43 % di H_2 , 1.37 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.19 % di CH_3OH , 16.7 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.29. Conversione % della CO_2 vs Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). La curva rossa mostra la conversione % di CO_2 all'equilibrio a 50 bar. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO_2 , 64.43 % di H_2 , 1.37 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.19 % di CH_3OH , 16.7 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.30. Potenze termiche per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) sviluppate dalle 3 reazioni considerate per la sintesi del metanolo.

Figura 3.31. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) relativa alla reazione 3 e al calore scambiato alla parete.

Figura 3.32. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo millimetro di reattore.

Figura 3.33. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo centimetro di reattore.

Figura 3.34. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo decimetro di reattore.

Figura 3.35. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo metro di reattore.

Figura 3.36. Profilo pseudo-temporale della selettività % a metanolo per le 5 configurazioni prese in considerazione.

Figura 3.37. Profili assiali di conversione percentuale della CO_2 nei due reattori refrigerati della configurazione 5. La corrente in ingresso al primo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 18.88 % di CO_2 , 71.84 % di H_2 , 1.29 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.18 % di CH_3OH , 7.77 % di N_2 . La corrente in uscita dal secondo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 16.15 % di CO_2 , 65.05 % di H_2 , 1.43 % di CO , 4.40 % di H_2O , 4.52 % di CH_3OH , 8.45 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.38. Profili assiali di temperatura nei due reattori refrigerati della configurazione 5. La corrente in ingresso al primo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 18.88 % di CO_2 , 71.84 % di H_2 , 1.29 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.18 % di CH_3OH , 7.77 % di N_2 . La corrente in uscita dal secondo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 16.15 % di CO_2 , 65.05 % di H_2 , 1.43 % di CO , 4.40 % di H_2O , 4.52 % di CH_3OH , 8.45 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.39. Conversione % della CO_2 vs Temperatura ($^{\circ}\text{C}$). La curva rossa mostra la conversione % di CO_2 all'equilibrio a 50 bar. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 18.88 % di CO_2 , 71.84 % di H_2 , 1.29 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.18 % di CH_3OH , 7.77 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 50$ bar.

Figura 3.40. Andamento pseudo-temporale della temperatura di quench ($^{\circ}\text{C}$) raggiunta a valle del primo reattore refrigerato

Figura 3.41. Andamento pseudo-temporale della conversione percentuale di CO_2 e della potenza assorbita dal compressore di ricircolo (kW) per la configurazione 5.

Figura 3.42. Andamento pseudo-temporale della conversione percentuale di CO₂ e della potenza assorbita dal compressore di ricircolo (kW) per la configurazione 5, considerando la funzione di ritardo.

Figura 3.43. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel primo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

Figura 3.44. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel secondo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

Figura 3.45. Andamento pseudo-temporale “corretto” della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel primo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

Figura 3.46. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) della corrente di processo lungo il letto catalitico del primo reattore.

Figura 3.47. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) della corrente di processo lungo il letto catalitico del secondo reattore.

Figura 3.48. Portata di metanolo prodotto (ton/day) al variare della frazione splittata FS.

Indice delle tabelle

Tabella 2.1. Energie di attivazione (J/mol) relative ai fattori cinetici.

Tabella 2.2. Fattori pre-esponenziali dei fattori cinetici.

Tabella 2.3. Altri dati di input della simulazione [7], [17].

Tabella 2.4. Coefficienti di Antoine per i vari componenti [14].

Tabella 2.5. Descrizione del primo loop di calcolo per la valutazione della temperatura di equilibrio.

Tabella 2.6. Descrizione del loop n-esimo di calcolo per la valutazione della temperatura di equilibrio.

Tabella 2.7. Lunghezza, diametro e numero di tubi per tutti i reattori delle 5 configurazioni proposte.

Tabella 3.1. Numerazione delle reazioni considerate.

Tabella 3.2. Confronto fra i risultati della simulazione Matlab e i risultati tratti da [7] per il modello di reattore multitubo isoterma. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$. Lunghezza reattore $L = 12\text{ m}$, numero tubi $n_T = 810$, diametro tubi $D_T = 6\text{ cm}$.

Tabella 3.3. Errori relativi percentuali sulle portate molari (mol/s) in uscita dal reattore multitubo isoterma discusso nella sezione 2.3.1. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$. Lunghezza reattore $L = 12\text{ m}$, numero tubi $n_T = 810$, diametro tubi $D_T = 6\text{ cm}$.

Tabella 3.4. Portate molari e frazioni molari allo stazionario, con riferimento alla Figura 2.2.

Tabella 3.5. Fattori di scala, rese % a metanolo per unità di volume ($1/\text{m}^3$) e di lunghezza ($1/\text{m}$) per le 5 configurazioni prese in considerazione.

Tabella 3.6. Perdite di carico (bar) a confronto per le 5 configurazioni reattoristiche prese in considerazione.

Tabella 3.7. Composizione in termini di frazioni molari della corrente in uscita dal/dai reattore/i per le 5 configurazioni prese in considerazione.

Tabella 3.8. Rapporti molari calcolati su base atomica fra il metanolo presente nella corrente "LIQUID PRODUCT" e l'anidride carbonica presente nella corrente "FRESH FEED", fra il metanolo presente nella corrente "LIQUID PRODUCT" e l'idrogeno presente nella corrente "FRESH FEED" e fra l'acqua presente nella corrente "LIQUID PRODUCT" e l'idrogeno presente nella corrente "FRESH FEED".

Tabella 3.9. Rapporto fra l'idrogeno perso nella corrente "PURGE" rispetto a quello alimentato nella corrente "FRESH FEED" per le 5 configurazioni.

Tabella 5.1. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura dei calori specifici molari (J/mol/K), tratti da [14].

Tabella 5.2. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura delle viscosità dinamiche (Pa·s), ottenuti per interpolazione dei dati presenti sul software Aspen Plus e nel database del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Tabella 5.3. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura delle conducibilità termiche (W/m/K), ottenuti per interpolazione dei dati presenti sul software Aspen Plus e nel database del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Tabella 5.4. Valori di dispersione radiale (m^2/s) ottenuti confrontando le espressioni tratte da [5], [15] e [16].

Tabella 5.5. Dati di input per la valutazione dei numeri adimensionali.

Tabella 5.6. Dati calcolati per la valutazione dei numeri adimensionali.

Tabella 5.7. Numeri adimensionali valutati.

1 Introduzione

L'idrogenazione catalitica della CO₂ racchiude in sé una gamma di processi che rientrano nell'ampio contesto del "Power-to-Fuel", con l'obiettivo di produrre un combustibile gassoso o liquido da utilizzare come combustibile alternativo o come materia prima da impiegare in altre produzioni.

Limitare le emissioni di CO₂ in atmosfera è ad oggi fondamentale per mitigare gli effetti che questo importante gas serra ha sul riscaldamento globale e sul cambiamento climatico: tutto ciò è perfettamente in linea con l'accordo di Parigi sottoscritto nel 2015, che ha fissato a 2 °C l'incremento medio di temperatura rispetto ai livelli preindustriali, proprio per limitare gli effetti del cambiamento climatico.

Inoltre, lo sviluppo di tali processi potrebbe rivelarsi fondamentale per rispettare l'obiettivo che la Comunità Europea si è posta, di produrre almeno l'equivalente del 32 % dei consumi energetici e almeno il 14 % del combustibile necessario da fonti rinnovabili entro il 2030. In questo scenario si evidenzia che, per esempio, in Germania nel 2018, solo il 13,7 % dell'energia è stata prodotta da fonti di energia rinnovabile [1].

Coerentemente con lo spirito di sostenibilità energetica ed ambientale di questi processi, è fondamentale scegliere una fonte pulita di idrogeno H₂.

L'idrogeno può essere prodotto tramite reazione di elettrolisi dell'acqua condotta in elettrolizzatori di vario tipo: Proton-Exchange Membrane Electrolyser Cell (PEM-EC), Alkaline Electrolyser Cell (AEC) e Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC). Le prime due lavorano normalmente in una finestra termica che va dai 50 °C ai 90 °C, mentre le SOEC lavorano usualmente fra 700 °C e 1000 °C [2]. Le PEM-EC e le AEC rappresentano una tecnologia matura e ben consolidata, permettono di produrre H₂ con una purezza superiore al 99,999 %, con un'efficienza che arriva a valori intorno all'80 %, garantendo inoltre un'ottima durabilità (50000 – 100000 ore). D'altro canto, le SOEC rappresentano un'alternativa di largo interesse in quanto permettono di produrre H₂ con una efficienza prossima al 100 %: tuttavia, questa tecnologia è ad oggi la meno sviluppata, specie su scala industriale. Le alte temperature in gioco fanno sì che le SOEC siano caratterizzate da lunghi tempi di avviamento e di spegnimento, da problemi di corrosione dovuti all'ossigeno prodotto all'anodo e dunque da una durabilità nettamente inferiore rispetto alle altre tecnologie discusse (fino a 2000 ore) [3].

È evidente anche come sia necessaria energia elettrica derivante da fonti rinnovabili per alimentare gli elettrolizzatori: ad oggi però solo il 4 % dell'idrogeno viene prodotto per elettrolisi mentre quasi il 50 % viene prodotto a partire da gas naturale [4]: da ciò si intuisce l'entità dello sforzo globale necessario ad invertire questa tendenza.

Per quanto concerne invece l'anidride carbonica (CO₂) si potrebbe utilizzare una tecnologia CCU ("Carbon Capture and Utilization"), che prevede il sequestro dell'anidride carbonica derivante da un impianto stazionario e la sua conversione in prodotti ad alto valore aggiunto. L'anidride carbonica (CO₂) può derivare da fumi di combustione, può essere un sottoprodotto dell'industria cementizia e della produzione di ammoniaca, può essere prodotta in impianti di produzione di biogas: con uno sguardo proprio a quest'ultima casistica è stata considerata la presenza del metano come inerte nell'alimentazione di anidride carbonica.

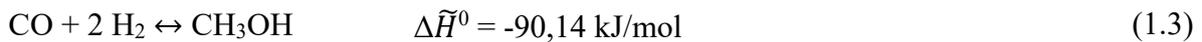
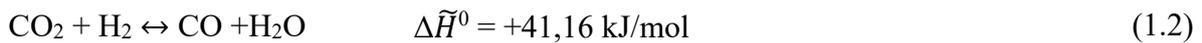
Il seguente lavoro si focalizza nello specifico sull'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo.

Il metanolo (CH₃OH) viene tradizionalmente prodotto tramite la cosiddetta sintesi "indiretta", ovvero tramite idrogenazione del monossido di carbonio (CO), che deriva dalle reazioni di steam reforming e di ossidazione parziale del metano [1]: circa l'80 % del metanolo prodotto su scala mondiale deriva da sintesi "indiretta" [5].

Al contrario, la sintesi “diretta” del metanolo consiste nell’idrogenazione della CO₂, un processo meno esotermico, che limita la produzione di sottoprodotti e le emissioni.

Il metanolo viene tipicamente utilizzato come solvente, come reagente per la sintesi di formaldeide (70 % della produzione mondiale di metanolo), di metil-t-butil etere (MTBE) (20 % della produzione mondiale di metanolo), acido acetico e dimetiletere: quest’ultimo viene prodotto tramite disidratazione dello stesso metanolo [19].

L’idrogenazione catalitica dell’anidride carbonica a metanolo consiste in un set di tre reazioni catalitiche in fase gassosa (1.1), (1.2), (1.3):



La prima reazione consiste nell’idrogenazione della CO₂ a metanolo, esotermica, favorita termodinamicamente a bassa temperatura; la seconda è la reazione di reverse water-gas shift (RWGS), endotermica e favorita dunque ad alta temperatura, mentre l’ultima è la reazione di idrogenazione del CO a metanolo, esotermica.

Questo processo viene normalmente condotto ad alta pressione, compresa tra 50 e 100 bar, e a temperature tra 220 e 280 °C.

Questo set di reazioni può essere condotto in reattori diversi [6]: un classico esempio è il reattore multi-tubolare, configurato come uno scambiatore di calore “Shell & Tube”, ideato da Lurgi (compagnia di Air Liquide). È un reattore a letto fisso, con il catalizzatore caricato “lato tubi”, e un fluido refrigerante che scorre “lato mantello”: in questo modo è possibile controllare efficacemente la temperatura lungo tutto il letto catalitico, utilizzando come refrigerante vapore condensante o acqua liquida in ottica di produrre vapore dal calore di reazione. Un’altra soluzione è rappresentata dal reattore ideato da CASALE SA detto IMC “Isothermal Methanol Converter”, in cui lo scambio di calore con il refrigerante avviene con un sistema a piastre: queste piastre sono a contatto con il catalizzatore e il refrigerante scorre al loro interno. Il refrigerante utilizzato può essere anche qui vapore condensante, acqua liquida e anche syngas fresco da preriscaldare prima dell’ingresso nel reattore.

Nel seguente lavoro il sistema reattoristico è stato designato nella configurazione di tipo “Lurgi”, schematizzabile come in Figura 1.1:

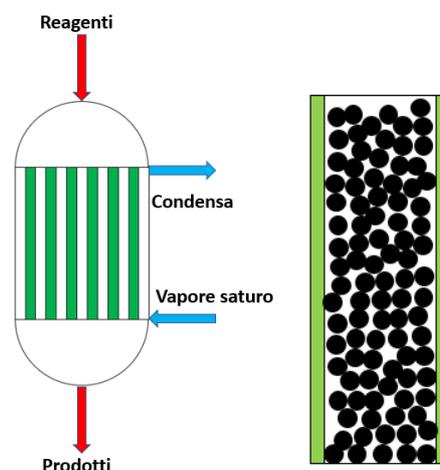


Figura 1.1. Configurazione “Lurgi” del reattore a letto fisso per la sintesi del metanolo (a sinistra); catalizzatore caricato all’interno di un singolo tubo del reattore (a destra).

Lo stato dell'arte sulla sintesi del metanolo si presenta molto variegato e diversi paper illustrano gli aspetti termodinamici e cinetici dell'idrogenazione catalitica della CO₂, con l'obiettivo di simulare un reattore in cui condurre tale sintesi.

Bozzano et Al. [6] hanno fornito una panoramica dettagliata dei modelli che possono essere implementati: il semplice modello pseudo-omogeneo trascura tutti i gradienti tra la fase solida e la fase gassosa e può anche essere implementato considerando una portante molare totale costante o meno; in alternativa è possibile implementare il più complesso modello eterogeneo in cui invece vengono considerati i gradienti di concentrazione e temperatura tra fase solida e fase gassosa, con una trattazione matematica che richiede la risoluzione di un problema stiff. Vengono confrontate diverse tecnologie disponibili per la sintesi del metanolo, considerando come catalizzatore il solo catalizzatore commerciale Cu/ZnO/Al₂O₃, il più diffuso per tale processo. Viene anche fatta una panoramica sulla cinetica di reazione trascurando i fenomeni di disattivazione dovuti prevalentemente a sintering del sistema catalitico, specie nel range di temperature che va da 270 a 300 °C.

Alcuni autori si sono focalizzati sulla simulazione del processo su un software commerciale come Aspen Plus [1] [7] [9], fornendo diversi spunti per l'implementazione della cinetica di reazione sul simulatore di processo. In particolare, Kiss et Al. [7] presentano dettagliatamente i risultati di un'analisi di sensitività volta a identificare le condizioni operative ottimali per condurre tale sintesi e applicano i risultati trovati alla simulazione completa del processo utilizzando un reattore multi-tubolare isoterma.

Altri lavori prendono in analisi il semplice modello pseudo-omogeneo sviluppando analisi monodimensionali che considerano la sola coordinata assiale del reattore o modelli bidimensionali che invece considerano anche la coordinata radiale: per esempio Schlereth et Al. [8] presentano un confronto completo fra il modello monodimensionale pseudo-omogeneo, il modello bidimensionale pseudo-omogeneo e il modello monodimensionale eterogeneo. Il lavoro di Schlereth è dedicato alla metanazione della CO₂ che include un set di reazioni molto simili a quello di sintesi del metanolo, ma con un elevatissimo grado di esotermicità. Viene fornita una descrizione dettagliata di tutte le equazioni in gioco, con attenzione rivolta al confronto dei profili assiali di temperatura per prevedere e identificare la presenza di hotspot lungo il letto catalitico.

L'obiettivo del seguente lavoro è quello di sviluppare un modello monodimensionale di reattore pseudo-omogeneo per la sintesi del metanolo via idrogenazione dell'anidride carbonica, esplorando diverse possibilità di gestione termica del reattore e diverse configurazioni reattoristiche.

Vengono analizzati separatamente i casi di reattore singolo isoterma, adiabatico e refrigerato, confrontando i profili assiali di conversione della CO₂, resa a metanolo e temperatura.

Sono stati presi in considerazione reattori a singolo tubo e reattori multi-tubo, nella configurazione di tipo "Lurgi" [9], con il reattore che viene simulato come uno scambiatore di calore "Shell and Tube" in cui il catalizzatore viene caricato dentro i tubi e il refrigerante scorre lato mantello.

Viene proposto uno schema a ricircolo che include anche la modellazione di un separatore bifasico a valle del sistema di reazione, e vengono anche prese in considerazione delle configurazioni reattoristiche che abbinano due reattori in serie con inter-refrigerazione. Vengono definiti dei parametri per scegliere la migliore fra le configurazioni analizzate: identificata la configurazione ottimale, viene fatta una stima del tempo di avviamento di un impianto di questo tipo, un'analisi di sensitività volta a identificare eventuali hotspot lungo il letto catalitico a seguito di variazioni della produttività target di metanolo e un'altra analisi relativa alla scelta di un'altra importante variabile di processo come la frazione splittata.

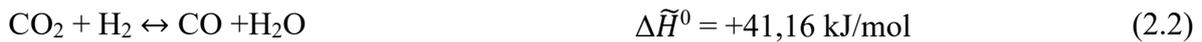
Il modello è stato sviluppato interamente in ambiente Matlab risolvendo il sistema di equazioni differenziali non lineari con un metodo esplicito del primo ordine.

A valle di questa disamina è presente un'analisi a gruppi adimensionali di un reattore multi-tubolare, bidimensionale, adottando ancora il modello pseudo-omogeneo, per comprendere i limiti di applicabilità del modello 1-D e i vantaggi che, invece, offre il più complicato modello 2-D.

2 Metodologia

2.1 Descrizione della cinetica di reazione

L'idrogenazione catalitica della CO₂ a metanolo (2.1) non è l'unica reazione considerata, ma contestualmente avvengono altre due reazioni, la reazione di reverse water-gas shift (2.2) e la reazione di idrogenazione del monossido di carbonio CO a metanolo (2.3):



La prima e la terza reazione sono esotermiche, termodinamicamente favorite dunque a bassa temperatura, mentre la seconda reazione è endotermica e dunque favorita termodinamicamente ad alta temperatura.

Vi è tuttora un ampio dibattito relativo al meccanismo di reazione con il quale si forma il metanolo. A tal proposito in letteratura scientifica è possibile trovare modelli cinetici che considerano la formazione del metanolo a partire dal solo CO [10], modelli che al contrario, considerano la CO₂ come unica fonte di carbonio per la formazione del metanolo [11], mentre altri assumono che la formazione del metanolo avvenga a partire sia dal CO che dalla CO₂ [7] [12].

La cinetica utilizzata nel seguente lavoro è quella proposta da Kiss et Al. [7], basata sul lavoro di Graaf [12], che parte dall'assunzione che il metanolo possa formarsi sia da CO₂ che da CO. La cinetica adottata è di tipo Langmuir-Hinshelwood, ottenuta con un catalizzatore a base Cu/ZnO/Al₂O₃, noto come catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo.

È comunque importante sottolineare come nel modello cinetico proposto il fattore pre-esponenziale del fattore cinetico della prima reazione, (2.1), sia di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto al fattore pre-esponenziale del fattore cinetico della terza reazione (2.3), come è possibile osservare in Tabella 2.2: ciò fa sì che la formazione del metanolo avvenga per lo più a partire dal monossido di carbonio CO.

Per ognuna delle reazioni considerate, la velocità di reazione (mol/s/kg_{CAT}) ha l'espressione riportata nell'equazione (2.4), dove *FC* indica il fattore cinetico, *DF* indica la "driving force", la forza spingente che esprime la distanza dall'equilibrio, *GA* il gruppo di adsorbimento ed *n* è l'esponente del gruppo di adsorbimento, di valore unitario in questo caso:

$$r = \frac{FC \cdot DF}{(GA)^n} \quad (2.4)$$

Per la generica reazione *i*-esima il fattore cinetico varia con la temperatura secondo l'equazione di Arrhenius (2.5), dove *k*_{∞,i} è il fattore pre-esponenziale (mol/s/kg_{CAT}/Pa o mol/s/kg_{CAT}/Pa^{0.5}), *E*_{A,i} è l'energia di attivazione (J/mol), *R* è la costante universale dei gas perfetti (8,314 J/mol/K) e *T* è la temperatura assoluta (K).

$$k_i = k_{\infty,i} \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (2.5)$$

I valori delle energie di attivazione e dei fattori pre-esponenziali sono quelli riportati in Tabella 2.1 e Tabella 2.2:

Tabella 2.1. Energie di attivazione (J/mol) relative ai fattori cinetici.

Reazione	Idrogenazione CO ₂	RWGS	Idrogenazione CO
E _A (kJ/mol)	266,01	112,86	11,70

Tabella 2.2. Fattori pre-esponenziali dei fattori cinetici.

Reazione	Idrogenazione CO ₂	RWGS	Idrogenazione CO
Unità di misura	mol/s/kg _{CAT} /Pa	mol/s/kg _{CAT} /Pa ^{0,5}	mol/s/kg _{CAT} /Pa
k _∞	1,5188·10 ⁻³⁰	9,0421·10 ¹¹	4,0638·10 ⁻³

Le driving force (2.6), (2.7), (2.8), sono espresse in funzione delle fugacità delle cinque specie reagenti, fugacità che nel modello proposto sono state sostituite con le pressioni parziali dei componenti reagenti, come previsto dal modello dei gas ideali, adottato nel seguente lavoro. Tale approssimazione risulta comunque ragionevole: i coefficienti di fugacità a 229 °C e a 77 bar per esempio, non si discostano in maniera eccessiva dal valore unitario [13].

$$\text{Driving force}_{|\text{REAZIONE1}} = K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,1}} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2}^{-3/2} \quad (2.6)$$

$$\text{Driving force}_{|\text{REAZIONE2}} = K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2} - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,2}} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO} \quad (2.7)$$

$$\text{Driving force}_{|\text{REAZIONE3}} = K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{3/2} - \frac{K_{CO}}{K_{eq,3}} \cdot p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2}^{-1/2} \quad (2.8)$$

Le espressioni delle driving force contengono le costanti K_{CO2}, K_{CO}, K_{eq,1}, K_{eq,2} e K_{eq,3}, tutte funzioni della temperatura. Le loro espressioni e le relative unità di misura sono riportate nelle equazioni da (2.9) a (2.13):

$$K_{CO_2} = 1,7214 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{81287}{RT}\right) \quad Pa^{-1} \quad (2.9)$$

$$K_{CO} = 8,3965 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{118270}{RT}\right) \quad Pa^{-1} \quad (2.10)$$

$$\frac{K_{CO_2}}{K_{eq,1}} = 2,5813 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{26788}{RT}\right) \quad Pa \quad (2.11)$$

$$\frac{K_{CO_2}}{K_{eq,2}} = 6,1221 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{125226}{RT}\right) \quad Pa^{-1} \quad (2.12)$$

$$\frac{K_{CO}}{K_{eq,3}} = 3,5408 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{19832}{RT}\right) \quad Pa \quad (2.13)$$

Il gruppo di adsorbimento (Pa^{0,5}) (2.14) è lo stesso per tutte le reazioni: questo termine dipende dalle fugacità delle specie CO₂, H₂, CO e H₂O, anche qui sostituite con le pressioni parziali, come riportato di seguito:

Gruppo di adsorbimento (2.14)

$$= p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} \cdot p_{H_2O} + K_{CO} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2}^{1/2} + K_{CO} \cdot \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \\ + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2} \cdot \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2O}$$

Il gruppo di adsorbimento contiene le seguenti funzioni della temperatura, come mostrato nelle equazioni (2.15), (2.16), (2.17):

$$\frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} = 4,3676 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{115080}{RT}\right) \quad (Pa^{-\frac{1}{2}}) \quad (2.15)$$

$$K_{CO} \cdot \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} = 3,6673 \cdot 10^{-22} \cdot \exp\left(\frac{233350}{RT}\right) \quad (Pa^{-\frac{3}{2}}) \quad (2.16)$$

$$K_{CO_2} \cdot \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_H}} = 7,5184 \cdot 10^{-22} \cdot \exp\left(\frac{197270}{RT}\right) \quad (Pa^{-\frac{3}{2}}) \quad (2.17)$$

2.2 *Approccio matematico*

Considerando in generale, le 5 specie coinvolte nella sintesi del metanolo (CO₂, H₂, CO, H₂O, CH₃OH), il metano CH₄ e l'azoto N₂, le equazioni di bilancio da risolvere sono complessivamente 7, a cui si aggiunge l'equazione di bilancio di energia e quella di bilancio di quantità di moto, per un totale di 9 equazioni.

Le equazioni (2.18), (2.19), (2.20), (2.21) descrivono in forma matematica il sistema di equazioni differenziali, mentre le equazioni (2.22), (2.23), (2.24), (2.25) illustrano le relative condizioni al contorno.

$$\frac{dy_1}{dz} = f_1(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9) \quad (2.18)$$

$$\frac{dy_2}{dz} = f_2(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9) \quad (2.19)$$

$$\frac{dy_3}{dz} = f_3(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9) \quad (2.20)$$

...

...

$$\frac{dy_9}{dz} = f_9(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9) \quad (2.21)$$

$$y_1 = y_{1,0} \quad z = 0 \quad (2.22)$$

$$y_2 = y_{2,0} \quad z = 0 \quad (2.23)$$

$$y_3 = y_{3,0} \quad z = 0 \quad (2.24)$$

...

...

$$y_9 = y_{9,0} \qquad z = 0 \qquad (2.25)$$

Lo stesso sistema di equazioni differenziali può essere descritto in forma più sintetica introducendo il vettore delle variabili dipendenti $\mathbf{y} = \{y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9\}$, il vettore contenente le derivate $\mathbf{y}' = \{y_1', y_2', y_3', y_4', y_5', y_6', y_7', y_8', y_9'\}$, il vettore contenente le funzioni $\mathbf{f} = \{f_1(\mathbf{y}), f_2(\mathbf{y}), f_3(\mathbf{y}), f_4(\mathbf{y}), f_5(\mathbf{y}), f_6(\mathbf{y}), f_7(\mathbf{y}), f_8(\mathbf{y}), f_9(\mathbf{y})\}$ e il vettore contenente le condizioni al contorno $\mathbf{y}^0 = \{y_1^0, y_2^0, y_3^0, y_4^0, y_5^0, y_6^0, y_7^0, y_8^0, y_9^0\}$. È dunque possibile riscrivere il sistema di equazioni differenziali nella forma proposta nelle equazioni (2.26) e (2.27):

$$\mathbf{y}' = \mathbf{f}(\mathbf{y}) \qquad (2.26)$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}^0 \qquad z = 0 \qquad (2.27)$$

In Figura 2.1 viene schematizzato geometricamente il reattore, di lunghezza L e raggio R , evidenziando la sola coordinata assiale z .

Viene considerato un volume di controllo che coincide con il cilindro infinitesimo di lunghezza dz e sezione $S = \pi \cdot R^2$, di volume infinitesimo $dV = S \cdot dz$.

Il reattore è stato discretizzato lungo la direzione assiale con passo dz costante e pari a 10^{-5} m: la scelta di questo passo di discretizzazione rappresenta una scelta di compromesso tra precisione del calcolo e velocità di simulazione.

Il sistema di equazioni è stato risolto assumendo che le proprietà all'ingresso di ogni cella di volume infinitesimo dV siano pari a quelle calcolate nella cella precedente.

Ciò è stato poi tradotto nell'adozione di un modello del prim'ordine esplicito.

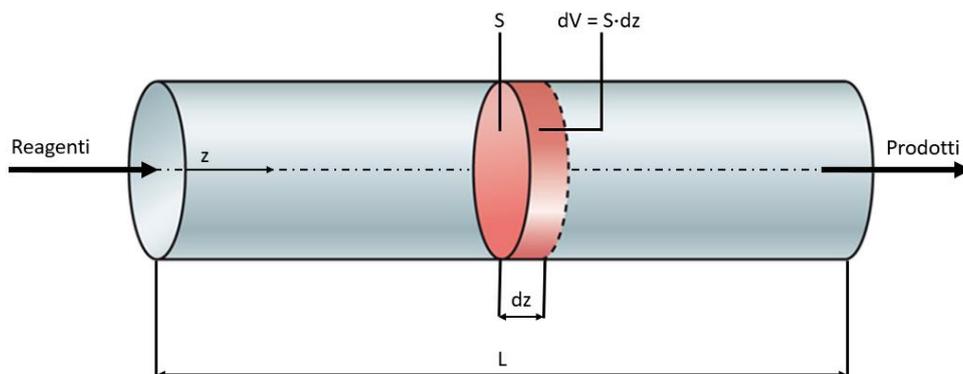


Figura 2.1. Schematizzazione geometrica di un reattore tubolare.

Considerando per esempio l'equazione (2.18) ed estendendo lo stesso ragionamento alle altre equazioni, allo step n -esimo di calcolo il valore della funzione y_1 viene calcolato come mostrato nelle equazioni (2.28) e (2.29):

$$\frac{dy_1}{dz} \Big|_n \approx \frac{y_{1,n} - y_{1,n-1}}{dz} \qquad (2.28)$$

$$y_{1,n} = y_{1,n-1} + dz \cdot f_1(y_1, y_2, y_3, y_4, y_5, y_6, y_7, y_8, y_9)_{|n-1} \quad (2.29)$$

2.3 Modelli di singolo reattore

In questa sezione vengono analizzati separatamente i modelli di singolo reattore, nello specifico i modelli di reattore isoterma, di reattore adiabatico e di reattore refrigerato con riferimento alle equazioni di bilancio di materia, energia e quantità di moto e con una descrizione di tutti i termini presenti.

Le equazioni di bilancio di materia ed energia sono presentate nella forma proposta da Schlereth et Al. [8], mentre l'equazione di bilancio di quantità di moto viene espresso tramite la legge di Ergun [6].

Le assunzioni alle base del modello possono essere così descritte:

- Viene adottato il modello dei gas ideali.
- Vengono trascurati i gradienti di concentrazione e di temperatura all'interno della particella catalitica, coerentemente con l'adozione del modello pseudo-omogeneo.
- La cinetica intrinseca, riferita alla massa o al volume della particella catalitica, viene di fatto assimilata alla cinetica estrinseca, riferita al volume del reattore, assumendo un fattore di efficienza η detto "effectiveness" pari a 1 per tutte le reazioni. Tale ipotesi è stata giustificata dal fatto che il catalizzatore è stato pensato come catalizzatore supportato, di forma sferica, con il catalizzatore presente solo nei layer più esterni, in configurazione "a guscio d'uovo". Difatti le reazioni si consumano sulla superficie della particella catalitica e di conseguenza il fattore di efficienza può essere considerato unitario.
- Viene trascurata la diffusione assiale.
- Vengono trascurate eventuali reazioni secondarie grazie all'elevata selettività garantita dal catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo.
- Vengono considerate le variazioni di concentrazione, temperatura ecc. con la sola coordinata assiale, coerentemente con l'adozione di un modello monodimensionale.

2.3.1 Reattore isoterma

Nel caso più semplice di reattore isoterma le equazioni in gioco sono:

- Equazioni di bilancio di materia: 7 equazioni, una per ogni componente (2.30).
- Equazione di bilancio di quantità di moto, espressa tramite la legge di Ergun (2.31).

Indicando con j una specie generica, è possibile scrivere il bilancio di materia come:

$$\frac{d(v \cdot C_j)}{dz} = \rho_{LETTO} \cdot \sum_{k=1}^M \nu_{j,k} \cdot r_k \quad (2.30)$$

Il bilancio di materia scritto in questa forma include soltanto il termine di trasporto convettivo di materia e il termine di generazione.

L'indice k presente nella sommatoria varia da 1 a M , dove M è pari al numero di reazioni considerate, 3 in questo caso.

Le variabili che compaiono in (2.30) sono: la velocità superficiale v (m/s), la concentrazione molare della specie j -esima considerata C_j (mol/m³), la coordinata assiale z (m), la densità del letto catalitico (kg_{CAT}/m³ reattore), il coefficiente stechiometrico della specie j -esima nella reazione k -esima $\nu_{j,k}$ e la velocità della reazione k -esima r_k (mol/s/kg_{CAT}).

In realtà le equazioni di bilancio di materia da risolvere sono tante quanto sono le specie reattive nel sistema, ovvero 5 (CO₂, H₂, CO, H₂O e CH₃OH). Per le eventuali specie inerti (CH₄ ed N₂) il termine di generazione non viene considerato utilizzando un coefficiente stechiometrico nullo.

- Il bilancio di quantità di moto viene espresso tramite la legge di Ergun, per il calcolo delle perdite di carico lungo il letto catalitico (2.31), dove p è la pressione (Pa), ρ la densità della miscela gassosa (kg/m^3), ε_{LETTTO} è il grado di vuoto del letto catalitico e μ è la viscosità dinamica della miscela gassosa ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

$$\frac{dp}{dz} = - \left(\frac{\rho \cdot v}{\rho \cdot D_p} \right) \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon_{LETTTO}}{\varepsilon_{LETTTO}^3} \right) \cdot \left[\frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_{LETTTO}) \cdot \mu}{D_p} + 1,75 \cdot \rho \cdot v \right] \quad (2.31)$$

Il modello di reattore isoterma sviluppato su Matlab è stato validato tramite confronto con i dati tratti da [7], derivanti dallo stesso processo simulato su Aspen Plus utilizzando il metodo termodinamico Soave-Redlich-Kwong.

Per la simulazione in questione viene utilizzato un reattore multi-tubolare con 810 tubi, lunghi 12 m, con diametro di 6 cm.

La reazione viene condotta in condizioni isoterme e isobare (trascurando dunque le perdite di carico) a 250 °C e a 50 bar.

I risultati di questo confronto sono descritti nel dettaglio nella sezione 3.2.

Gli altri dati di input della simulazione, tutti relativi al catalizzatore, sono presenti in Tabella 2.3:

Tabella 2.3. Altri dati di input della simulazione [7], [17].

Dato	Simbolo	Valore	Unità di misura
Porosità del letto	ε_{LETTTO}	0,4	/
Porosità catalizzatore	ε_{CAT}	0,98	/
Densità catalizzatore	ρ_{CAT}	1775	kg/m^3
Diametro particella catalitica	D_p	5,5	mm

2.3.2 Reattore adiabatico

- Nel caso di reattore adiabatico ai bilanci di materia e di quantità di moto, si aggiunge l'equazione di bilancio di energia (2.32) dove: C_{TOT} è la concentrazione molare totale delle specie gassose (mol/m^3), \tilde{c}_p è il calore specifico molare della miscela gassosa (J/mol/K), T è la temperatura (°C) e $\Delta\tilde{H}_{\text{reax},k}$ è il calore di reazione della reazione k -esima (J/mol).

$$v \cdot C_{TOT} \cdot \tilde{c}_p \cdot \frac{dT}{dz} = \rho_{LETTTO} \cdot \sum_{k=1}^M (\Delta\tilde{H}_{\text{reax},k}) \cdot r_k / \nu_k \quad (2.32)$$

Anche qui i termini presenti nell'equazione di bilancio fanno riferimento soltanto al trasporto convettivo di trasporto e alla generazione di energia.

L'indice k presente nella sommatoria varia da 1 a M , dove M è pari al numero di reazioni considerate (3 in questo caso).

2.3.3 Reattore refrigerato

Nel caso di reattore refrigerato le equazioni differenziali da risolvere sono le stesse ma il bilancio di energia va modificato per tenere conto dello scambio di calore attraverso la parete del singolo tubo refrigerato, come mostrato nell'equazione (2.33):

$$v \cdot C_{TOT} \cdot \tilde{c}_p \cdot \frac{dT}{dz} = \rho_{LETTTO} \cdot \sum_{k=1}^M (\Delta\tilde{H}_{\text{reax},k}) \cdot r_k / \nu_k - \left(\frac{4}{D_T} \right) \cdot U \cdot (T - T_C) \quad (2.33)$$

L'indice k presente nella sommatoria varia da 1 a M , dove M è pari al numero di reazioni considerate (3 in questo caso).

I termini presenti nell'equazione di bilancio si riferiscono al trasporto convettivo, alla generazione e allo scambio di energia attraverso la parete: quest'ultimo termine è caratterizzato dalle variabili: D_T che è il diametro del singolo tubo (m), U che è il coefficiente globale di scambio ($W/m^2/K$) e T_C che è la temperatura del fluido refrigerante ($^{\circ}C$).

Nel lavoro proposto il fluido refrigerante considerato è vapore saturo a 30 bar ($T_C \approx 234^{\circ}C$). Per la valutazione del coefficiente globale di scambio (2.34) è stato seguito l'approccio proposto da Leva et Al. [2], dove h_{int} è il coefficiente di scambio ($W/m^2/K$) della miscela reattiva, h_{ext} è il coefficiente di scambio ($W/m^2/K$) del fluido refrigerante (vapore condensante a 30 bar) imposto pari a 4000 ($W/m^2/K$), A_i è la superficie di scambio lato "interno" del tubo (m^2) e A_e è la superficie di scambio lato "esterno" del tubo (m^2)

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{int}} + \frac{1}{h_{ext}} \cdot \frac{A_i}{A_e} \quad (2.34)$$

Il coefficiente di scambio della miscela reattiva h_{int} viene stimato tramite la correlazione riportata nell'equazione (2.35):

$$h_{int} = \frac{k_{GAS}}{D_T} \cdot \left[3,5 \cdot \left(\frac{D_p \cdot \rho \cdot v}{\mu} \right)^{0,7} \right] \cdot e^{-\frac{4,6 \cdot D_p}{D_T}} \quad (2.35)$$

I termini, non ancora definiti, che compaiono nell'equazione (2.35) sono k_{GAS} che è la conducibilità termica della miscela gassosa ($W/m/K$) e D_p che è il diametro della particella catalitica (m),

2.4 Modelli con ricircolo

Il modello di reattore con ricircolo è stato pensato per ovviare alle difficoltà computazionali tipiche dell'elaborazione di un modello di calcolo transitorio, con l'obiettivo di studiare l'evoluzione pseudo-temporale di un sistema a ricircolo per stimare il tempo di avviamento di un impianto di questo tipo.

Simulando il seguente sistema è possibile vedere l'evoluzione di alcune variabili chiave quali conversione, temperatura, perdite di carico ecc., loop dopo loop fino a convergenza raggiunta. È stato introdotto nel codice Matlab un controllo sull'errore relativo percentuale sulla portata ricircolata al reattore e un criterio di convergenza, espresso come tolleranza prefissata allo 0,1 % sull'errore relativo prima citato.

L'evoluzione del sistema viene definita "pseudo-temporale" in quanto la variabile "tempo" considerata viene espressa come somma dei tempi di permanenza della corrente di processo nel reattore, e coincide dunque con un tempo cumulativo di permanenza nel reattore.

In secondo luogo, è poi comunque possibile sommare al tempo di permanenza nel reattore, il tempo di permanenza nella tubazione di ricircolo per esempio e quello negli scambiatori di calore.

Questa modifica permette di ottenere la stessa evoluzione temporale del sistema ma in un arco temporale più esteso, fino alla stima di un tempo di avviamento dell'impianto.

In Figura 2.2 viene rappresentato lo schema di impianto considerato:

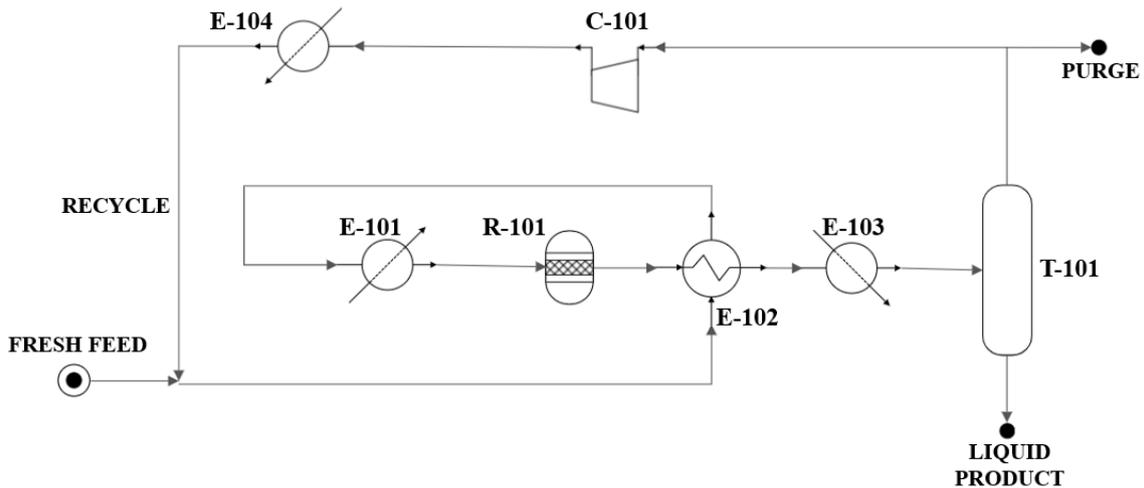


Figura 2.2. Schema di impianto a ricircolo con singolo reattore.

La corrente denominata “FRESH FEED” viene unita alla corrente ricircolata “RECYCLE”; le due vengono preriscaldare nello scambiatore E-102 dove raffreddano la corrente uscente dal reattore R-101, vengono portate alla temperatura operativa nello scambiatore E-101, reagiscono, vengono raffreddate prima in E-102 e poi in E-103 fino alla temperatura operativa del separatore bifasico T-101. Da lì vengono ottenute le correnti “LIQUID PRODUCT” contenente metanolo, acqua e i gas incondensabili disciolti, e la corrente nello stato aeriforme, in parte spurgata (corrente “PURGE”) e in parte ricompressa in C-101 e poi ricircolata.

Le condizioni operative sono state discusse e concordate con Casale SA e sono di seguito elencate:

- La composizione, in termini di frazioni molari, della corrente “FRESH FEED” è la seguente: $y_{CO_2} = 0,2475$, $y_{H_2} = 0,7425$, $y_{N_2} = 0,01$. Tale corrente contiene i due reagenti CO_2 e H_2 in rapporto stechiometrico e l’1% di N_2 .
- La corrente “FRESH FEED” è già alle condizioni operative desiderate all’ingresso del reattore, $T = 220\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar}$.
- Lo scambiatore E-101 porta la corrente di processo alla temperatura desiderata all’ingresso del reattore, pari a 220 °C .
- La corrente in uscita dal reattore entra nello scambiatore di integrazione energetica E-102 e poi viene portata a 30 °C nello scambiatore E-103, in cui viene impiegata cooling water come utility fredda.
- Nel separatore bifasico T-101 viene effettuato un flash della corrente di processo a 30 °C e 45 bar . La corrente liquida in uscita “LIQUID PRODUCT” è una miscela costituita prevalentemente da metanolo e acqua. La corrente aeriforme in uscita dal separatore contiene soprattutto le specie più volatili, CO_2 , H_2 , CO e N_2 . Una frazione pari all’1,5 % molare viene spurgata (corrente “PURGE”) e la frazione rimanente viene ricompressa a 50 bar nel compressore centrifugo C-101 e ricircolata.
- L’impianto è dimensionato in modo tale da produrre 500 ton/day di metanolo nella corrente “LIQUID PRODUCT”.
- La velocità spaziale nel reattore è compresa nel range $5000\text{-}10000\text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3_{\text{LETTO}}$.

Per simulare il processo con ricircolo è stato necessario simulare anche una separazione bifasica con un flash a temperatura nota, per valutare portata e composizione della corrente liquida contenente il prodotto di interesse (“LIQUID PRODUCT”) e della corrente ricircolata (“RECYCLE”).

Il codice Matlab comprende anche la valutazione della potenza assorbita da un compressore centrifugo isoentropico con efficienza isoentropica pari al 70%.

- La potenza assorbita dal compressore di ricircolo (2.36) è stata valutata come in [18] con Z che è il fattore di comprimibilità, imposto uguale a 1, T_{IN} la temperatura della miscela gassosa in ingresso al compressore (K), γ è il rapporto fra i calori specifici, $\gamma = \tilde{c}_p/\tilde{c}_v$, η è l'efficienza isoentropica di compressione, imposta pari a 0,7, P_{FIN} è la pressione a valle del compressore (Pa), P_{IN} è la pressione a monte del compressore (Pa) e \dot{n}_R è la portata molare della corrente ricircolata al reattore (mol/s).

$$P_{comp} = Z \cdot R \cdot T_{IN} \cdot \left(\frac{\gamma \cdot \eta}{\gamma - 1} \right) \cdot \left[\left(\frac{P_{FIN}}{P_{IN}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \cdot \dot{n}_R \quad (2.36)$$

Per quanto concerne la separazione nel flash è necessario conoscere i coefficienti di Antoine per esprimere la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore dei vari componenti presenti in miscela.

L'equazione (2.37) riporta la legge di Antoine, dove $P_{v,i}^s$ è la tensione di vapore della specie i -esima (bar), T è la temperatura ($^{\circ}\text{C}$), mentre A_i , B_i e C_i sono i parametri di Antoine, riportati in Tabella 2.4.

$$P_{v,i}^s = 10^{\left(A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \right)} \quad (2.37)$$

Tabella 2.4. Coefficienti di Antoine per i vari componenti [14].

Specie	A	B	C
CO ₂	6,81228	1301,679	-3,494
H ₂	2,93954	66,79540	275,65
CO	3,81912	291,7430	267,996
H ₂ O	5,11564	1687,537	230,17
CH ₃ OH	5,20277	1580,080	239,500
CH ₄	3,76870	395,7440	266,681
N ₂	3,61947	255,68	266,55

I coefficienti di ripartizione di ogni specie vengono calcolati come rapporto fra la tensione di vapore, calcolata ad una data temperatura, e la pressione del sistema (2.38):

$$K_i = \frac{P_{v,i}^s}{p} \quad (2.38)$$

Per il calcolo della frazione vaporizzata φ è stato seguito l'approccio descritto dal Professore Luigi Manna del Politecnico di Torino, nel materiale del corso di "Processi di Separazione".

Tale calcolo passa dalla risoluzione dell'equazione di Rachford-Rice. Nel caso in cui si abbia un numero di componenti pari a N l'equazione si presenta nella forma proposta nell'equazione (2.39):

$$\sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_i) \cdot z_i}{1 + (K_i - 1) \cdot \varphi} = 0 \quad (2.39)$$

I termini z_i indicano le frazioni molari delle specie all'ingresso del separatore.

L'equazione di Rachford-Rice è stata risolta numericamente utilizzando il metodo delle tangenti di Newton, descritto nelle equazioni (2.40), (2.41) e (2.42):

$$\varphi_{n+1} = \varphi_n - \frac{f(\varphi_n)}{f'(\varphi_n)} \quad (2.40)$$

$$f(\varphi) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_i) \cdot z_i}{1 + (K_i - 1) \cdot \varphi} \quad (2.41)$$

$$f'(\varphi) = \sum_{i=1}^N \frac{(1 - K_i)^2 \cdot z_i}{[1 + (K_i - 1) \cdot \varphi]^2} \quad (2.42)$$

Il loop viene fermato quando al generico step n-esimo l'errore assoluto sulla frazione vaporizzata è inferiore ad una certa tolleranza prefissata, pari a 10^{-6} (2.43):

$$\frac{\varphi_n - \varphi_{n-1}}{\varphi_{n-1}} < toll \quad (2.43)$$

Nota la frazione vaporizzata è poi possibile calcolare le frazioni molari x_i dei vari componenti nella corrente liquida e le frazioni molari y_i dei vari componenti nella corrente aeriforme come in (2.44) e (2.45):

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (K_i - 1) \cdot \varphi} \quad (2.44)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (2.45)$$

Nota la portata F alimentata al separatore, è poi possibile calcolare la portata della corrente vaporizzata V (2.46) e la portata della corrente liquefatta L (2.47):

$$V = \varphi \cdot F \quad (2.46)$$

$$L = F - V \quad (2.47)$$

La portata della corrente ricircolata al reattore \dot{n}_R è pari proprio alla portata V della corrente aeriforme depurata però della frazione spurgata (2.48):

$$\text{Portata ricircolata } \dot{n}_R = V \cdot (1 - \text{frazione spurgata}) \quad (2.48)$$

2.5 Modelli con due reattori in serie

Dopo aver analizzato le configurazioni a singolo reattore, sono state prese in considerazione delle configurazioni con due reattori in serie con quench intermedio, come evidenziato in Figura 2.3:

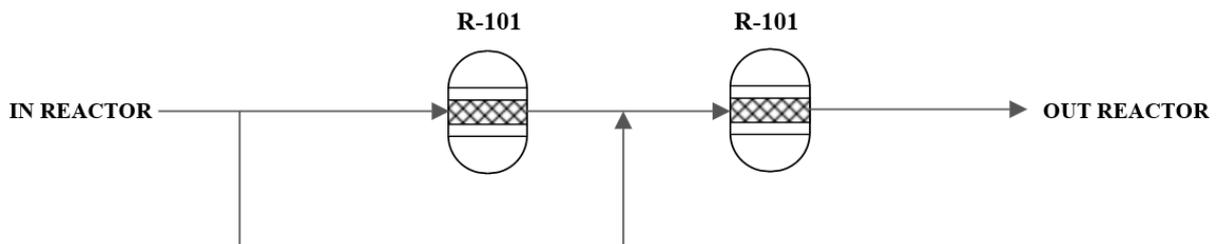


Figura 2.3. Sezione di reazione con due reattori in serie con quench intermedio.

Per fare ciò è stato necessario riadattare il codice Matlab e definire una funzione denominata “T_{MIX}” per calcolare, ad equilibrio termico raggiunto, la temperatura di miscelazione fra la corrente in uscita dal primo reattore e la corrente che by-passa il primo reattore.

La funzione T_{MIX} prende in input portata, composizione e temperatura delle due correnti e con un loop iterativo di calcolo determina la temperatura di equilibrio, considerando uno scambio di calore adiabatico.

Il nodo di miscelazione dove si uniscono le due correnti a valle del reattore 1 è rappresentato in Figura 2.4.

Le due correnti che si uniscono sono state denominate “CORRENTE 1”, “CORRENTE 2” e coincidono rispettivamente con la corrente “calda” in uscita dal primo reattore e con la corrente “fredda” che by-passa il primo reattore.

La corrente risultante denominata “CORRENTE MIX” è quella inviata al secondo reattore.

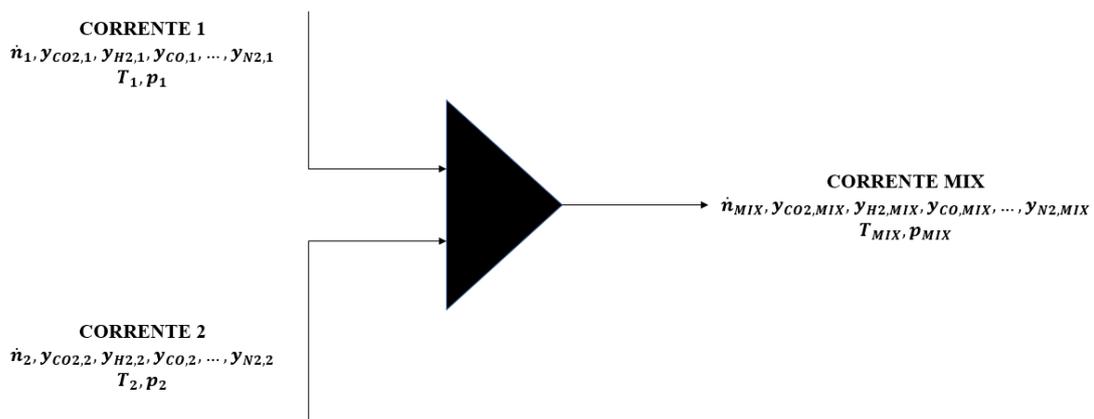


Figura 2.4. Nodo di miscelazione a valle del primo reattore.

In Tabella 2.5 e in Tabella 2.6 vengono descritti rispettivamente il primo e l’*n*-esimo loop di calcolo per la valutazione della temperatura di equilibrio, identificata in Figura 2.4 come T_{MIX}. Il loop di calcolo parte da una temperatura di equilibrio di primo tentativo, T_{MIX,0}, grazie alla quale è possibile valutare la portata di calore ceduta dalla corrente “calda”, \dot{Q}_1 , e la portata di calore acquistata dalla corrente “fredda”, \dot{Q}_2 . Viene considerata la portata termica media scambiata \dot{Q}_m , poiché \dot{Q}_1 e \dot{Q}_2 coincidono solo a convergenza raggiunta.

Vengono anche calcolate le temperature medie T_{m1} e T_{m2} alle quali vengono valutati i calori specifici medi delle due correnti.

Infine, viene innescato il secondo loop con il calcolo di una seconda stima della temperatura di equilibrio, T_{MIX1}: questa temperatura viene valutata come media fra le temperature di equilibrio T_{MIX,CORRENTE1} e T_{MIX,CORRENTE2}, coincidenti solo a convergenza raggiunta.

La procedura iterativa si arresta quando, come mostrato in Tabella 2.6, l’errore relativo percentuale sulla temperatura di equilibrio è inferiore ad una certa tolleranza prefissata.

Tabella 2.5. Descrizione del primo loop di calcolo per la valutazione della temperatura di equilibrio.

Loop 1	
$T_{MIX,0} = \frac{T_1 + T_2}{2}$	$\dot{Q}_m = \frac{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2}{2}$
$\dot{Q}_1 = \dot{n}_1 \cdot \tilde{c}_{p,1} \cdot (T_{MIX,0} - T_1)$	$T_{MIX,CORRENTE1} = T_1 + \frac{\dot{Q}_m}{\dot{n}_1 \cdot \tilde{c}_{p,1}}$
$\dot{Q}_2 = \dot{n}_2 \cdot \tilde{c}_{p,2} \cdot (T_{MIX,0} - T_2)$	$T_{MIX,CORRENTE2} = T_2 + \frac{\dot{Q}_m}{\dot{n}_2 \cdot \tilde{c}_{p,2}}$
$T_{m,1} = \frac{T_1 + T_{MIX,0}}{2}$	$T_{MIX,1} = \frac{T_{MIX,CORRENTE1} + T_{MIX,CORRENTE2}}{2}$
$T_{m,2} = \frac{T_2 + T_{MIX,0}}{2}$	$100 \cdot \frac{T_{MIX,1} - T_{MIX,0}}{T_{MIX,0}} < toll$

Tabella 2.6. Descrizione del loop n-esimo di calcolo per la valutazione della temperatura di equilibrio.

Loop n	
$\dot{Q}_1 = \dot{n}_1 \cdot \tilde{c}_{p,1} \cdot (T_{MIX,n-1} - T_1)$	$T_{MIX,CORRENTE1} = T_1 + \frac{\dot{Q}_m}{\dot{n}_1 \cdot \tilde{c}_{p,1}}$
$\dot{Q}_2 = \dot{n}_2 \cdot \tilde{c}_{p,2} \cdot (T_{MIX,n-1} - T_2)$	$T_{MIX,CORRENTE2} = T_2 + \frac{\dot{Q}_m}{\dot{n}_2 \cdot \tilde{c}_{p,2}}$
$T_{m,1} = \frac{T_1 + T_{MIX,n-1}}{2}$	$T_{MIX,n} = \frac{T_{MIX,CORRENTE1} + T_{MIX,CORRENTE2}}{2}$
$T_{m,2} = \frac{T_2 + T_{MIX,n-1}}{2}$	$100 \cdot \frac{T_{MIX,n} - T_{MIX,n-1}}{T_{MIX,n-1}} < toll$
$\dot{Q}_m = \frac{\dot{Q}_1 + \dot{Q}_2}{2}$	

Sempre con riferimento a Figura 2.4, la pressione della corrente in ingresso al secondo reattore, indicata con p_{MIX} , viene posta pari al valore minimo fra p_1 e p_2 .

2.6 Modelli con due reattori in serie e ricircolo

Anche i modelli con due reattori in serie e ricircolo sono stati sviluppati con le stesse condizioni operative descritte prima per lo schema a singolo reattore e ricircolo.

In Errore. L'origine riferimento non è stata trovata. viene riportato lo schema di impianto di riferimento per questi modelli.

La principale differenza rispetto allo schema precedentemente discusso sta nel fatto che la corrente in ingresso al primo reattore viene splittata: una quota viene alimentata al primo

reattore R-101, mentre l'altra by-passa il primo reattore e viene utilizzata per fare un quench della corrente che ha reagito nel primo letto catalitico, per poi reagire in R-102.

In tutte le prove effettuate la frazione di split scelta è pari 0,5.

La velocità spaziale può variare in entrambi i reattori nel range $5000-10000 \text{ Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3_{\text{LETTO}}$.

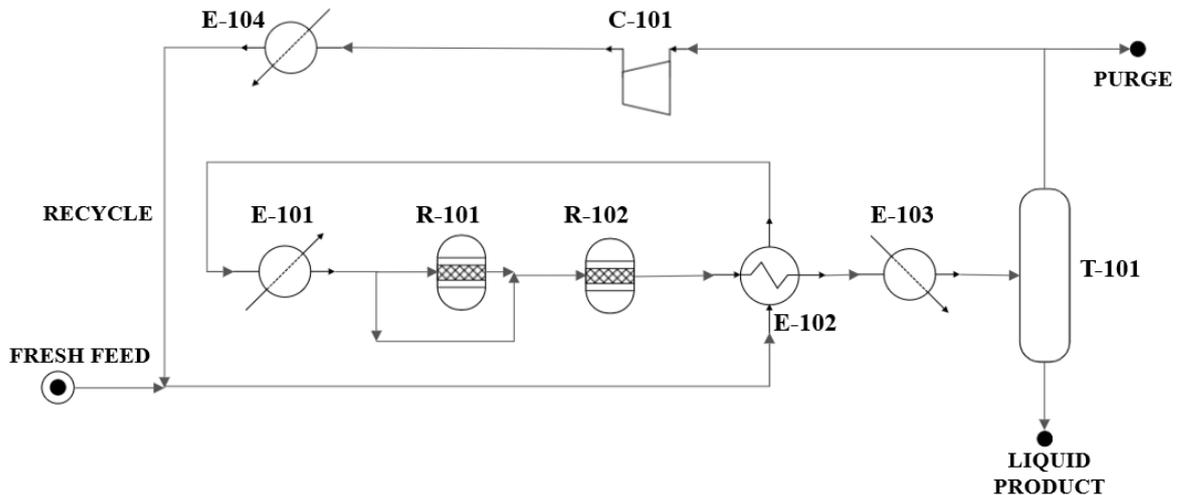


Figura 2.5. Schema di impianto a ricircolo con due reattori in serie e quench intermedio.

Nel seguente lavoro vengono confrontate nel dettaglio 5 configurazioni reattoristiche diverse che includono diverse casistiche in termini di gestione termica del/dei reattore/i.

A tal proposito sono stati simulati reattori adiabatici e reattori più o meno refrigerati, reattori a singolo tubo e reattori multi-tubo.

Le 5 configurazioni simulate sono:

- CONFIGURAZIONE 1: reattore singolo multi-tubo refrigerato, già descritto nella sottosezione 2.3.3 alle condizioni operative elencate in sezione 2.4.
- CONFIGURAZIONE 2: due reattori a singolo tubo adiabatici in serie.
- CONFIGURAZIONE 3: reattore singolo a singolo tubo adiabatico.
- CONFIGURAZIONE 4: reattore adiabatico a singolo tubo in serie con un reattore refrigerato multi-tubo.
- CONFIGURAZIONE 5: due reattori multi-tubo refrigerati in serie.

Le 5 configurazioni sono state simulate con le stesse condizioni al contorno già descritte (temperatura all'ingresso del reattore, pressione operativa, temperatura e pressione nel separatore bifasico ecc.).

In tutte le configurazioni le portate sono poi state scalate con dei fattori di scala per ottenere la produttività target di metanolo, pari a 500 ton/day. La configurazione 1 è stata considerata come caso base da confrontare con tutti gli altri.

Considerando per l'appunto la configurazione 1 come caso base, i reattori delle altre quattro configurazioni sono stati dimensionati facendo un'assunzione sulla composizione in ingresso

al reattore: tale composizione è stata fissata pari a quella trovata per il caso base (descritta successivamente in Tabella 3.4).

Grazie a questa assunzione iniziale è stato possibile concentrarsi unicamente sul dimensionamento dei reattori.

Una volta dimensionati tutti i reattori con questo criterio, le 5 configurazioni sono state simulate nel contesto di uno schema a ricircolo, già mostrato in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**, eliminando di fatto l'assunzione iniziale sulla composizione.

Nella procedura di valutazione di queste 5 configurazioni sono stati considerati alcuni vincoli relativi a:

- Temperatura massima nel letto catalitico, pari a 280 °C: infatti al di sopra di questa soglia si ha un'eccessiva perdita di selettività ed entrano in gioco fenomeni di disattivazione del catalizzatore commerciale per la sintesi del metanolo.
- Perdite di carico massima nel letto catalitico, fissate a 5 bar. È necessario fissare questo vincolo perché bisogna decidere a priori la pressione a cui opera il separatore bifasico, pari a 45 bar nel seguente lavoro, come anche in [7].
- Produttività di metanolo nella corrente "LIQUID PRODUCT" fissata a 500 ton/day.

Il confronto fra le varie configurazioni reattoristiche, per comprendere a pieno quale fossero le soluzioni più interessanti, è stato effettuato considerando diversi parametri che tenessero in conto le portate in gioco, i volumi dei reattori, la termodinamica e la cinetica di reazione.

Nel dettaglio sono stati considerati i seguenti parametri:

- Fattore di scala: prendendo a riferimento la portata della corrente "FRESH FEED" nella configurazione 1, le varie configurazioni sono state confrontate utilizzando il fattore di scala che permettesse di ottenere la produttività target di metanolo. Il confronto delle varie configurazioni tramite un fattore di scala fornisce un'idea delle portate in gioco nelle varie simulazioni.

- Resa percentuale a metanolo per unità di lunghezza del reattore definita come in (2.49):

$$\eta_{MeOH,L,\%} = 100 \cdot \frac{\dot{n}_{MeOH,OUT} - \dot{n}_{MeOH,IN}}{\dot{n}_{CO2,IN}} \cdot \frac{1}{L} \quad (2.49)$$

- Resa percentuale a metanolo per unità di volume del reattore (2.50):

$$\eta_{MeOH,V,\%} = 100 \cdot \frac{\dot{n}_{MeOH,OUT} - \dot{n}_{MeOH,IN}}{\dot{n}_{CO2,IN}} \cdot \frac{1}{V_{REATTORE}} \quad (2.50)$$

Sono inoltre stati valutati alcuni rapporti, tutti su base atomica: carbonio C della CO₂ della corrente "FRESH FEED" convertitosi in carbonio C del metanolo CH₃OH della corrente "LIQUID PRODUCT"; idrogeno H dell'H₂ della corrente "FRESH FEED" convertitosi in idrogeno H del metanolo CH₃OH e dell'acqua H₂O della corrente "LIQUID PRODUCT"; idrogeno H dell'H₂ della corrente "FRESH FEED" che viene "perso" come idrogeno H dell'H₂ della corrente "PURGE".

Le caratteristiche geometriche dei reattori delle 5 configurazioni sono riassunte in Tabella 2.7:

Una volta determinata la configurazione reattoristica ottimale fra quelle presentate, è stato possibile focalizzarsi sulla stima del tempo di avviamento di un impianto di questo tipo. Questa

valutazione è stata fatta per via grafica analizzando i profili pseudo-temporale di alcune variabili chiave.

Una prima stima del tempo di start-up è stata fatta considerando come variabile “tempo” il solo tempo di permanenza nei reattori: tale stima è stata poi rivista considerando un’apposita funzione di ritardo per tenere conto del tempo di attraversamento della tubazione di ricircolo e del tempo di permanenza negli scambiatori di calore.

È stato anche studiato il comportamento del sistema a seguito di variazioni della produttività di metanolo fra il 25 % e il 100 % della produttività nominale (500 ton/day) e a seguito di variazioni della frazione splittata fra i due reattori.

Tabella 2.7. Lunghezza, diametro e numero di tubi per tutti i reattori delle 5 configurazioni proposte.

	Tipologia	Lunghezza L	Diametro D_T	Numero Tubi n_T
CONFIGURAZIONE 1	Refrigerato	12	0,06	2000
CONFIGURAZIONE 2	Adiabatico	6	2,4	1
	Adiabatico	7,5	3	1
CONFIGURAZIONE 3	Adiabatico	13,5	2,7	1
CONFIGURAZIONE 4	Adiabatico	6	2,4	1
	Refrigerato	4,2	0,06	4433
CONFIGURAZIONE 5	Refrigerato	1,5	0,1	2304
	Refrigerato	6	0,15	491

3 Risultati e discussione

In questo capitolo vengono innanzitutto mostrati i risultati relativi ad un'analisi della cinetica di reazione, mostrando come variano le velocità di reazione al variare di temperatura, pressione e composizione della miscela gassosa. Dopodiché, vengono illustrati, nell'ordine in cui sono stati presentati, i risultati relativi ai modelli di singolo reattore, rispettivamente isoterma, adiabatico e refrigerato. Vengono analizzate e confrontate cinque configurazioni reattoristiche differenti simulate nel contesto di uno schema a ricircolo. Segue una valutazione del tempo di avviamento dell'impianto per la migliore configurazione fra quelle analizzate e infine viene discussa la gestione termica di questa configurazione nel caso in cui si vari la produttività target di metanolo.

3.1 Analisi della cinetica di reazione

Nei grafici che seguiranno le reazioni sono indicate come reazione 1, reazione 2 e reazione 3, seguendo la numerazione descritta in Tabella 3.1:

Tabella 3.1. Numerazione delle reazioni considerate.

Numero reazione	Reazione
1	$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

In generale le cinetiche di reazione sono funzione di temperatura, pressione e composizione (3.1):

$$r = f(T, p, \text{composizione}) \quad (3.1)$$

Per ciascuna delle tre reazioni è stata studiata la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura, dalla pressione e dalla composizione.

In Figura 3.1 è possibile osservare l'effetto della temperatura, valutato variando la temperatura fra 200 e 300 °C.

È possibile subito notare come la velocità della reazione 1 sia praticamente nulla a qualsiasi temperatura: ciò è dovuto principalmente al valore del fattore pre-esponenziale relativo al corrispondente fattore cinetico, come era già stato evidenziato in Tabella 2.2.

La velocità della reazione 3, formazione del metanolo da CO, è maggiore della velocità della reazione 2, reverse water-gas shift, praticamente per tutte le temperature di interesse, mostra un massimo intorno ai 255-260 °C e un andamento decrescente per temperature maggiori.

La velocità della reazione 2 è sempre una funzione crescente della temperatura nel range considerato.

Come sarà evidente successivamente dai risultati ottenuti, la finestra di temperature in cui la velocità della reazione 3 mostra un andamento crescente è quella ottimale e che garantisce selettività a metanolo praticamente unitarie.

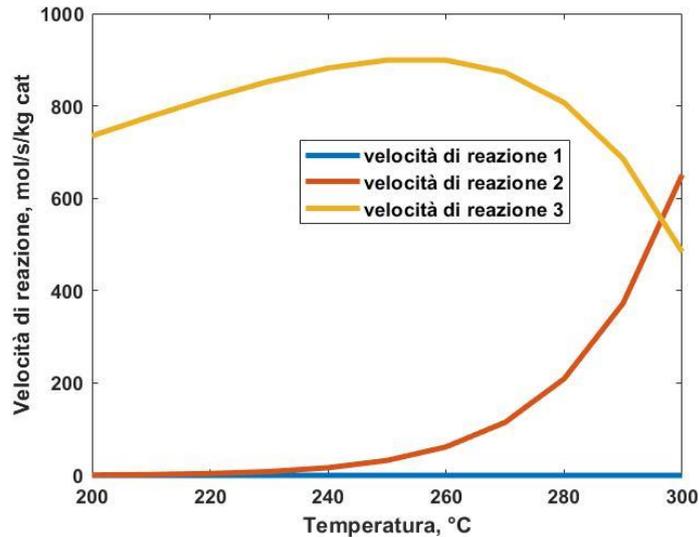


Figura 3.1. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della temperatura ($^{\circ}\text{C}$), all'ingresso del reattore. La miscela ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . La composizione è uguale a quella considerata nel paragrafo 2.3.1 nel confronto con i dati tratti da [7].

In Figura 3.2 viene riportato l'effetto della pressione, valutato variando la pressione di $\pm 50\%$ rispetto al valore nominale di 50 bar.

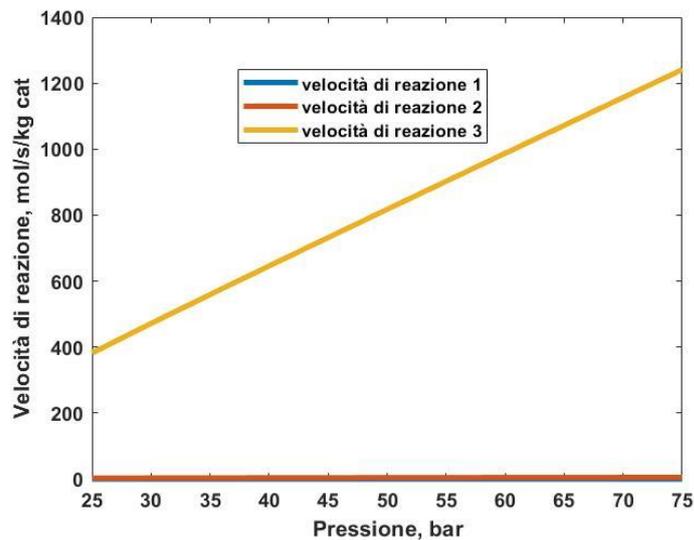


Figura 3.2. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della pressione (bar), all'ingresso del reattore. La temperatura è pari a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. La miscela ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO_2 , 71.39 % di H_2 , 2,96 % di CO , 0,51 % di CH_3OH . La composizione è uguale a quella considerata nel paragrafo 2.3.1 nel confronto con i dati tratti da [7].

È importante sottolineare come le curve relative alle reazioni 1 e 2 siano praticamente sovrapposte.

La reazione di formazione del metanolo da CO è favorita da un incremento della pressione, come è evidente dal grafico appena proposto.

L'effetto della composizione è stato studiato considerando miscele diverse.

In Figura 3.3 viene mostrato l'andamento delle velocità di reazione, per una miscela composta da H_2 e CO_2 , variando il loro rapporto molare fra 2 e 5, tenendo presente che il valore stechiometrico è pari a 3.

La temperatura è stata imposta pari al valore di riferimento scelto in questo lavoro, $220\text{ }^\circ\text{C}$.

È possibile notare come nel grafico non sia mostrata la curva relativa alla reazione 3, reazione di formazione del metanolo da CO: ciò è dovuto all'assenza nella miscela considerata del monossido di carbonio CO, reagente chiave della reazione 3.

Di minore importanza seppur poco apprezzabile, il fatto che la velocità della reazione 1, seppur di vari ordini di grandezza inferiore, sia più sensibile alle variazioni del rapporto H_2/CO_2 , mostrando una variazione del $\pm 11\%$, rispetto al valore calcolato per rapporti H_2/CO_2 prossimi allo stechiometrico.

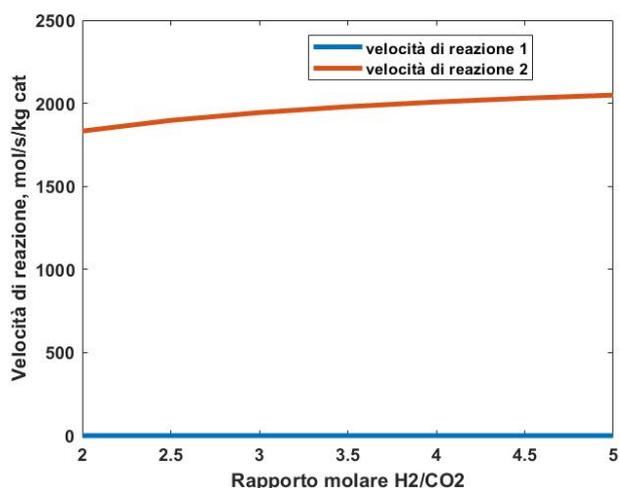


Figura 3.3. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare del rapporto molare H_2/CO_2 (le altre specie sono assenti). $T = 220^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$.

Il grafico mostrato in Figura 3.4 è stato ottenuto esattamente allo stesso modo con cui è stato ottenuto il grafico precedente, ma considerando una miscela contenente l'1% di N_2 su base molare, sempre variando il rapporto H_2/CO_2 fra 2 e 5.

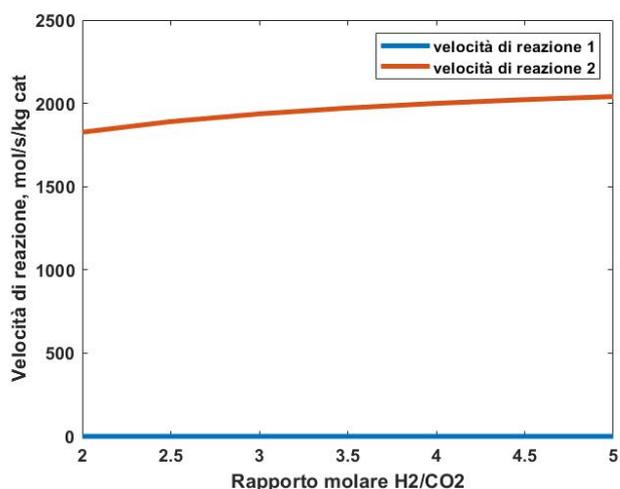


Figura 3.4. Andamento delle velocità di reazione ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare del rapporto molare H_2/CO_2 per una miscela contenente l'1% di N_2 su base molare.

In particolare, mettendo a confronto le curve ottenute per la reazione 2 in Figura 3.3 e in Figura 3.4, è possibile vedere in Figura 3.5 come la presenza dell'azoto abbia il solo effetto di ridurre le pressioni parziali delle specie reagenti, con una diminuzione, seppur limitata, della velocità di reazione.

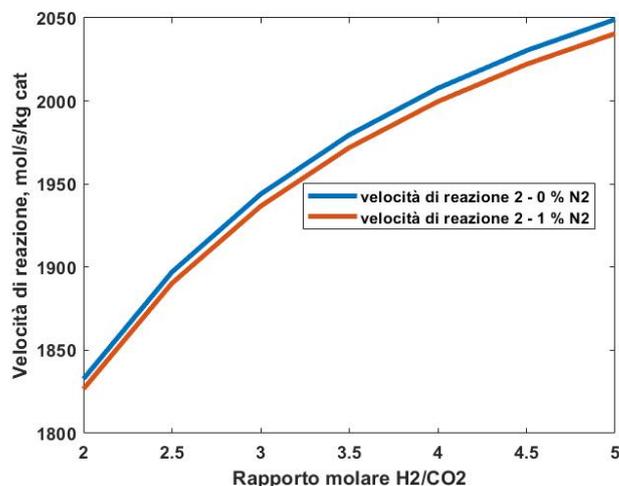


Figura 3.5. Confronto fra le figure 2.3 e 2.4 con focus sulla velocità della reazione 2.

È stata poi analizzata l'influenza che ha la presenza di acqua sulle reazioni considerate. La Figura 3.6 mostra l'andamento della velocità della reazione 2 (reverse water-gas shift) al variare della frazione molare percentuale di acqua in miscela. La temperatura è stata fissata a 220 °C, la pressione a 50 bar e il rapporto H₂/CO₂ al valore stechiometrico. Non è stata riportata la curva relativa alla reazione 1 visto che la velocità di reazione in questione, come già visto, è di svariati ordini di grandezza inferiore rispetto alle altre. Non è stata riportata la curva relativa alla reazione 3, in quanto la velocità di tale reazione è nulla in assenza di CO in miscela. È evidente come la formazione del CO nelle reverse water-gas shift (reazione 2) non sia favorita ad alte frazioni molari di acqua. Ciò è dovuto al fatto che l'acqua è un prodotto di tale reazione: infatti all'aumentare della frazione molare di acqua si ha una diminuzione del termine di driving force e di conseguenza anche della velocità di reazione.

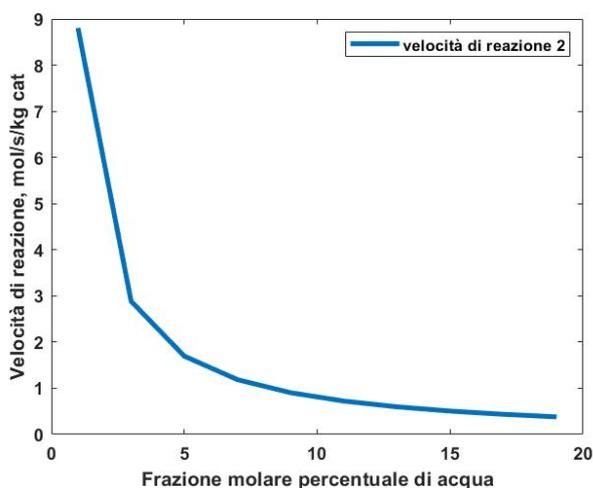


Figura 3.6. Velocità di reazione (mol/s/kg_{CAT}) al variare della frazione molare percentuale di acqua, per una miscela stechiometrica di CO₂ e H₂, a 220 °C e 50 bar.

È stata studiata anche l'influenza del CO sulla velocità della reazione 2 (Figura 3.7) e della reazione 3 (Figura 3.8):

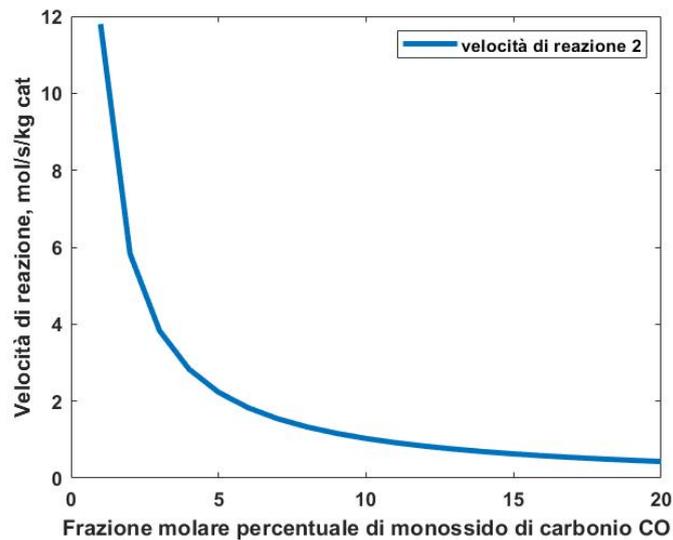


Figura 3.7. Velocità della reazione 2 ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della frazione molare percentuale di CO, per una miscela stechiometrica di CO_2 e H_2 , a 220°C e 50 bar.

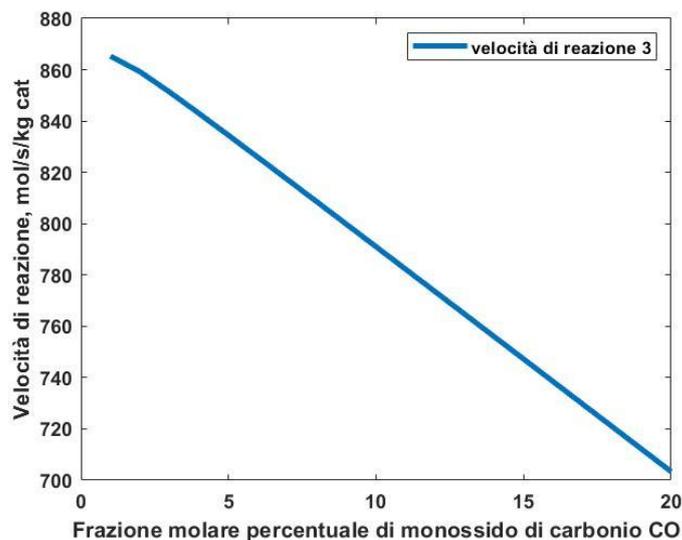


Figura 3.8. Velocità della reazione 3 ($\text{mol/s/kg}_{\text{CAT}}$) al variare della frazione molare percentuale di CO, per una miscela stechiometrica di CO_2 e H_2 , a 220°C e 50 bar.

Quello che si osserva in entrambi i grafici è che sia per la reazione 2 che per la reazione 3, la velocità di reazione mostra un andamento decrescente all'aumentare della frazione di CO.

3.2 Simulazione dei modelli di singolo reattore

In questa sezione vengono illustrati i risultati ottenuti per i modelli di singolo reattore, rispettivamente isotermo, adiabatico e refrigerato. La simulazione di questi semplici modelli è stata utile in fase di validazione per verificare la correttezza dei risultati ottenuti.

Il modello di reattore isotermo discusso nella sottosezione 2.3.1 è stato validato confrontando i risultati ottenuti nella simulazione Matlab con quelli ottenuti da Kiss et Al. [7]. In Tabella 3.2

vengono mostrate portate e composizioni delle correnti rispettivamente in ingresso e in uscita dal reattore.

Tabella 3.2. Confronto fra i risultati della simulazione Matlab e i risultati tratti da [7] per il modello di reattore multitubo isoterma. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$. Lunghezza reattore $L = 12\text{ m}$, numero tubi $n_T = 810$, diametro tubi $D_T = 6\text{ cm}$.

	Ingresso reattore	Uscita reattore [7]	Uscita reattore (Simulazione Matlab)
\dot{n}_{TOT} (mol/s)	2511,4	2294,2	2288,9
y_{CO_2}	0,2514	0,2278	0,2262
y_{H_2}	0,7139	0,6395	0,6365
y_{CO}	0,0296	0,0324	0,0335
y_{H_2O}	0	0,0474	0,0496
y_{CH_3OH}	0,0051	0,0529	0,0542

Le differenze nei risultati ottenuti sono dovute essenzialmente al metodo termodinamico utilizzato: Kiss et Al. [7] hanno sviluppato il loro lavoro utilizzando il modello termodinamico Soave-Redlich-Kwong, mentre il codice Matlab con cui sono stati ottenuti i risultati di questo lavoro è stato sviluppato adottando il modello dei gas ideali.

Come è possibile vedere in Tabella 3.3, l'errore relativo percentuale è comunque sempre inferiore al 5 %.

Tabella 3.3. Errori relativi percentuali sulle portate molari (mol/s) in uscita dal reattore multitubo isoterma discusso nella sezione 2.3.1. $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$. Lunghezza reattore $L = 12\text{ m}$, numero tubi $n_T = 810$, diametro tubi $D_T = 6\text{ cm}$.

Portate molari in uscita dal reattore (mol/s)	Errore relativo %
\dot{n}_{CO_2}	0,93
\dot{n}_{H_2}	0,70
\dot{n}_{CO}	3,16
\dot{n}_{H_2O}	4,40
\dot{n}_{CH_3OH}	2,22

Nei grafici seguenti sono mostrati i profili assiali di conversione percentuale CO_2 (Figura 3.9) e di resa percentuale a metanolo (Figura 3.10) per il caso di singolo reattore isoterma. I due profili risultano essere molto "piatti" e all'uscita del reattore si attestano su valori molto simili, indice del fatto che la selettività a metanolo è pressappoco unitaria in questo caso.

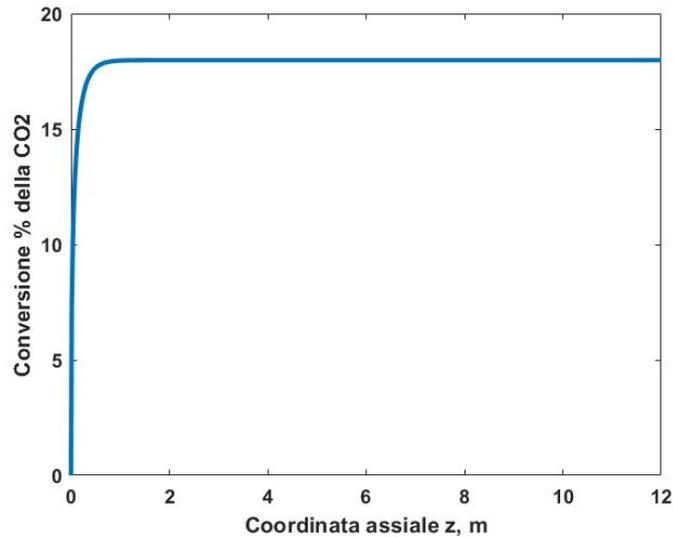


Figura 3.9. Profilo assiale di conversione della CO₂ – Modello di singolo reattore isoterma tratto da [7]. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T = 220 °C, p = 50 bar.

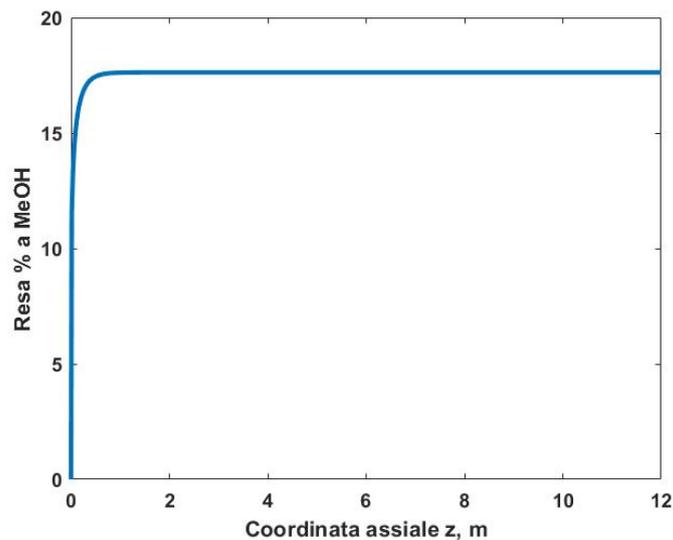


Figura 3.10. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore isoterma tratto da [7]. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T = 220 °C, p = 50 bar.

Il reattore presentato nel paragrafo 2.3.1 è stato simulato anche come reattore adiabatico. Nei grafici seguenti vengono mostrati i profili assiali di conversione percentuale della CO₂ (Figura 3.11) di resa percentuale a metanolo (Figura 3.12) e di temperatura (Figura 3.13) ottenuti con la configurazione adiabatica. È da subito possibile notare come nel caso del reattore adiabatico (Figura 3.12) il valore della resa percentuale a metanolo si arresti intorno al 10 %, mentre nel caso isoterma (Figura 3.10) questo arrivava a circa il 18 %. Ciò è dovuto, come sarà discusso anche successivamente, ad una minore performance che caratterizza in generale i reattori per la sintesi del metanolo che lavorano adiabaticamente.

Dal profilo assiale di temperatura di Figura 3.13 è possibile osservare come all'ingresso del reattore la temperatura passi da 250 °C a circa 275 °C, valore che poi diventa costante. Questa finestra di temperatura non risulta essere ottimale in termini di resa e selettività a metanolo.

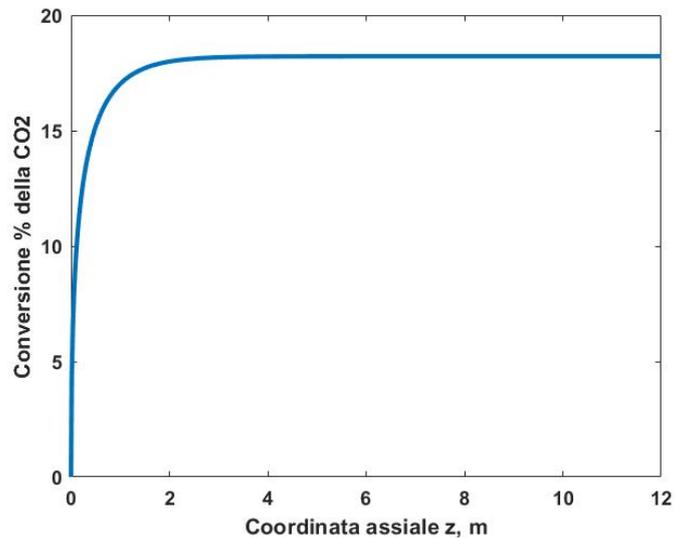


Figura 3.11. Profilo assiale di conversione della CO₂ – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

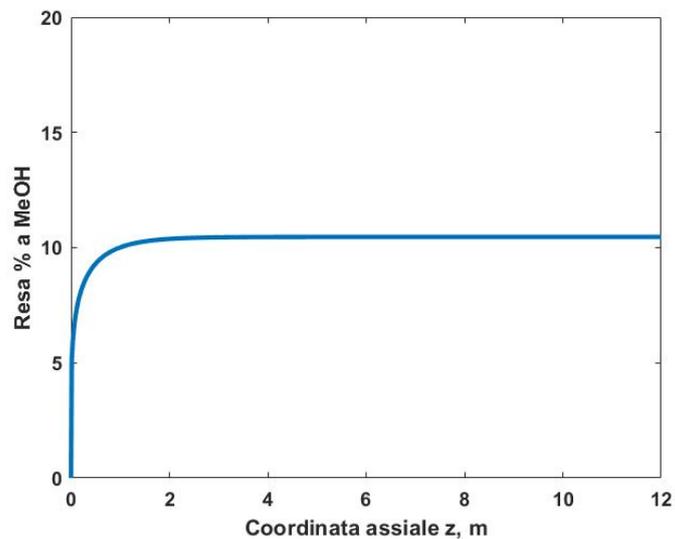


Figura 3.12. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

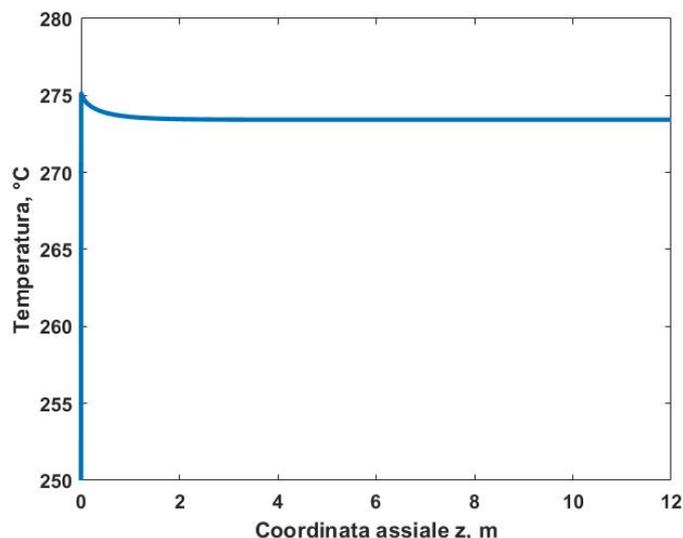


Figura 3.13. Profilo assiale di temperatura – Modello di singolo reattore adiabatico. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Il reattore presentato nei paragrafi 2.3.1 e 2.3.2 è stato simulato infine anche come reattore refrigerato. Nei grafici seguenti vengono mostrati i profili assiali di conversione percentuale della CO₂ (Figura 3.14) di resa percentuale a metanolo (Figura 3.15) e di temperatura (Figura 3.16) ottenuti con la configurazione refrigerata. Fra i 3 modelli di singolo reattore qui confrontati, è proprio il reattore refrigerato a mostrare le migliori performance in termini di resa a metanolo (Figura 3.15), raggiungendo quasi il 21 %.

Come nel caso adiabatico la temperatura passa subito dal valore di 250 °C al valore di 275 °C (Figura 3.16) per poi però diminuire tendendo al valore di temperatura del fluido refrigerante.

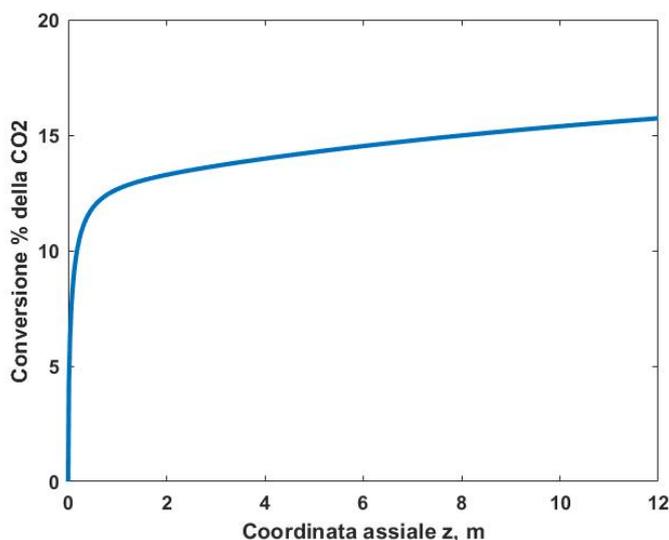


Figura 3.14. Profilo assiale di conversione della CO₂ – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

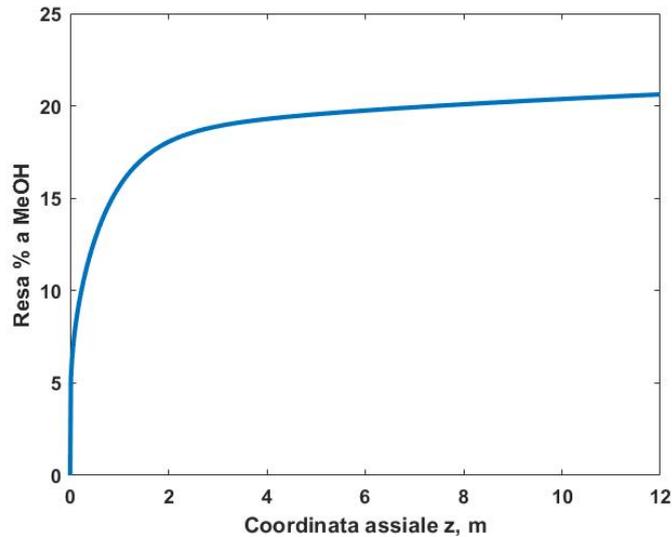


Figura 3.15. Profilo assiale di resa percentuale a metanolo – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

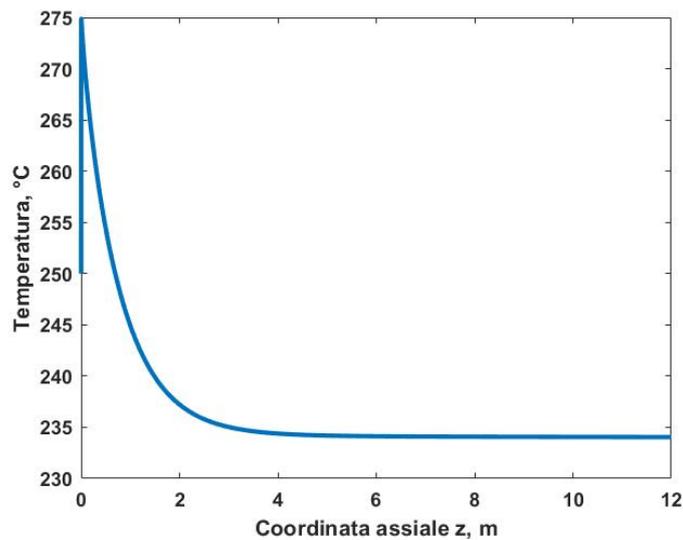


Figura 3.16. Profilo assiale di temperatura – Modello di singolo reattore refrigerato. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 25.14% di CO₂, 71.39 % di H₂, 2,96 % di CO, 0,51 % di CH₃OH. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar, T_{REFRIGERANTE} = 233.94 °C.

I risultati ottenuti in fase di validazione dei tre modelli qui discussi sono mostrati in forma più compatta nelle tre figure seguenti (Figura 3.17, Figura 3.18, Figura 3.19), in cui vengono confrontati i profili assiali di conversione percentuale della CO₂, di resa percentuale a metanolo e di temperatura prima descritti.

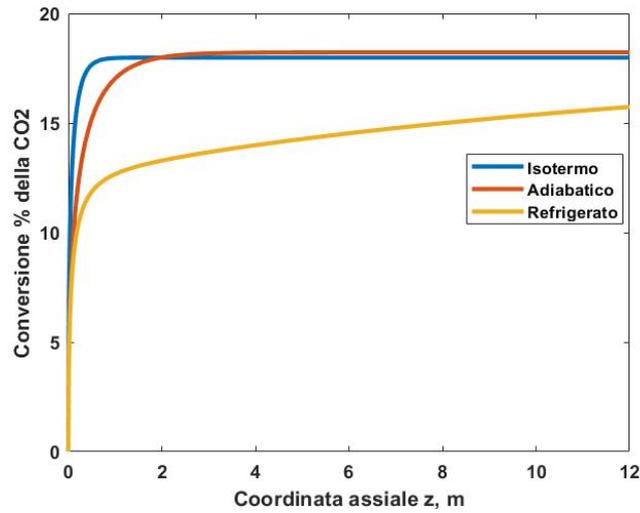


Figura 3.17. Profili assiali di conversione percentuale della CO₂ per i tre modelli di singolo reattore.

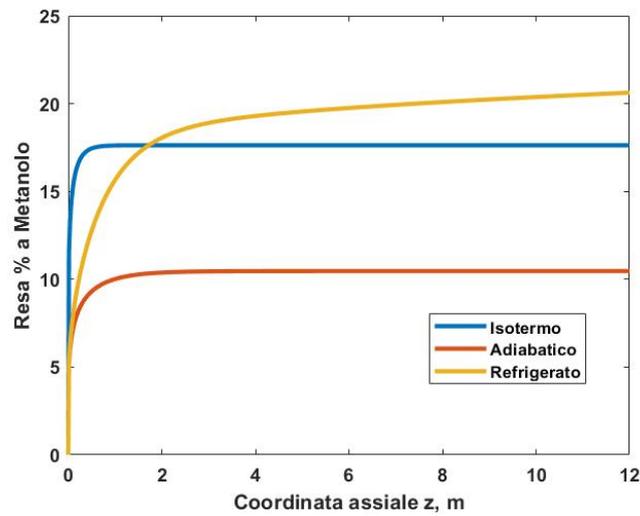


Figura 3.18. Profili assiali di resa percentuale a metanolo per i tre modelli di singolo reattore.

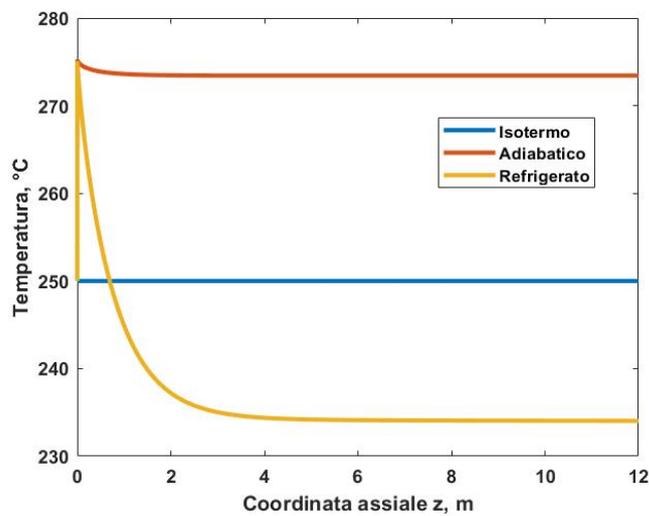


Figura 3.19. Profili assiali di temperatura per i tre modelli di singolo reattore.

3.3 Simulazione di cinque configurazioni reattoristiche di interesse

Per quanto riguarda i modelli con ricircolo, la prima simulazione è stata effettuata considerando il reattore descritto nella sottosezione 2.3.1, con una configurazione multi-tubo, operante in modalità refrigerata. Le uniche differenze sono relative al numero di tubi, portato a 2000, e alla temperatura in ingresso al reattore, fissata a 220 °C su indicazione di Casale SA. Le altre condizioni operative sono quelle descritte nella sezione 2.4.

Questa configurazione reattoristica è quella denominata come “CONFIGURAZIONE 1” nel resto del lavoro.

Di seguito sono riportati i profili pseudo-temporali di conversione % della CO₂ (Figura 3.20), selettività % a metanolo (Figura 3.21), resa % a metanolo (Figura 3.22).

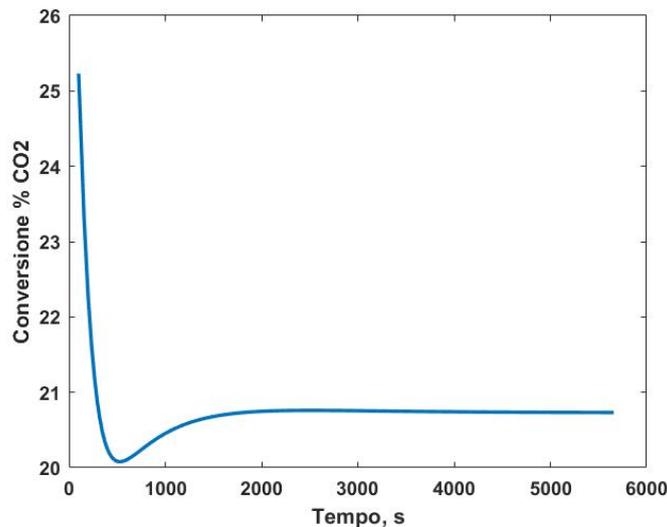


Figura 3.20. Profilo pseudo-temporale di conversione % dell’anidride carbonica CO₂. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

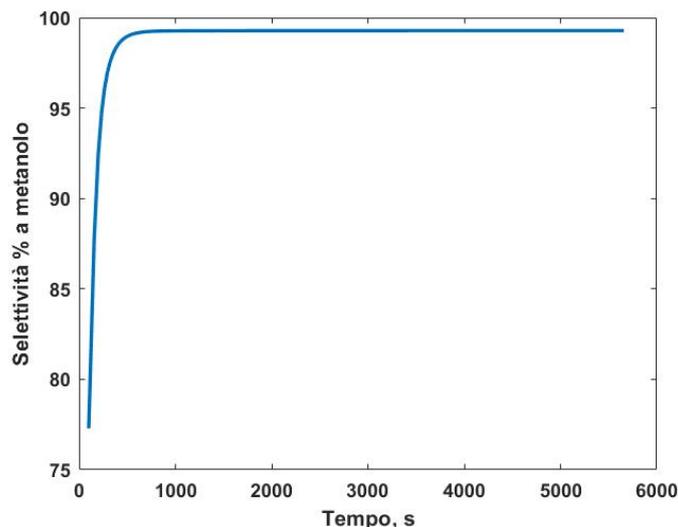


Figura 3.21. Profilo pseudo-temporale di selettività % a metanolo. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

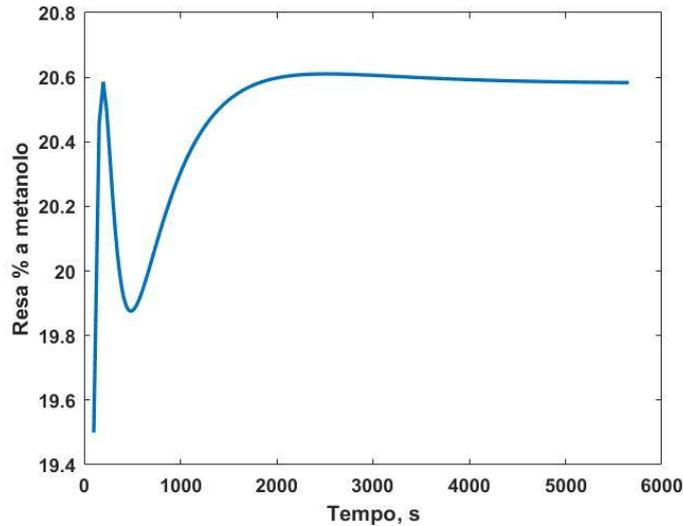


Figura 3.22. Profilo pseudo-temporale di resa % a metanolo. La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Nella simulazione del sistema a ricircolo è anche possibile vedere l'evoluzione pseudo-temporale di altre variabili. Di seguito viene riportato il profilo pseudo-temporale del picco di temperatura raggiunto dalla corrente di processo ad ogni singolo passaggio nel reattore (Figura 3.23).

Quello che si evidenzia da questo grafico è che la massima temperatura viene registrata in corrispondenza dei primi passaggi della corrente di processo nel reattore, ovvero quando la velocità spaziale, espressa come portata volumica di gas per unità di volume di reattore (Nm³/h/m³_{REATTORE}), assume i valori più bassi.

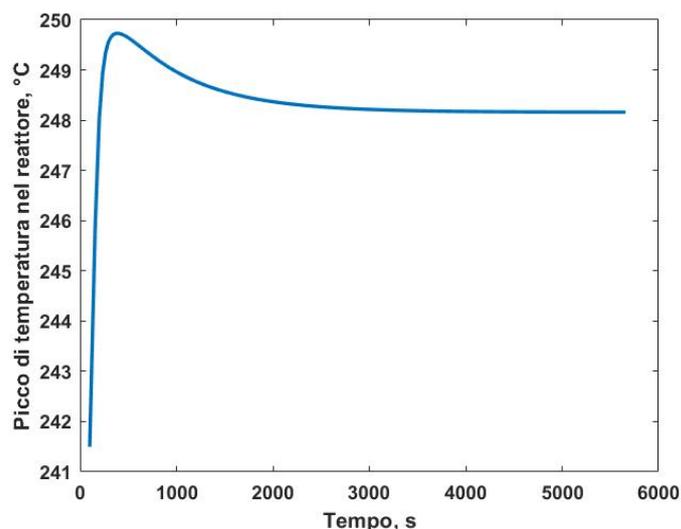


Figura 3.23. Temperatura massima nel reattore (°C) vs tempo (s). La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

La stessa cosa può essere fatta per altre variabili di processo rilevanti quali perdite di carico (Figura 3.24), frazione vaporizzata al separatore bifasico (Figura 3.25), potenza del compressore di ricircolo (Figura 3.26).

L'andamento pseudo-temporale delle perdite di carico e della potenza del compressore di ricircolo risulta essere crescente poiché, loop dopo loop, cresce la portata gassosa che viene ricircolata e dunque anche quella che attraversa il reattore.

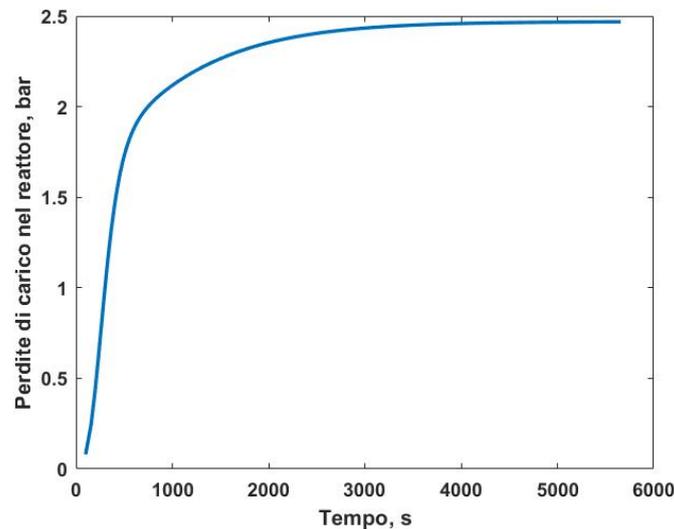


Figura 3.24. Andamento pseudo-temporale delle perdite di carico (bar). La miscela in ingresso al reattore ha inizialmente la seguente composizione molare: 24,75 % di CO₂, 74,25 % di H₂, 1 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

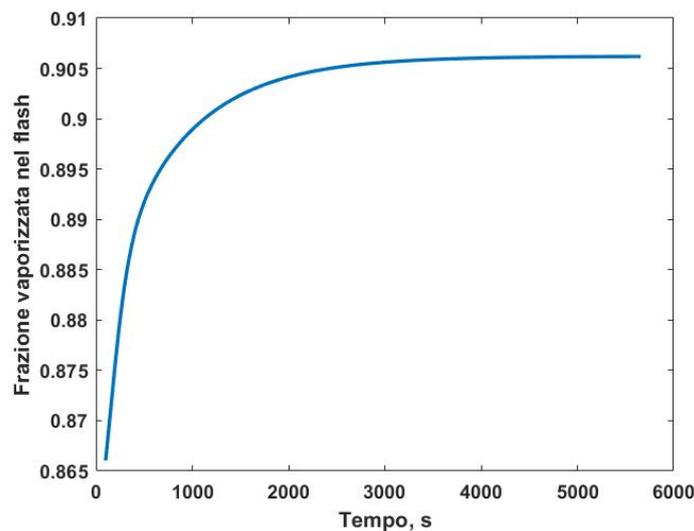


Figura 3.25. Andamento pseudo-temporale della frazione vaporizzata al flash. Le condizioni operative nel separatore bifasico sono le seguenti: T = 30 °C, p = 45 bar.

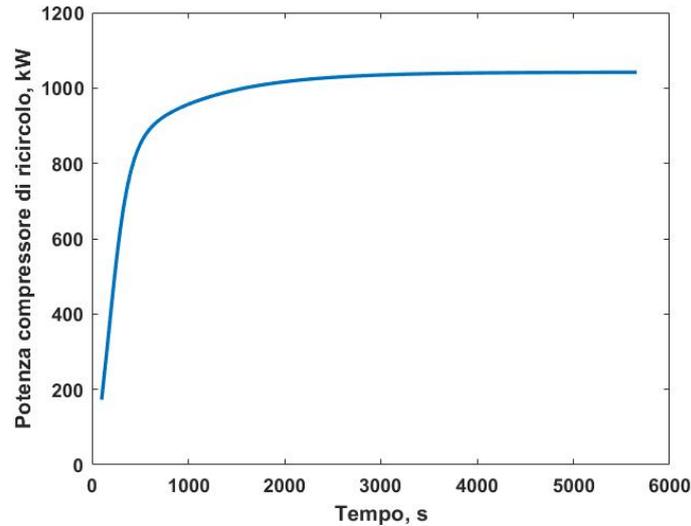


Figura 3.26. Andamento pseudo-temporale della potenza spesa al compressore di ricircolo (kW).

Infine, vengono riportati anche i profili assiali stazionari di conversione % della CO_2 (Figura 3.27) di temperatura (Figura 3.28), e la curva conversione-temperatura a confronto con la curva di equilibrio valutato alla pressione di 50 bar (Figura 3.29).

La conversione percentuale della CO_2 (Figura 3.27) cresce progressivamente lungo l'asse del reattore, in modo molto simile a quello già visto in Figura 3.14, fino ad un valore poco superiore al 20 %.

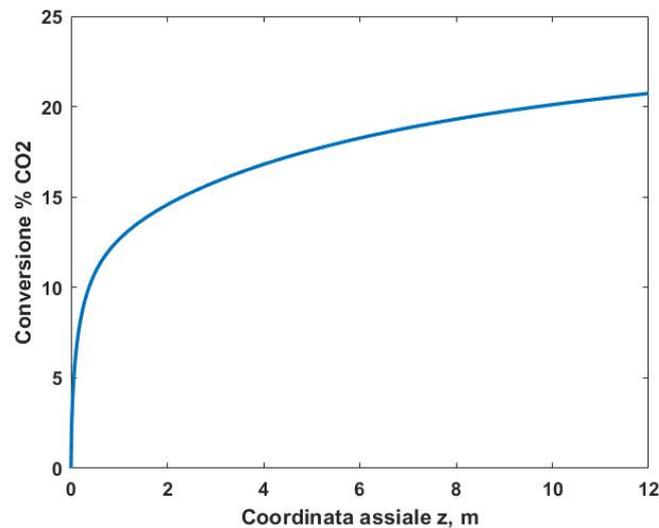


Figura 3.27. Profilo assiale di conversione % della CO_2 in condizioni stazionarie. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO_2 , 64.43 % di H_2 , 1.37 % di CO , 0.04 % di H_2O , 0.19 % di CH_3OH , 16.7 % di N_2 . $T_{\text{INGRESSO}} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar}$.

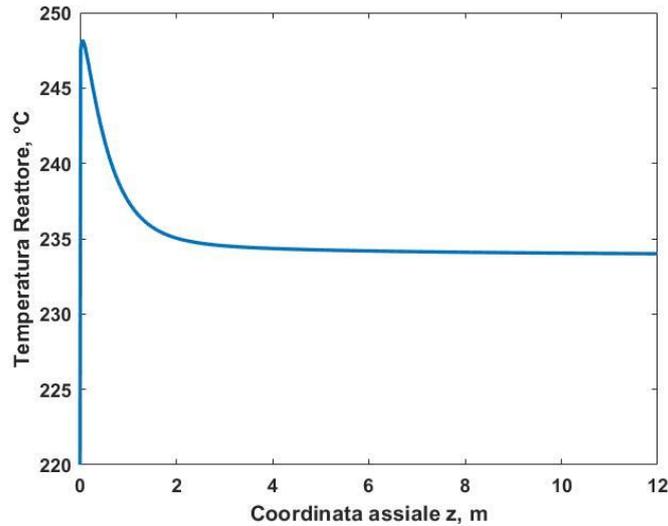


Figura 3.28. Profilo assiale di temperatura (°C) in condizioni stazionarie. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO₂, 64.43 % di H₂, 1.37 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.19 % di CH₃OH, 16.7 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

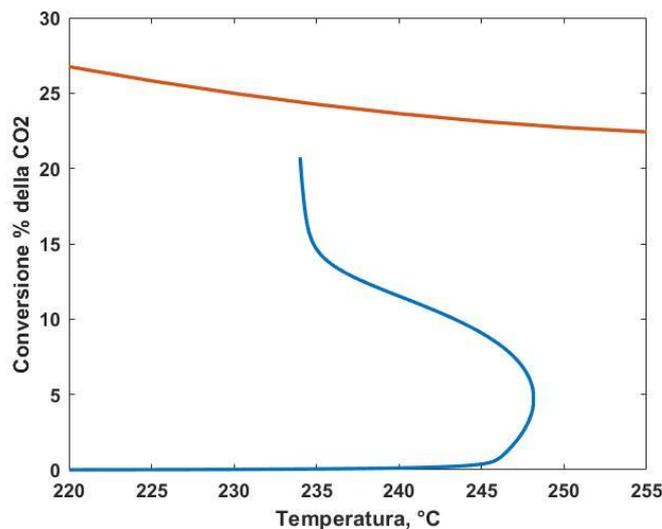


Figura 3.29. Conversione % della CO₂ vs Temperatura (°C). La curva rossa mostra la conversione % di CO₂ all'equilibrio a 50 bar. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 17.27 % di CO₂, 64.43 % di H₂, 1.37 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.19 % di CH₃OH, 16.7 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

Dalla curva relativa al profilo assiale di temperatura di Figura 3.28 è possibile notare come la temperatura passi velocemente dal valore iniziale di 220 °C alla temperatura massima, poco superiore a 246 °C, per poi diminuire progressivamente fino al raggiungimento del valore asintotico, circa pari alla temperatura del fluido refrigerante. In pratica la miscela reattiva viene alimentata al reattore multi-tubolare refrigerato ad una temperatura inferiore a quella del vapore condensante, che dovrebbe agire da fluido “freddo”.

Questo apparente paradosso può essere chiarito visualizzando le potenze termiche per unità di volume (W/m³ di cella) sviluppate da ciascuna delle tre reazioni (Figura 3.30) e la potenza termica per unità di volume (W/m³ di cella) scambiata con il fluido refrigerante (Figura 3.31)

nel primo centimetro di letto catalitico, per comprendere quale fra questi contributi è il più importante.

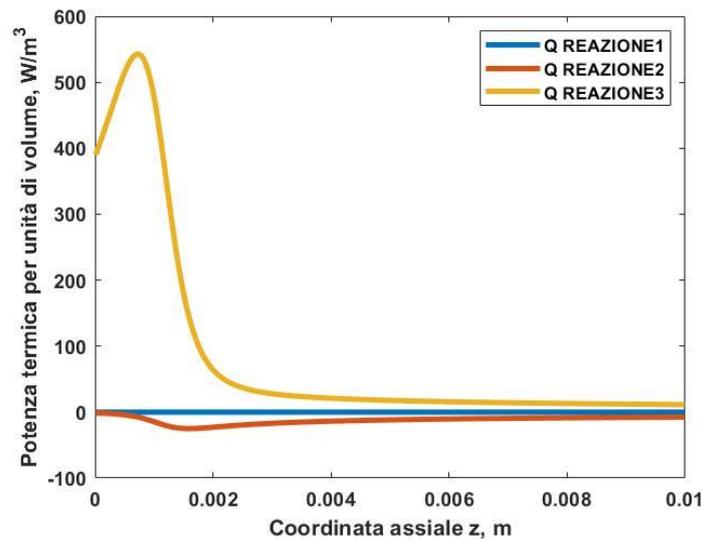


Figura 3.30. Potenze termiche per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) sviluppate dalle 3 reazioni considerate per la sintesi del metanolo.

È evidente come la reazione 1 possa essere trascurata in termini di generazione di calore. Il calore assorbito dalla reazione 2, reverse water-gas shift, endotermica, è di due ordini di grandezza inferiore rispetto al calore sviluppato dalla reazione 3 (formazione metanolo da CO): ecco perché nel grafico successivo mostrato in Figura 3.31 è solo quest'ultimo contributo a essere confrontato con il calore scambiato alla parete: in pratica il picco iniziale di temperatura è quasi interamente dovuto alla generazione di calore associata all'esotermicità della reazione di formazione del metanolo da CO.

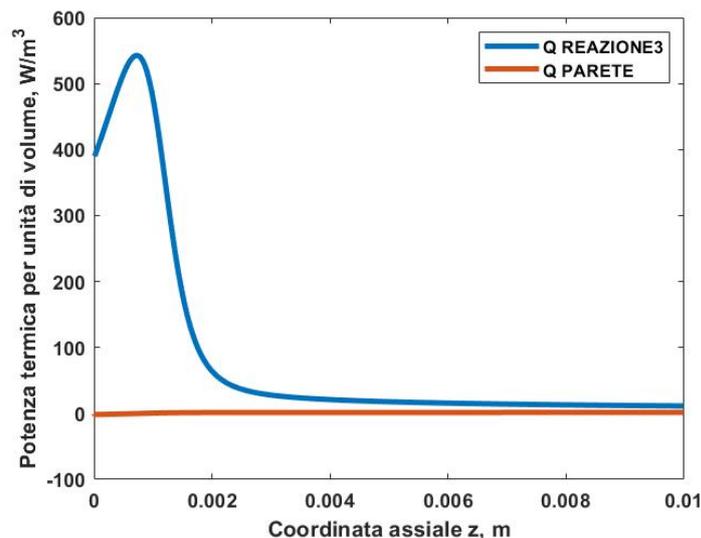


Figura 3.31. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) relativa alla reazione 3 e al calore scambiato alla parete.

È anche necessario visualizzare meglio il calore scambiato alla parete che non è nullo ma è comunque di due ordini di grandezza inferiore rispetto al calore sviluppato dalla reazione 3. Nelle quattro figure successive è possibile osservare i profili della potenza termica per unità di volume di cella scambiata alla parete, rispettivamente nel primo mm, nel primo cm, nel primo dm, nel primo m di reattore, accompagnati dai rispettivi profili di temperatura. Nel primo mm di reattore (Figura 3.32) il flusso termico è negativo in quanto la temperatura del fluido refrigerante è maggiore di quella del gas di reazione; la temperatura mostra comunque un andamento crescente perché l'esotermicità della reazione di formazione del metanolo prevale sull'endotermicità della reazione di water-gas shift.

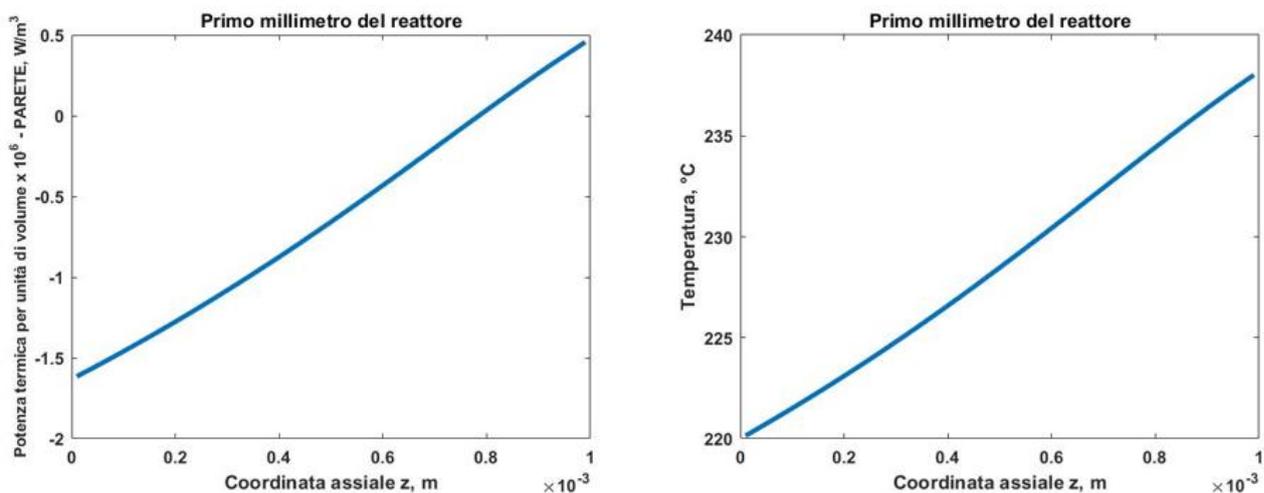


Figura 3.32. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo millimetro di reattore.

Analizzando il primo cm del reattore (Figura 3.33) è evidente come il flusso termico alla parete assuma valori positivi proprio quando la temperatura del gas di reazione diventa maggiore della temperatura del fluido refrigerante ($T > 234^{\circ}\text{C}$).

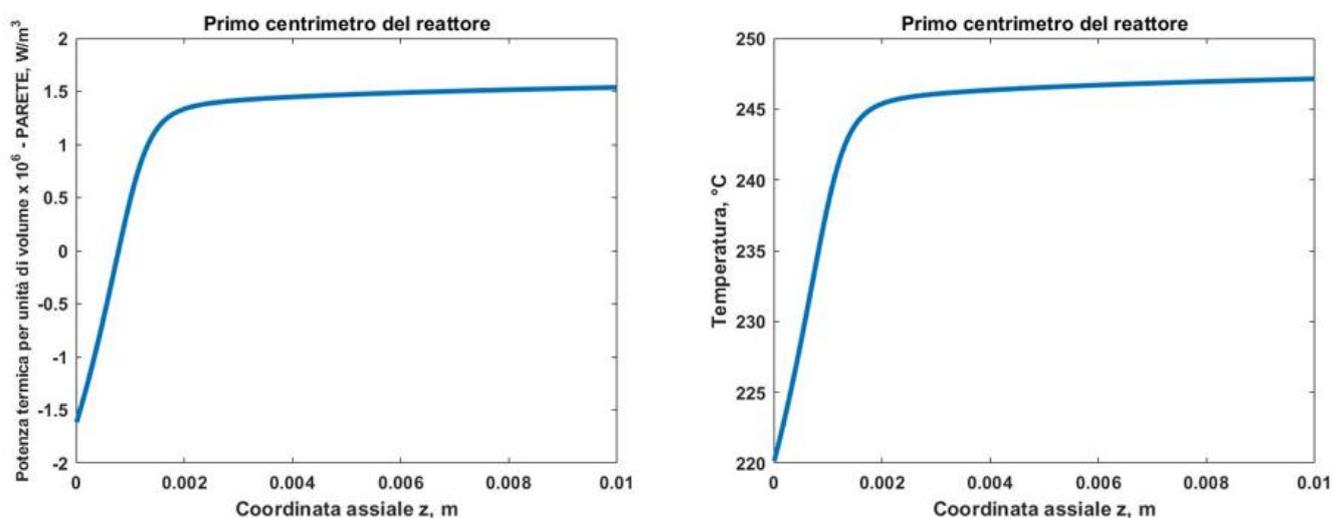


Figura 3.33. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) nel primo centimetro di reattore.

La figura che si riferisce al primo dm del reattore (Figura 3.34) mostra invece un flusso termico alla parete che diventa costante, in corrispondenza di un profilo di temperatura pure costante.

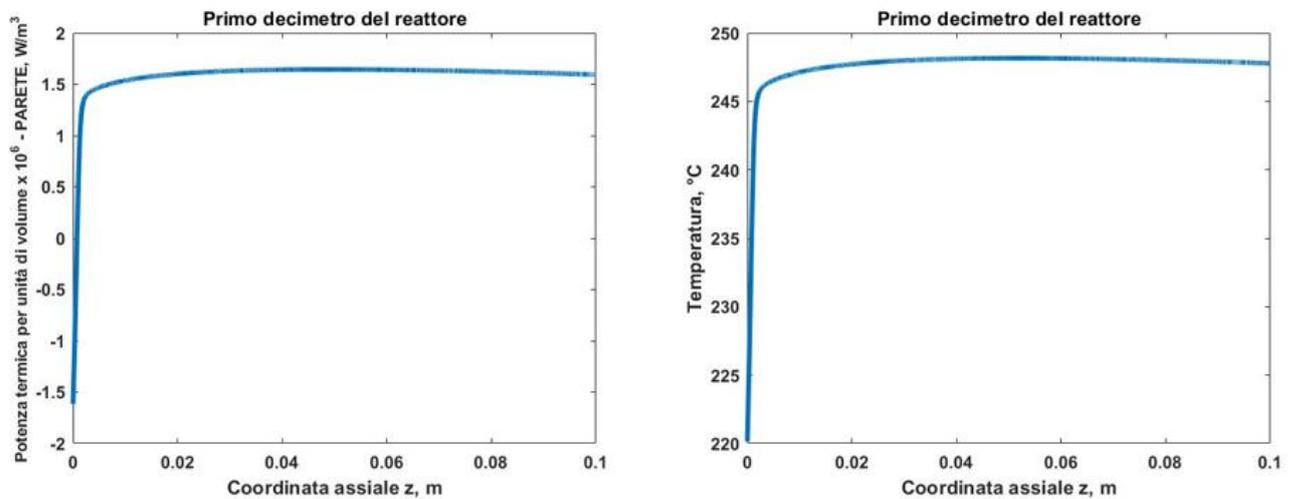


Figura 3.34. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}C$) nel primo decimetro di reattore.

L'ultimo grafico (Figura 3.35) mostra un flusso termico decrescente, con la temperatura anch'essa decrescente, che tende asintoticamente alla temperatura del refrigerante.

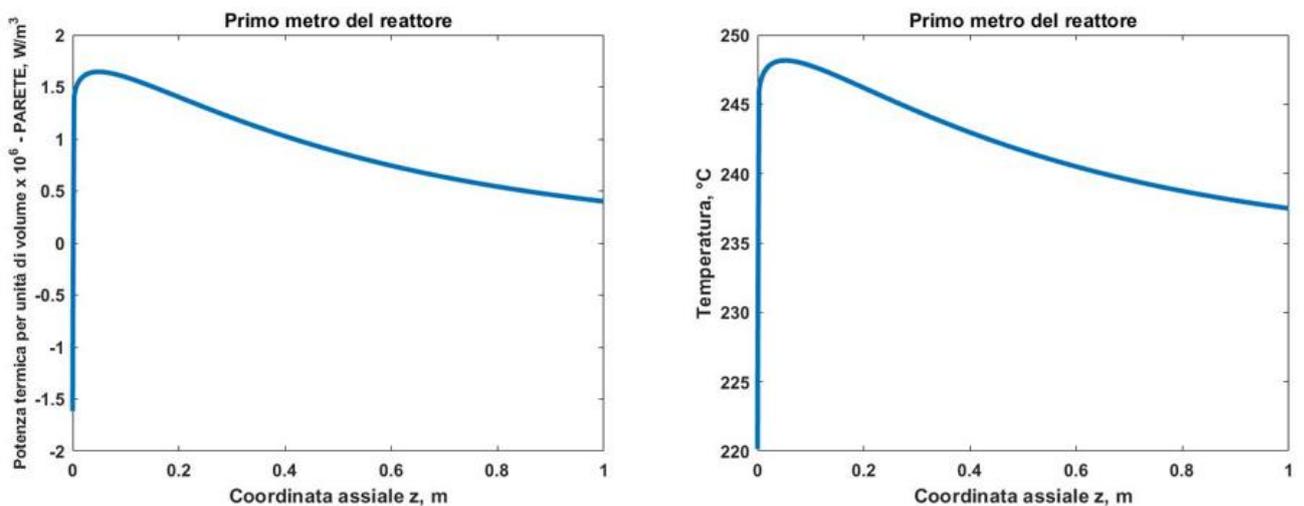


Figura 3.35. Potenza termica per unità di volume $\times 10^6$ (W/m^3 di cella) e temperatura ($^{\circ}C$) nel primo metro di reattore.

A titolo di esempio e con riferimento allo schema di impianto riportato in Figura 2.2, in Tabella 3.4 sono riportate le frazioni molari delle correnti indicate nello schema, quando il sistema raggiunge lo stazionario:

Tabella 3.4. Portate molari e frazioni molari allo stazionario, con riferimento alla Figura 2.2.

	FRESH FEED	RECYCLE	IN REACTOR	OUT REACTOR	PURGE	LIQUID PRODUCT
yCO ₂	0,2475	0,1768	0,1893	0,1627	0,1768	0,0271
yH ₂	0,7425	0,7138	0,7189	0,6525	0,7138	0,0611
yCO	0	0,0155	0,0127	0,0141	0,0155	0,0010
yH ₂ O	0	0,0004	0,0004	0,0429	0,0004	0,4536
yCH ₃ OH	0	0,0022	0,0018	0,0442	0,0022	0,4501
yN ₂	0,01	0,0914	0,0770	0,178	0,0914	0,0072

In Tabella 3.5 vengono mostrati i fattori di scala e le rese percentuali a metanolo per unità di volume (1/m³) e di lunghezza (1/m) per le 5 configurazioni reattoristiche prese in analisi.

Tabella 3.5. Fattori di scala, rese % a metanolo per unità di volume (1/m³) e di lunghezza (1/m) per le 5 configurazioni prese in considerazione.

	Fattore di scala	$\eta_{\text{MEOH}\%,\text{V}}$	$\eta_{\text{MEOH}\%,\text{L}}$
CONFIGURAZIONE 1	1,000	0,30	1,72
CONFIGURAZIONE 2	1,029	0,21	1,25
CONFIGURAZIONE 3	1,033	0,21	1,21
CONFIGURAZIONE 4	0,994	0,26	2,05
CONFIGURAZIONE 5	0,994	0,27	2,81

La configurazione 3 relativa al singolo strato adiabatico è stata comunque scartata per due motivi: innanzitutto il singolo reattore adiabatico così dimensionato mostra delle perdite di carico maggiori di 5 bar (Tabella 3.6) e inoltre, le più alte temperature in gioco nello strato adiabatico portano ad una selettività minore e quindi anche a rese a metanolo sensibilmente inferiori rispetto a quelle viste nelle altre configurazioni (Figura 3.36).

Tabella 3.6. Perdite di carico (bar) a confronto per le 5 configurazioni reattoristiche prese in considerazione.

	Δp , bar
CONFIGURAZIONE 1	2,47
CONFIGURAZIONE 2	2,83
CONFIGURAZIONE 3	5,71 > 5
CONFIGURAZIONE 4	0,48
CONFIGURAZIONE 5	0,5

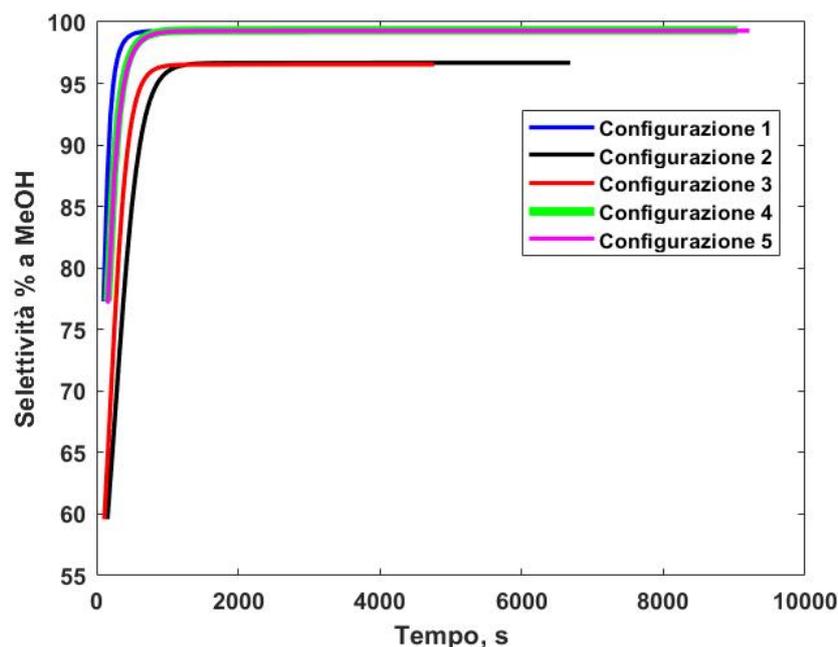


Figura 3.36. Profilo pseudo-temporale della selettività % a metanolo per le 5 configurazioni prese in considerazione.

Le migliori performance delle configurazioni 1, 4 e 5 in termini di resa percentuale a metanolo per unità di volume/lunghezza del reattore si traduce anche in un risultato importante per quanto riguarda la composizione della miscela reattiva in uscita dal sistema di reazione, come è possibile notare in Tabella 3.7.

All'uscita dei reattori simulati con queste tre configurazioni infatti si arriva ad una percentuale (su base molare) di metanolo superiore al 4 %, percentuale che poi è sempre minore in tutti gli altri casi.

Tabella 3.7. Composizione in termini di frazioni molari della corrente in uscita dal/dai reattore/i per le 5 configurazioni prese in considerazione.

	yCO ₂	yH ₂	yCO	yH ₂ O	yCH ₃ OH	yN ₂
CONFIGURAZIONE 1	0,1627	0,6526	0,0141	0,0429	0,0442	0,0835
CONFIGURAZIONE 2	0,1516	0,6593	0,0538	0,0324	0,033	0,0699
CONFIGURAZIONE 3	0,1525	0,6613	0,0545	0,0314	0,0319	0,0684
CONFIGURAZIONE 4	0,1622	0,6512	0,0135	0,0438	0,0450	0,0843
CONFIGURAZIONE 5	0,1615	0,6505	0,0143	0,044	0,0452	0,0845

Su suggerimento di Casale le 5 configurazioni reattoristiche presentate sono state anche confrontate sulla base di altri parametri.

Considerando ancora una volta lo schema di impianto di Figura 2.2 con riferimento alle correnti “FRESH FEED” e “LIQUID PRODUCT” è possibile valutare la quota di anidride carbonica

convertitisi a metanolo e la quota di idrogeno convertitosi a metanolo e acqua. Questi rapporti sono stati valutati su base molare e considerando le specie atomiche carbonio C e idrogeno H. Questi risultati, presentati in Tabella 3.8, vanno a conferma di quelli precedentemente ottenuti: la CONFIGURAZIONE 1 (singolo reattore multi-tubo refrigerato), la CONFIGURAZIONE 4 (reattore adiabatico in serie con un reattore refrigerato) e la CONFIGURAZIONE 5 (due reattori refrigerati in serie) mostrano le migliori performance.

Tabella 3.8. Rapporti molari calcolati su base atomica fra il metanolo presente nella corrente “LIQUID PRODUCT” e l’anidride carbonica presente nella corrente “FRESH FEED”, fra il metanolo presente nella corrente “LIQUID PRODUCT” e l’idrogeno presente nella corrente “FRESH FEED” e fra l’acqua presente nella corrente “LIQUID PRODUCT” e l’idrogeno presente nella corrente “FRESH FEED”.

	MeOH/CO ₂	MeOH/H ₂	H ₂ O/ H ₂
CONFIGURAZIONE 1	0,8903	0,5935	0,2991
CONFIGURAZIONE 2	0,8595	0,5730	0,2966
CONFIGURAZIONE 3	0,8560	0,5707	0,2958
CONFIGURAZIONE 4	0,8904	0,5936	0,2990
CONFIGURAZIONE 5	0,8906	0,5937	0,2992

Di seguito, in Tabella 3.9, sono riportati i risultati di un ultimo confronto fra le varie configurazioni, relativi alla quantità di idrogeno H₂ della corrente “FRESH FEED” che viene perso come idrogeno H₂ nella corrente “PURGE”. La valutazione di questo rapporto è importante in quanto la produzione di idrogeno comporta una spesa di energia elettrica ed è dunque fondamentale minimizzare questo tipo di perdita.

Tabella 3.9. Rapporto fra l’idrogeno perso nella corrente “PURGE” rispetto a quello alimentato nella corrente “FRESH FEED” per le 5 configurazioni.

	$100 \cdot H_{2,PURGE} / H_{2,FRESHFEED}$
CONFIGURAZIONE 1	6,8
CONFIGURAZIONE 2	9,1
CONFIGURAZIONE 3	9,4
CONFIGURAZIONE 4	6,9
CONFIGURAZIONE 5	6,6

3.4 Analisi dettagliata della configurazione reattoristica ottimale

In questa sezione vengono illustrati i risultati ottenuti per la configurazione ottimale, quella denominata come “CONFIGURAZIONE 5” che presenta due reattori multi-tubo refrigerati in serie. I grafici riportati in Figura 3.37, Figura 3.38 e Figura 3.39 mostrano rispettivamente i profili assiali stazionari di conversione, i profili assiali stazionari di temperatura e la curva conversione-temperatura. Il profilo assiale di conversione di Figura 3.37 mostra come la conversione percentuale della CO₂ arrivi all’uscita del secondo reattore a un valore poco superiore al 21 %, come anche confermato nella curva conversione-temperatura di Figura 3.39. In Figura 3.38 è possibile osservare come la miscela reattiva sia alimentata al primo reattore ad una temperatura di 220 °C; a seguito della reazione chimica la temperatura cresce istantaneamente sino al valore di 252 °C circa, per poi decrescere tendendo asintoticamente alla temperatura del fluido refrigerante. Il profilo assiale di temperatura nel secondo reattore è molto simile: la miscela reattiva, a seguito del quench intermedio, viene alimentata a circa 228 °C, si raggiunge un massimo di temperatura intorno ai 241 °C e poi la temperatura tende asintoticamente alla temperatura del fluido refrigerante.

La curva conversione-temperatura mostrata in Figura 3.39 evidenzia bene il quench intermedio a valle del primo reattore, con il quale si raggiunge una temperatura di circa 228 °C. Tale valore corrisponde proprio al valore asintotico che la temperatura di quench raggiunge allo stazionario, come viene evidenziato in Figura 3.40.

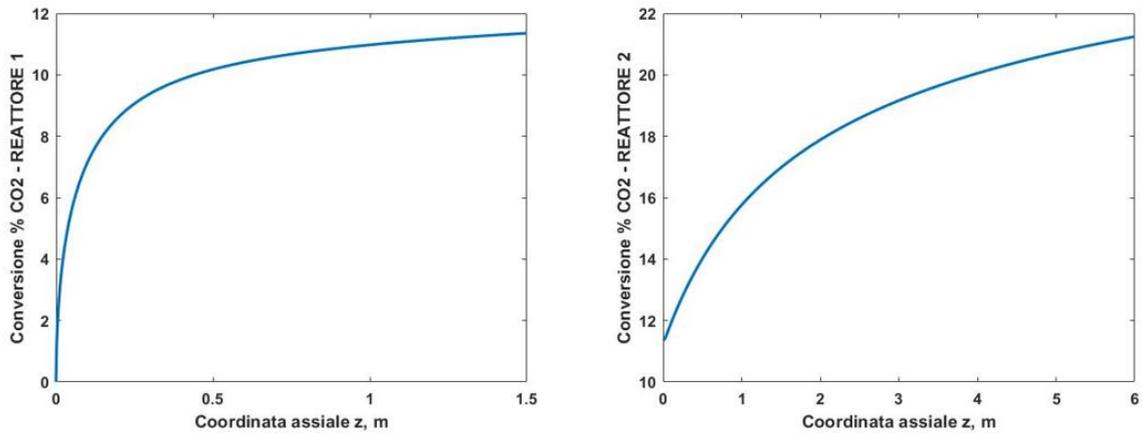


Figura 3.37. Profili assiali di conversione percentuale della CO₂ nei due reattori refrigerati della configurazione 5. La corrente in ingresso al primo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 18.88 % di CO₂, 71.84 % di H₂, 1.29 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.18 % di CH₃OH, 7.77 % di N₂. La corrente in uscita dal secondo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 16.15 % di CO₂, 65.05 % di H₂, 1.43 % di CO, 4.40 % di H₂O, 4.52 % di CH₃OH, 8.45 % di N₂.
 $T_{\text{INGRESSO}} = 220 \text{ °C}$, $p = 50 \text{ bar}$.

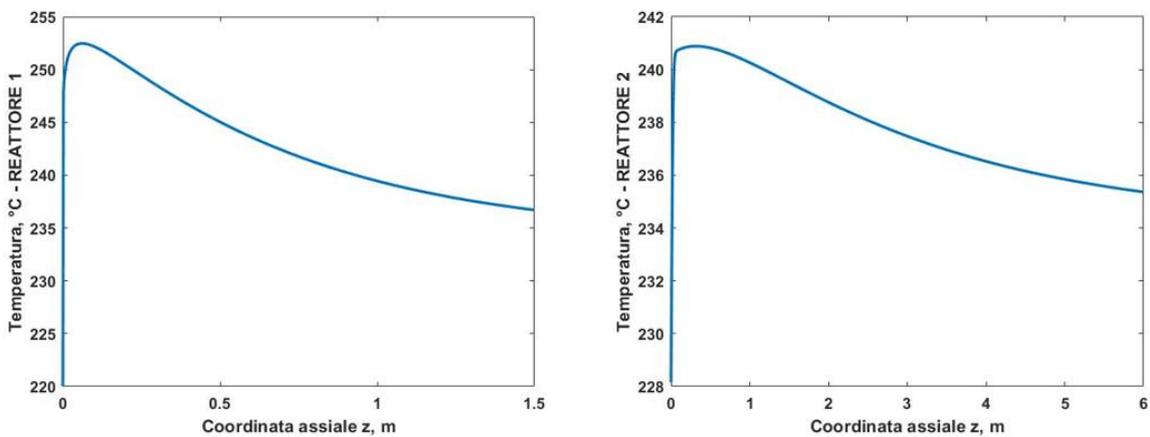


Figura 3.38. Profili assiali di temperatura nei due reattori refrigerati della configurazione 5. La corrente in ingresso al primo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 18.88 % di CO₂, 71.84 % di H₂, 1.29 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.18 % di CH₃OH, 7.77 % di N₂. La corrente in uscita dal secondo reattore ha la seguente composizione (su base molare): 16.15 % di CO₂, 65.05 % di H₂, 1.43 % di CO, 4.40 % di H₂O, 4.52 % di CH₃OH, 8.45 % di N₂. $T_{\text{INGRESSO}} = 220 \text{ °C}$, $p = 50 \text{ bar}$.

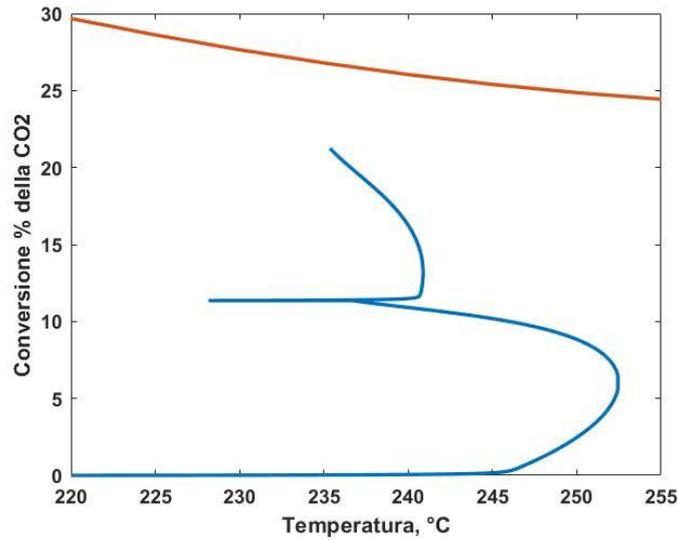


Figura 3.39. Conversione % della CO₂ vs Temperatura (°C). La curva rossa mostra la conversione % di CO₂ all'equilibrio a 50 bar. La miscela alimentata al reattore ha la seguente composizione molare: 18.88 % di CO₂, 71.84 % di H₂, 1.29 % di CO, 0.04 % di H₂O, 0.18 % di CH₃OH, 7.77 % di N₂. T_{INGRESSO} = 220 °C, p = 50 bar.

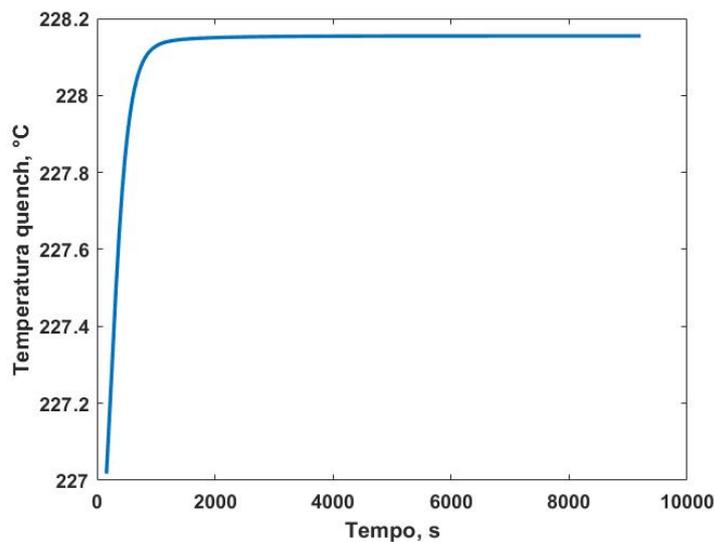


Figura 3.40. Andamento pseudo-temporale della temperatura di quench (°C) raggiunta a valle del primo reattore refrigerato.

Una stima iniziale del tempo di avviamento dell'impianto è stata eseguita per la configurazione 5 per via grafica.

Nel grafico mostrato in Figura 3.41 è possibile osservare l'andamento pseudo-temporale della conversione percentuale della CO₂ in uscita al reattore e della potenza assorbita dal compressore di ricircolo.

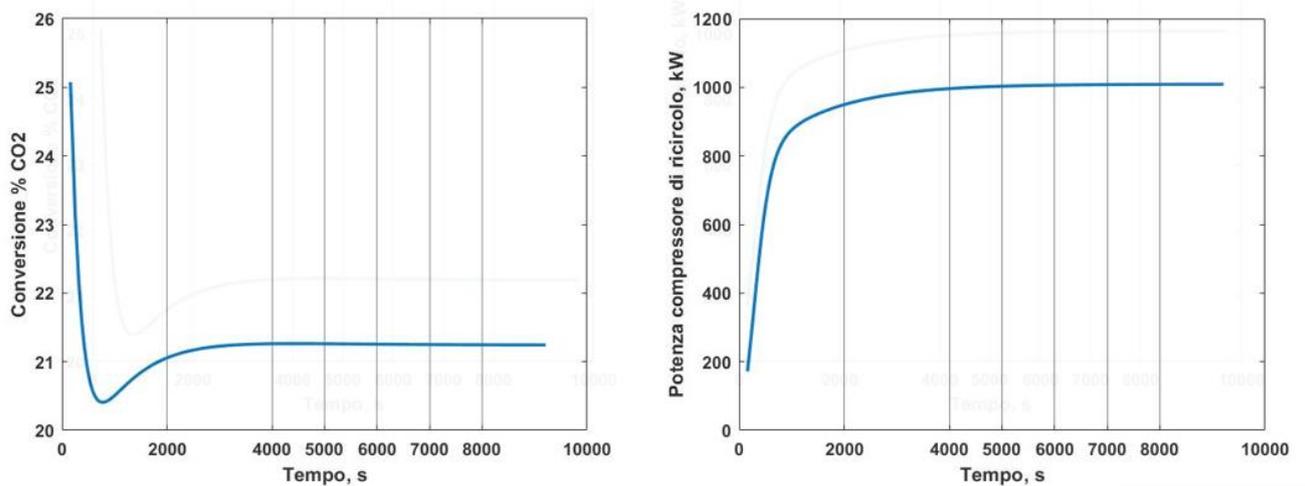


Figura 3.41. Andamento pseudo-temporale della conversione percentuale di CO₂ e della potenza assorbita dal compressore di ricircolo (kW) per la configurazione 5.

È possibile osservare come tale sistema arrivi a convergenza dopo 5000-6000 secondi, tempo che corrisponde ad una durata dell'avviamento di circa 1,4-1,7 ore.

Una seconda stima del tempo di avviamento è stata fatta simulando la stessa configurazione ma aggiungendo al tempo di permanenza nei due reattori una funzione di ritardo pensata nel modo seguente:

- È stata fatta un'assunzione relativa alla lunghezza della tubazione di ricircolo pari a 5 volte la somma delle lunghezze dei due reattori.
- Nota a stazionario raggiunto la portata molare della corrente ricircolata, si è considerata questa già alla temperatura e alla pressione di esercizio (220 °C e 50 bar) calcolando dunque una portata volumica circa pari a 3 m³/s.
- La velocità minima nella tubazione di ricircolo è stata fissata a 20 m/s.

Il grafico di Figura 3.42 mostra l'andamento pseudo-temporale della conversione percentuale della CO₂ in uscita al reattore e della potenza assorbita dal compressore, nel caso in cui si consideri una funzione di ritardo così definita:

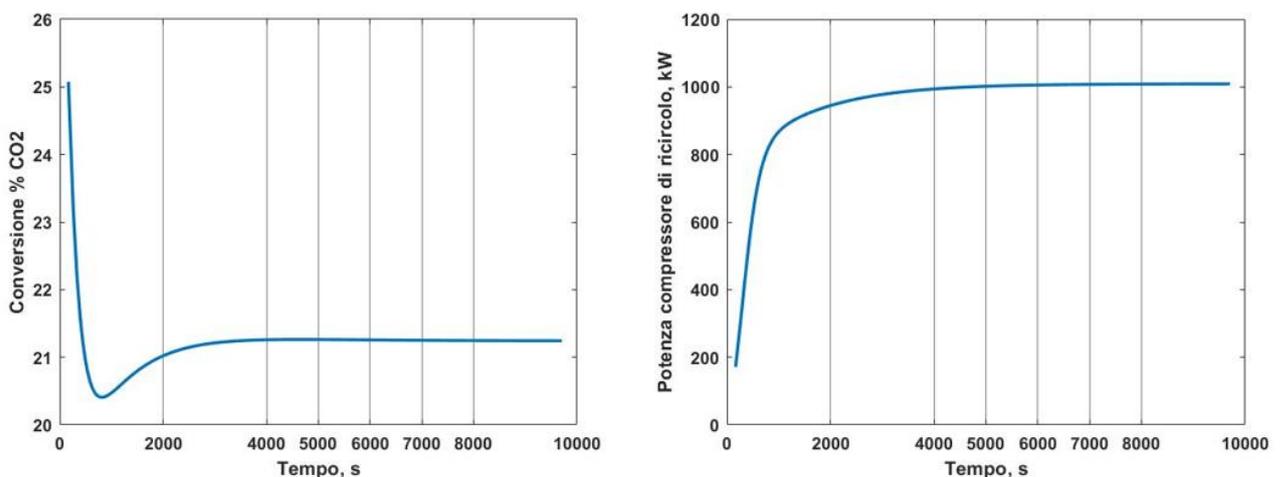


Figura 3.42. Andamento pseudo-temporale della conversione percentuale di CO₂ e della potenza assorbita dal compressore di ricircolo (kW) per la configurazione 5, considerando la funzione di ritardo.

In tal caso è possibile osservare che il sistema arriva a convergenza dopo un tempo pari a 6000-7000 secondi, tempo corrispondente ad una durata dell'avviamento pari a 1,7-2 ore.

Quindi l'introduzione della funzione di ritardo ha portato ad un incremento del tempo di start-up non superiore al 30 %.

È stato osservato che a stazionario raggiunto, il tempo di attraversamento delle tubazioni rappresenta solo il 5 % del tempo totale di permanenza della corrente di processo nell'impianto. L'utilizzo della funzione di ritardo risulta dunque poco importante per fare una stima della durata dell'avviamento, a meno che non sia noto perfettamente il layout dell'impianto da considerare.

Un altro aspetto cruciale di questa configurazione reattoristica ottimale è legato alla gestione termica dei due reattori: i due reattori sono stati dimensionati per lavorare al 100 % della produttività a metanolo, corrispondente a 500 ton/day di MeOH, ma eventuali variazioni di produttività target dovute ad oscillazioni dell'energia elettrica disponibile per la produzione del reagente idrogeno, potrebbero portare a picchi di temperatura indesiderati lungo il letto catalitico, i cosiddetti "hotspot". A tal proposito è stata condotta un'analisi di sensitività variando la produttività di MeOH fra il 25 e il 100 % e monitorando la temperatura massima osservata ad ogni passaggio nei due letti catalitici.

I risultati di questa analisi di sensitività sono mostrati in Figura 3.43 e in Figura 3.44.

La simulazione relativa al primo reattore dei due in serie si è rivelata critica per produttività a metanolo inferiori al 50 % rispetto al valore nominale, a causa della bassa velocità spaziale nel reattore, specie nel primo passaggio, mostrando dei picchi di temperatura anomali. Questi valori anomali sono stati corretti come mostrato in Figura 3.45 servendosi del simulatore di processo Aspen Plus.

Il primo reattore "vede" dei picchi di temperatura più elevati per produttività a metanolo inferiori: tali picchi comunque sono perfettamente compatibili con il catalizzatore utilizzato e non rappresentano dunque un problema.

Anche nel secondo reattore è possibile osservare un trend simile, anche se i valori delle temperature massime risultano inferiori.

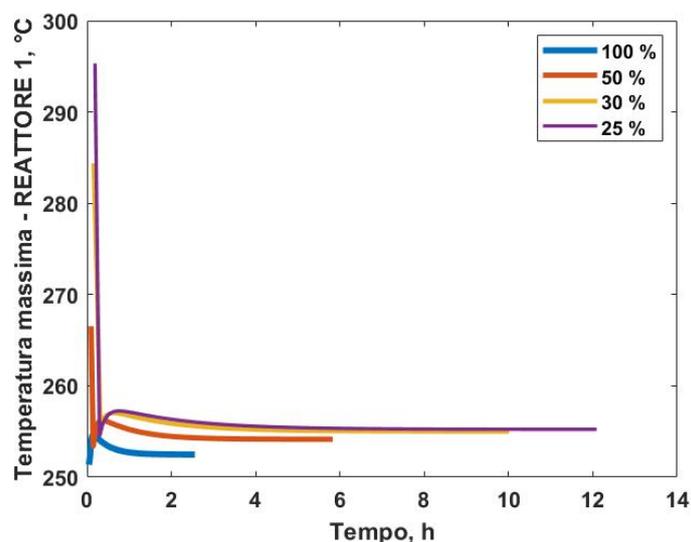


Figura 3.43. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel primo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

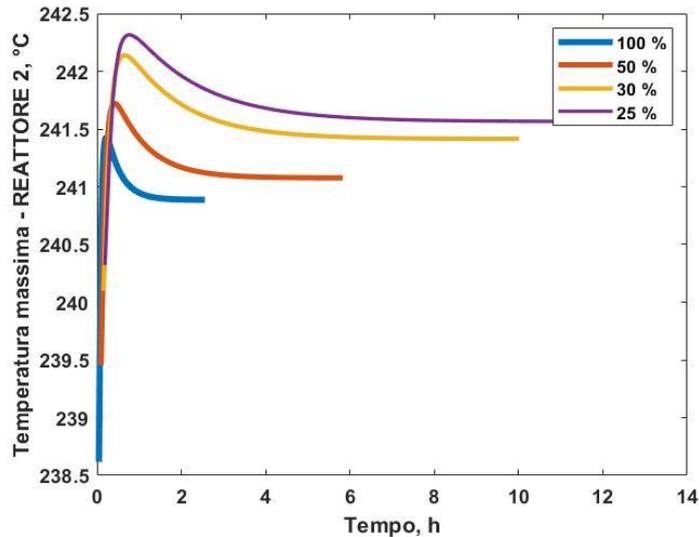


Figura 3.44. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel secondo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

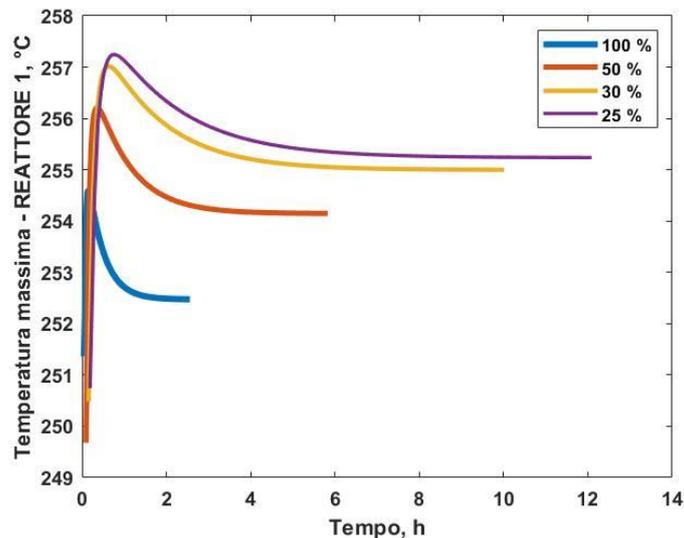


Figura 3.45. Andamento pseudo-temporale “corretto” della temperatura massima (°C) ad ogni passaggio della miscela reattiva nel primo reattore, al variare della produttività a metanolo fra il 25 e il 100 %.

In ultima battuta è stata fatta un’analisi di sensitività sulla frazione splittata fra i due reattori. Considerando come frazione splittata FS il rapporto fra la portata molare alimentata al primo reattore e la portata molare alimentata complessivamente nel sistema di reazione, è stato possibile osservare la dipendenza da questa variabile della temperatura massima della corrente di processo nei due reattori e della produttività di metanolo nel sistema (Figura 3.46, Figura 3.47, Figura 3.48).

Nel primo reattore si osserva un piccolo incremento della temperatura massima quando la frazione splittata diminuisce e quindi a più basse velocità spaziali: ciò è dovuto al fatto che per frazioni splittate inferiori la portata della corrente di processo alimentata al primo reattore diminuisce, e di conseguenza diminuisce proprio la velocità spaziale.

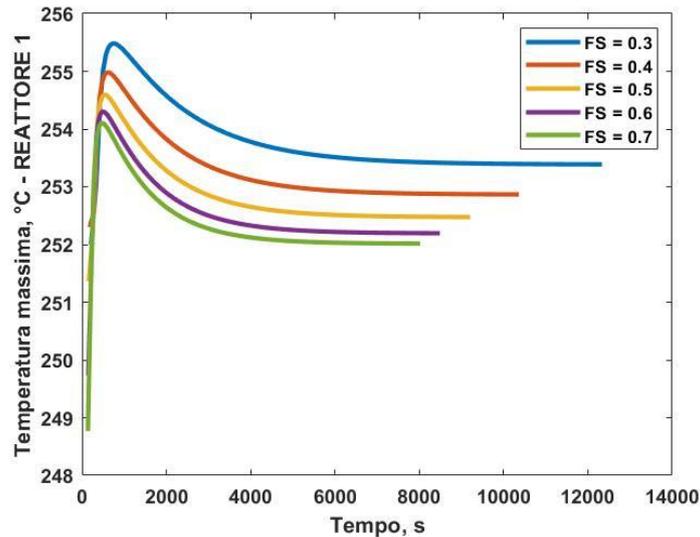


Figura 3.46. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) della corrente di processo lungo il letto catalitico del primo reattore.

Nel secondo reattore si osserva invece un incremento del picco di temperatura per frazioni splittate inferiori e dunque a velocità spaziali più elevate. Ciò accade perché nonostante si veda un incremento della velocità spaziale nel secondo reattore per più bassi valori della frazione splittata, al secondo reattore viene alimentata una corrente che per lo più non ha ancora reagito e che dunque presenta una minore inerzia termica, portando a picchi di temperatura leggermente più elevati.

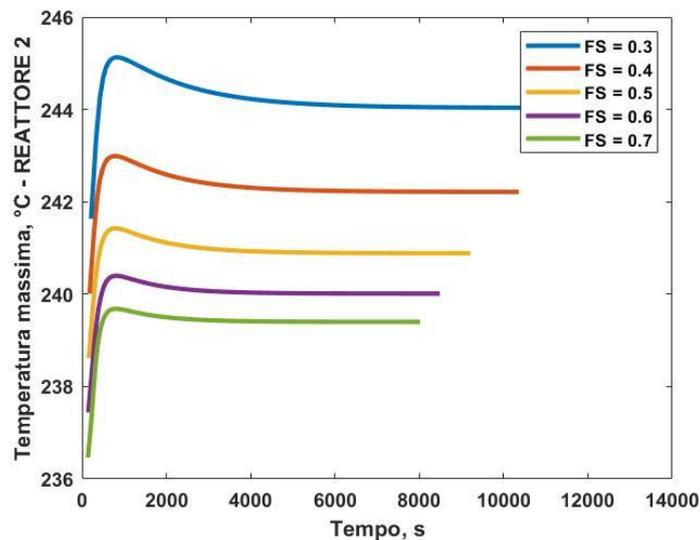


Figura 3.47. Andamento pseudo-temporale della temperatura massima (°C) della corrente di processo lungo il letto catalitico del secondo reattore.

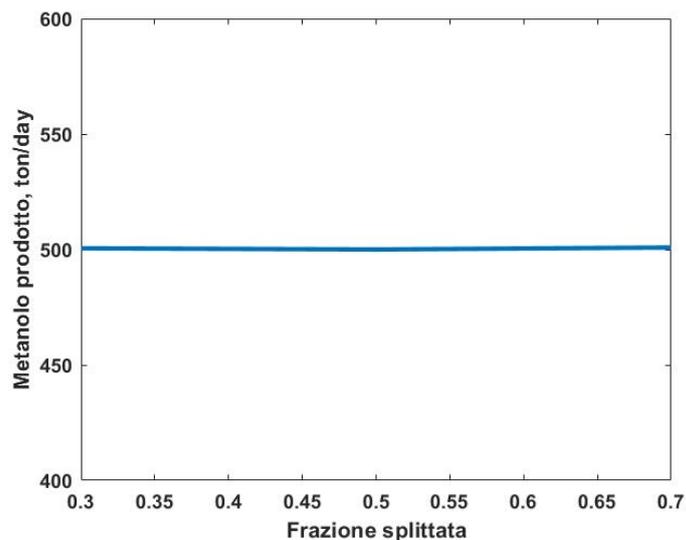


Figura 3.48. Portata di metanolo prodotto (ton/day) al variare della frazione splittata FS.

Il grafico di Figura 3.48 evidenzia come la portata di metanolo prodotto non dipenda dalla frazione splittata, nel range in cui questa variabile di processo è stata fatta variare. Questo risultato giustifica la scelta progettistica fatta inizialmente sul valore della frazione splittata fra i due reattori, imposta uguale a 0,5.

4 Conclusioni

Questo capitolo conclusivo racchiude i risultati e le conclusioni a cui questo lavoro ha portato. La prima parte del lavoro si focalizza esclusivamente sulla modellazione di un reattore per la sintesi del metanolo funzionante in modalità isoterma, adiabatica o refrigerata. I risultati ottenuti per il modello isoterma sono stati confrontati con quelli ottenuti in letteratura [7] per una stessa configurazione reattoristica, con risultati soddisfacenti.

La convalida del modello isoterma ha posto le basi per sviluppare i più complessi modelli di reattore adiabatico e refrigerato, il cui funzionamento è stato comunque convalidato per confronto con i risultati ottenuti sul simulatore di processo Aspen Plus.

Nella seconda parte del lavoro viene illustrata una versione “ampliata” del modello Matlab sviluppato, con la descrizione di modelli con due reattori in serie e quench intermedio. Sia i sistemi a singolo reattore che i sistemi con due reattori in serie e quench intermedio sono stati simulati nel contesto di uno schema a ricircolo. Tale schema, come descritto nel lavoro, include la simulazione del sistema reattoristico, del quench intermedio fra i due reattori, della separazione a valle del reattore e della ricompressione della corrente ricircolata.

La simulazione di uno schema a ricircolo è stata effettuata nell’ottica di studiare l’avviamento di un impianto di questo tipo per giungere ad una stima della durata dell’avviamento. Inoltre, tale simulazione ha permesso di studiare l’evoluzione pseudo-temporale di questo sistema, specie in termini di profili termici, picchi di temperatura, perdite di carico, spese energetiche per la ricompressione ecc.

La gestione termica del reattore per la sintesi del metanolo è cruciale soprattutto per preservare l’attività del catalizzatore: ciò rende fondamentale l’individuazione di eventuali hotspot in certe condizioni di funzionamento.

Sono state confrontate cinque configurazioni reattoristiche differenti tramite la definizione di appositi parametri per fare questa valutazione. Le configurazioni che hanno mostrato le performance più interessanti sono quelle che includono almeno un reattore refrigerato. I vantaggi che questi sistemi hanno mostrato spaziano dalle portate in gioco minori a rese a metanolo maggiori, da valori di selettività a metanolo praticamente unitarie ad una gestione termica con più ampi gradi di libertà: un sistema con quench intermedio in cui la portata in ingresso al sistema reattoristico viene splittata, consente di lavorare con una maggiore flessibilità specie in termini di controllo della temperatura. Questo controllo potrebbe infatti diventare critico qualora la produttività target di prodotto variasse nell’arco della giornata, a seguito per esempio, di disponibilità variabile di energia elettrica da fonti rinnovabili per produrre il reagente idrogeno.

Il reattore sviluppato in questo lavoro è stato dimensionato per produrre 500 ton/day di metanolo nella corrente liquefatta a valle del separatore bifasico, corrente che poi deve essere inviata in un’ulteriore sezione di separazione in cui il metanolo viene separato dall’acqua e dai gas incondensabili, fino al raggiungimento della purezza richiesta.

Ecco perché è stata eseguita un’analisi di sensitività in cui, considerata la configurazione reattoristica ottimale, è stata variata la produttività target di metanolo fra il 25 % e il 100 %.

La configurazione con doppio reattore refrigerato non ha evidenziato particolari criticità a riguardo, da un lato per una questione intrinseca relativa alla refrigerazione con vapore condensante degli stessi reattori, da un lato probabilmente a causa della natura del modello pseudo-omogeneo qui sviluppato. Non a caso un proseguo naturale di tale lavoro dovrebbe essere orientato allo sviluppo di un modello eterogeneo, più idoneo a individuare eventuali

hotspot in alcune zone del reattore. Analogamente anche lo sviluppo di un modello bidimensionale (pseudo-omogeneo ed eterogeneo) sarebbe necessario, soprattutto quando il sistema reattoristico di interesse non presenta una configurazione multi-tubolare, ovvero quando i diametri dei tubi utilizzati sono normalmente di dimensione ben maggiore.

Infine, è stata investigata la dipendenza dalla frazione splittata fra i due reattori della temperatura massima nei due letti catalitici ad ogni passaggio della corrente di processo e della produttività di metanolo. L'evoluzione pseudo-temporale dei picchi di temperatura nei due reattori mostra una certa dipendenza dalla frazione splittata che comunque non evidenzia alcuna criticità. La produttività di metanolo, invece, risulta praticamente indipendente da tale variabile nel range considerato.

5 Appendici

In questo capitolo viene dapprima illustrata la modalità con la quale sono state valutate le proprietà chimico-fisiche della miscela gassosa reattiva.

A valle di ciò è presente un'analisi di un modello bidimensionale di un reattore multi-tubolare refrigerato, condotta tramite definizione e valutazione di alcuni numeri adimensionali.

Infine, è presente la lista di tutti i simboli utilizzati.

5.1 Valutazione delle proprietà termodinamiche

Le proprietà termodinamiche della miscela gassosa sono state calcolate come proprietà medie, mediando su tutte le specie presenti in miscela (5.1), (5.2) e (5.3):

$$\text{Calore specifico } \tilde{c}_{p,mix} = \sum_{i=1}^N \tilde{c}_{p,i} \cdot y_i \quad \frac{J}{mol \cdot K} \quad (5.1)$$

$$\text{Viscosità dinamica } \mu_{mix} = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot y_i \quad Pa \cdot s \quad (5.2)$$

$$\text{Conducibilità termica } k_{mix} = \sum_{i=1}^N k_i \cdot y_i \quad \frac{W}{m \cdot K} \quad (5.3)$$

L'indice i denota la specie i -esima considerata. In particolare, sono state considerate 7 possibili specie: anidride carbonica CO_2 , idrogeno H_2 , monossido di carbonio CO , acqua H_2O , metanolo CH_3OH , metano CH_4 e azoto N_2 . Le prime cinque specie sono reattive, le ultime due sono possibili inerti di questo processo. Per ciascuna di queste proprietà chimico-fisiche è stata considerata la dipendenza dalla temperatura: i calori specifici molari sono stati espressi come funzioni polinomiali di ordine 4 della temperatura (5.4), mentre la viscosità dinamica e la conducibilità termica variano linearmente con la temperatura stessa (5.5), (5.6):

$$\tilde{c}_p = R \cdot (a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4) \quad (5.4)$$

Nell'equazione (5.4) R è la costante universale dei gas perfetti (8,314 J/mol/K), T la temperatura assoluta (K).

$$\mu = b_1 + b_2 \cdot T \quad (5.5)$$

$$k = c_1 + c_2 \cdot T \quad (5.6)$$

Nelle equazioni (5.5) e (5.6) la temperatura è espressa in °C.

Di seguito (Tabella 5.1, Tabella 5.2, Tabella 5.3) sono riportati i coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura delle proprietà chimico-fisiche qui discusse:

Tabella 5.1. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura dei calori specifici molari (J/mol/K), tratti da [14].

	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅
CO ₂	3,259	1,356·10 ⁻³	1,502·10 ⁻⁵	-2,374·10 ⁻⁸	1,056·10 ⁻¹¹
H ₂	2,883	3,681·10 ⁻³	-0,772·10 ⁻⁵	0,692·10 ⁻⁸	-0,213·10 ⁻¹¹
CO	3,912	-3,913·10 ⁻³	1,182·10 ⁻⁵	-1,302·10 ⁻⁸	0,515·10 ⁻¹¹
H ₂ O	4,395	-4,186·10 ⁻³	1,405·10 ⁻⁵	-1,564·10 ⁻⁸	0,632·10 ⁻¹¹
CH ₃ OH	4,714	-6,986·10 ⁻³	4,211·10 ⁻⁵	-4,443·10 ⁻⁸	1,535·10 ⁻¹¹
CH ₄	4,568	-8,975·10 ⁻³	3,631·10 ⁻⁵	-3,407·10 ⁻⁸	1,091·10 ⁻¹¹
N ₂	3,539	-0,261·10 ⁻³	0,007·10 ⁻⁵	0,157·10 ⁻⁸	-0,099·10 ⁻¹¹

Tabella 5.2. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura delle viscosità dinamiche (Pa·s), ottenuti per interpolazione dei dati presenti sul software Aspen Plus e nel database del NIST (National Institute of Standards and Technology).

	b ₁	b ₂
CO ₂	1·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁸
H ₂	9·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁸
CO	2·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁸
H ₂ O	9·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁸
CH ₃ OH	9·10 ⁻⁶	3·10 ⁻⁸
CH ₄	1·10 ⁻⁵	3·10 ⁻⁸
N ₂	2·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁸

Tabella 5.3. Coefficienti dei polinomi che esprimono la dipendenza dalla temperatura delle conducibilità termiche (W/m/K), ottenuti per interpolazione dei dati presenti sul software Aspen Plus e nel database del NIST (National Institute of Standards and Technology).

	c ₁	c ₂
CO ₂	0,0154	8·10 ⁻⁵
H ₂	0,1722	5·10 ⁻⁴
CO	0,0254	6·10 ⁻⁵
H ₂ O	0,0113	1·10 ⁻⁴
CH ₃ OH	0,0038	2·10 ⁻⁴
CH ₄	0,0225	2·10 ⁻⁴
N ₂	0,0251	6·10 ⁻⁵

È conveniente esprimere i calori specifici come funzioni polinomiali della temperatura per poter poi calcolare i $\Delta\tilde{H}$ di reazione alle diverse temperature, applicando la nota legge di Kirchhoff (5.7):

$$\Delta\tilde{H}(T) = \Delta\tilde{H}^0 + \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^N [v_i \cdot c_{P,i}(T)] dT \quad (5.7)$$

- $T_0 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$.
- $\Delta\tilde{H}^0$ è il $\Delta\tilde{H}$ di reazione valutato per $T = T_0$. Per ciascuna delle reazioni considerate i $\Delta\tilde{H}^0$ sono stati calcolati a partire dalle entalpie di formazione dei componenti [14].

- v_i è il coefficiente stechiometrico della specie i -esima, positivo per i prodotti, negativo per i reagenti.

Considerando infatti l'equazione numero (5.8) per la generica specie i -esima e calcolando l'integrale fra T_0 e una T generica (5.9):

$$\tilde{c}_{P,i} = R \cdot (a_{1,i} + a_{2,i} \cdot T + a_{3,i} \cdot T^2 + a_{4,i} \cdot T^3 + a_{5,i} \cdot T^4) \quad (5.8)$$

$$\int_{T_0}^T \tilde{c}_{P,i} dT = R \cdot \left[a_{1,i} \cdot (T - T_0) + \frac{a_{2,i}}{2} \cdot (T^2 - T_0^2) + \frac{a_{3,i}}{3} \cdot (T^3 - T_0^3) + \frac{a_{4,i}}{4} \cdot (T^4 - T_0^4) + \frac{a_{5,i}}{5} \cdot (T^5 - T_0^5) \right] \quad (5.9)$$

Indicando l'integrale dell'equazione (5.9) con INT_i , è possibile riformulare l'equazione (5.7) nella forma proposta in (5.10), dove la sommatoria è estesa a tutti gli N componenti:

$$\Delta \tilde{H}(T) = \Delta \tilde{H}^0 + \sum_{i=1}^N v_i \cdot INT_i \quad (5.10)$$

5.2 Analisi a gruppi adimensionali di un modello bidimensionale

In questa sezione viene presentata un'analisi a gruppi adimensionali di un modello bidimensionale: il semplice modello monodimensionale mostra delle criticità quando il sistema reattivo presenta degli importanti gradienti termici, specie in direzione radiale. Allo stesso tempo lo sviluppo di un modello bidimensionale risulta essere numericamente molto dispendioso.

Nasce dunque l'esigenza di fare un'analisi semplificata di un modello 2-D prendendo in considerazione un reattore refrigerato multi-tubolare e servendosi di alcuni numeri adimensionali caratteristici del sistema in esame per comprendere, da un lato il campo di applicabilità di un modello monodimensionale, dall'altro i vantaggi che una modellazione 2-D offre.

Con riferimento alle equazioni di bilancio proposte da Schlereth et Al. [8] confrontate anche con le equazioni proposte nel materiale del corso di "Reattori Chimici" del Professore Mauro Bancho del Politecnico di Torino, vengono prese in considerazione due equazioni: l'equazione di bilancio di materia riferita ad un componente generico j , che potrebbe essere per esempio il reagente chiave CO_2 , e il bilancio di energia.

In questa sezione la velocità di reazione viene indicata con la lettera R , nel formato maiuscolo, per distinguerla dalla coordinata radiale r .

L'equazione di bilancio di materia si presenta nella forma proposta in (5.11), con le relative condizioni al contorno, da (5.12) a (5.14):

$$\frac{\partial(v \cdot C_j)}{\partial z} - D_r \cdot \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = R_j \quad (5.11)$$

$$v \cdot C_j = v_{IN} \cdot C_{j,IN}, \quad z = 0, \forall r \in [0, R] \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad r = 0, \forall z \in [0, L] \quad (5.13)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad r = R, \forall z \in [0, L] \quad (5.14)$$

L'equazione di bilancio di materia mostra il termine convettivo di trasporto di materia in direzione assiale, il termine di trasporto diffusivo di materia in direzione radiale e il termine di generazione. Il termine di trasporto diffusivo contiene il coefficiente di dispersione radiale D_r (m^2/s).

La prima condizione al contorno (5.12) fissa i valori di velocità superficiale e concentrazione della specie j-esima all'ingresso del reattore; la seconda condizione al contorno (5.13) indica che il flusso di materia è al centro del singolo tubo, in corrispondenza del raggiungimento di un massimo/minimo di concentrazione della specie j-esima; la terza condizione (5.14) indica ancora una volta che il flusso di materia è nullo in prossimità della parete, che chiaramente non risulta permeabile alle specie gassose coinvolte nel processo.

Di seguito sono riportate le grandezze caratteristiche utilizzate nell'adimensionalizzazione e normalizzazione dell'equazione di bilancio di materia:

- L = lunghezza reattore (m).
- D_T = diametro del singolo tubo (m).
- $S_T = (\pi/4) \cdot D_T^2$ = sezione trasversale del singolo tubo (m^2).
- F_{IN} = portata volumica all'ingresso del singolo tubo (m^3/s).
- $v_{IN} = F_{IN}/S_T$ = velocità superficiale all'ingresso del singolo tubo (m/s).
- $C_{j,IN}$ = concentrazione della specie j-esima all'ingresso del reattore (mol/m^3).
- R_j^0 = velocità di reazione riferita alla specie j-esima all'ingresso del reattore ($mol/m^3/s$).

A questo punto è possibile introdurre le variabili adimensionali:

- $z^* = z/L$ = coordinata assiale adimensionale.
- $r^* = r/D_T$ = coordinata radiale adimensionale.
- $v^* = v/v_{IN}$ = velocità superficiale adimensionale.
- $C_j^* = C_j/C_{j,IN}$ = concentrazione molare adimensionale della specie j-esima.
- $R_j^* = R_j/R_j^0$ = velocità di reazione adimensionale riferita alla specie j-esima.

Il bilancio di materia con le relative condizioni al contorno, in forma adimensionale si presenta nella forma presentata nelle equazioni da (5.15) a (5.18):

$$\frac{\partial(v^* \cdot C_j^*)}{\partial z^*} - \frac{\tau_{REATTORE}}{\tau_D} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_j^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \cdot \frac{\partial C_j^*}{\partial r^*} \right) = Da \cdot R_j^* \quad (5.15)$$

$$v^* \cdot C_j^* = 1 \quad z^* = 0, \forall r^* \in [0, 1/2] \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial C_j^*}{\partial r^*} = 0 \quad r^* = 0, \forall z^* \in [0, 1] \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial C_j^*}{\partial r^*} = 0 \quad r^* = \frac{1}{2}, \forall z^* \in [0, 1] \quad (5.18)$$

Dall'adimensionalizzazione dell'equazione di bilancio di materia emergono due numeri adimensionali:

- $\tau_{\text{REATTORE}}/\tau_D$, dove $\tau_{\text{REATTORE}} = L/v_{\text{IN}}$ è il tempo di permanenza nel reattore, mentre $\tau_D = D_T^2/D_r$ è il rapporto fra il diametro del tubo al quadrato (m^2) e il coefficiente di diffusione radiale (m^2/s).
- $Da = \tau_{\text{REATTORE}} \cdot R_j^0/C_{j,\text{IN}}$ è il numero di Damköhler.

Di conseguenza è possibile affermare come il termine di trasporto diffusivo radiale di materia dipenda da un rapporto fra tempi caratteristici, mentre il termine di generazione di materia dipende dal numero di Damköhler.

L'equazione di bilancio di energia si presenta nella forma proposta in (5.18), con le relative condizioni al contorno, da (5.19) a (5.22):

$$C_{TOT} \cdot v \cdot \tilde{c}_P \cdot \frac{\partial T}{\partial z} - k_r \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) = R_j \cdot \Delta \tilde{H}_{r,j} - \frac{4}{D_T} \cdot U \cdot (T - T_c) \quad (5.19)$$

$$T = T_{IN} \quad z = 0, \forall r \in [0, R] \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad r = 0, \forall z \in [0, L] \quad (5.21)$$

$$-k_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = U \cdot (T(r = R, z) - T_{PARETE}) \quad r = R, \forall z \in [0, L] \quad (5.22)$$

L'equazione di bilancio di energia (5.19) mostra la presenza del termine convettivo di trasporto di energia in direzione assiale, del termine di trasporto diffusivo radiale, del termine di generazione di energia e un ultimo termine che indica lo scambio di calore alla parete. Il termine di trasporto diffusivo radiale di energia dipende dalla conducibilità termica radiale k_r (W/m/K).

La prima condizione al contorno (5.20) fissa la temperatura della miscela gassosa all'ingresso del reattore; la seconda condizione al contorno (5.21) indica che al centro del singolo tubo si raggiunge un massimo di temperatura, con conseguente flusso di calore nullo; la terza condizione al contorno (5.22) esprime il flusso di calore scambiato alla parete.

Le variabili in gioco, in ordine di apparizione, sono:

Anche qui vengono introdotte delle grandezze caratteristiche utili per adimensionalizzare e normalizzare l'equazione di bilancio di energia:

- L = lunghezza reattore (m).
- D_T = diametro del singolo tubo (m).
- $S_T = (\pi/4) \cdot D_T^2$ = sezione trasversale del singolo tubo (m^2).
- F_{IN} = portata volumica all'ingresso del singolo tubo (m^3/s).
- $v_{\text{IN}} = F_{\text{IN}}/S_T$ = velocità superficiale all'ingresso del singolo tubo (m/s).
- $C_{j,\text{IN}}$ = concentrazione della specie j-esima all'ingresso del reattore (mol/m^3).
- R_j^0 = velocità di reazione riferita alla specie j-esima all'ingresso del reattore ($\text{mol}/m^3/s$).
- T_{IN} = temperatura in ingresso al reattore ($^\circ\text{C}$).

Di conseguenza è possibile introdurre le seguenti variabili adimensionate:

- $z^* = z/L =$ coordinata assiale adimensionale.
- $r^* = r/D_T =$ coordinata radiale adimensionale.
- $v^* = v/v_{IN} =$ velocità superficiale adimensionale.
- $C_j^* = C_j/C_{j,IN} =$ concentrazione molare adimensionale della specie j-esima.
- $R_j^* = R_j/R_j^0 =$ velocità di reazione adimensionale riferita alla specie j-esima.
- $T^* = T/T_{IN} =$ temperatura adimensionale.

Il bilancio di materia con le relative condizioni al contorno, in forma adimensionale, si presenta nella forma presentate nelle equazioni da (5.23) a (5.26):

$$v^* \cdot \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - \frac{h_r}{h_{GAS}} \cdot \left(\frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} + \frac{1}{r^*} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) = Da \cdot \Delta T_{AD}^* \cdot R_j^* - 4 \cdot \frac{U}{h_{GAS}} \left(T^* - \frac{T_C}{T_{IN}} \right) \quad (5.23)$$

$$T^* = 1 \quad z^* = 0, \forall r^* \in [0, 1/2] \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = 0 \quad r^* = 0, \forall z^* \in [0, 1] \quad (5.25)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = -Nu_{RAD} \cdot \left[T^* \left(r^* = \frac{1}{2}, z^* \right) - \frac{T_{PARETE}}{T_{IN}} \right] \quad r^* = \frac{1}{2}, \forall z^* \in [0, 1] \quad (5.26)$$

Prima di entrare nel dettaglio di ciascuno dei numeri adimensionali emerso nel bilancio di energia, è necessario chiarire il significato di alcuni termini:

- $h_r = \frac{k_r}{D_T}$, rapporto fra la conducibilità termica radiale (W/m/K). E il diametro del tubo (m).
- $h_{GAS} = \frac{D_T \cdot C_{TOT} \cdot \hat{c}_P}{\tau_{REATTORE}}$ (W/m²/K).

I numeri adimensionali che emergono dal bilancio di energia sono descritti nel dettaglio nelle equazioni (5.27), (5.28), (5.29) e (5.30):

$$\frac{h_r}{h_{GAS}} = \frac{k_r \cdot \tau_{REATTORE}}{D_T^2 \cdot \rho \cdot \hat{c}_P} = \frac{1}{Pr_{RAD}} \cdot \frac{1}{Re} \cdot \frac{L}{D_T} = \frac{1}{Pé_{RAD}} \cdot \frac{L}{D_T} \quad (5.27)$$

$$\Delta T_{AD}^* = \frac{\Delta T_{AD}}{T_{IN}} = \frac{1}{T_{IN}} \cdot \frac{\Delta \tilde{H}_{r,j} \cdot C_{j,IN}}{\rho \cdot \hat{c}_P} \quad (5.28)$$

$$\frac{U}{h_{GAS}} = \frac{U \cdot \tau_{REATTORE}}{D_T \cdot \rho \cdot \hat{c}_P} = \frac{1}{Pr_{ASS}} \cdot \frac{1}{Re} = \frac{1}{Pé_{ASS}} \quad (5.29)$$

$$Nu_{RAD} = \frac{U \cdot D_T}{k_r} = \frac{U}{h_r} \quad (5.30)$$

In pratica il termine di trasporto diffusivo radiale di energia dipende dal reciproco del numero di Péclet radiale (5.31) e dal rapporto lunghezza/diametro del singolo tubo.

Il termine di generazione di calore a seguito della reazione chimica dipende dal numero di Damköhler e dal “Delta” adiabatico di temperatura normalizzato rispetto alla temperatura di ingresso al reattore, con le temperature espresse in K.

Il termine che include lo scambio di calore con il fluido refrigerante dipende da un rapporto fra coefficienti di scambio di calore che coincide con il reciproco del numero di Péclet assiale (5.32).

Il numero di Péclet assiale dipende dal numero di Prandtl assiale che a sua volta contiene la conducibilità termica assiale k_{ASS} , definita come prodotto del coefficiente globale di scambio U e la lunghezza del reattore L (5.33).

$$Pé_{RAD} = Re \cdot Pr_{RAD} = \frac{\rho \cdot v \cdot D_T}{\mu} \cdot \frac{\mu \cdot \tilde{c}_P}{k_r} \quad (5.31)$$

$$Pé_{ASS} = Re \cdot Pr_{ASS} = \frac{\rho \cdot v \cdot D_T}{\mu} \cdot \frac{\mu \cdot \tilde{c}_P}{k_{ASS}} \quad (5.32)$$

$$k_{ASS} = U \cdot L \quad (5.33)$$

Come ultimo step prima della valutazione dei numeri adimensionali appena definiti, si è reso necessario valutare il coefficiente radiale di diffusione o dispersione radiale D_r (m^2/s) e la conducibilità termica radiale k_r ($W/m/K$).

Per quanto concerne la dispersione radiale D_r sono state confrontate tre diverse espressioni disponibili in letteratura scientifica [5] [15] [16] e riportate di seguito (5.34), (5.35), (5.36):

$$D_r = \frac{\frac{D_P \cdot \mu}{8}}{\left[1 + 19,4 \cdot \left(\frac{D_P}{D_T}\right)^2\right]} \quad (5.34)$$

$$D_r = v_{IN} \cdot D_P \cdot \left(\frac{1}{Pé_f} + \frac{\varepsilon}{\tau \cdot Re \cdot Sc}\right) \quad (5.35)$$

$$D_r = \frac{D_P \cdot v_{IN}}{11,2} \quad (5.36)$$

Nell'equazione (5.34) il diametro particellare D_P va espresso in m, la viscosità μ in Pa·s.

I valori di dispersione radiale ottenuti con le tre espressioni riportate sono stati confrontati (Tabella 5.4) ma in ultima istanza è stata scelta l'espressione riportata in (5.35), comunque in accordo con quella riportata in (5.36).

Tabella 5.4. Valori di dispersione radiale (m^2/s) ottenuti confrontando le espressioni tratte da [5], [15] e [16].

	[5]	[15]	[16]
Dispersione radiale D_r (m^2/s)	$1,01 \cdot 10^{-8}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$

Invece relativamente all'equazione (5.35):

- $Pé_f$ è il numero di Péclet riferito alla fase gassosa, calcolato come in (5.36).
- ε è la porosità del letto catalitico.
- τ è la tortuosità del letto catalitico.

- Re è il numero di Reynolds.
- Sc è il numero di Schmidt, definito come in (5.38).
- Il termine D che compare nell'equazione (5.38) rappresenta il coefficiente di diffusione di materia (m²/s): per semplicità nel seguente lavoro è stato considerato il coefficiente di diffusione della CO₂ in H₂.

$$P\epsilon_f = 40 - 29 \cdot \exp\left(-\frac{7}{Re}\right) \quad (5.37)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad (5.38)$$

La conducibilità termica radiale è stata valutata come suggerito in [5], (5.39):

$$k_r = k_{GAS} \cdot \left(\frac{\epsilon}{1,5} + \frac{1 - \epsilon}{0,312 \cdot \epsilon^{2,32} + \frac{k_{GAS}}{k_{CAT}} \cdot \frac{2}{3}} \right) \quad (5.39)$$

La completa valutazione dei vari numeri adimensionali introdotti nella seguente sezione è stata condotta per il sistema descritto nella sezione 2.4, con tutte le proprietà chimico-fisiche valutate nelle condizioni di ingresso al reattore (Tabella 5.5, Tabella 5.6, Tabella 5.7).

Tabella 5.5. Dati di input per la valutazione dei numeri adimensionali.

Dato	Valore	Unità di misura	Dato	Valore	Unità di misura
L	12	m	$\Delta\tilde{H}_{r,CO_2}$	-1,115·10 ⁵	J/mol
D _T	0,06	m	T	220	°C
n _T	2000	/	\tilde{c}_p	32,049	J/mol/K
S _T	2,827·10 ⁻³	m ²	\hat{c}_p	2,285·10 ³	J/kg/K
F	4,808	m ³ /s	ρ	17,107	kg/m ³
F _T	2,404·10 ⁻³	m ³ /s	C _{TOT}	1,219·10 ³	mol/m ³
v	0,850	m/s	C _{CO2}	210,607	mol/m ³
D _P	5,5·10 ⁻³	m	μ	1,709·10 ⁻⁵	Pa·s
ϵ_{LETTO}	0,4	/	k _{GAS}	0,195	W/m/K
ϵ_{CAT}	0,98	/	k _{CAT}	0,38	W/m/K
τ	2,5	/	U	1,866·10 ³	W/m ² /K
r ⁰	23,157	mol/m ³ /s	D	5,5·10 ⁻⁵	m ² /s

Tabella 5.6. Dati calcolati per la valutazione dei numeri adimensionali.

Dato	Valore	Unità di misura	Dato	Valore	Unità di misura
τ_{REATTORE}	14,114	s	h_r	6,004	W/m ² /K
D_r	$4,323 \cdot 10^{-4}$	m ² /s	h_{GAS}	166,153	W/m ² /K
τ_D	8,328	s	ΔT_{AD}	617,338	K
k_r	0,360	W/m/K	ΔT_{AD}	344,188	°C

Tabella 5.7. Numeri adimensionali valutati.

Numero adimensionale	Valore	Numero adimensionale	Valore
Re	4680,558	h_r/h_{GAS}	$3,614 \cdot 10^{-2}$
Péc	11,043	ΔT_{AD}^*	1,252
Sc	$1,817 \cdot 10^{-2}$	$Da \cdot \Delta T_{\text{AD}}^*$	1,943
Da	1,552	U/h_{GAS}	11,232
$\tau_{\text{REATTORE}}/\tau_D$	1,695		

Con riferimenti ai bilanci di materia ed energia espressi in forma adimensionale (5.14) e (5.22) emerge che:

- I due numeri adimensionali che caratterizzano il bilancio di materia, $\tau_{\text{REATTORE}}/\tau_D$ e Da, sono entrambi di poco superiori all'unità e dunque sarebbe opportuno valutare in tali condizioni anche il profilo radiale di concentrazione. Ciò può invece essere evitato in sistemi a basso tempo di permanenza e/o alta dispersione radiale.
- Per quanto invece concerne il bilancio di energia emerge che in tali condizioni il profilo radiale di temperatura può essere trascurato in quanto il numero adimensionale h_r/h_{GAS} è di almeno due ordini di grandezza inferiore rispetto agli altri due numeri adimensionali caratteristici del sistema, $Da \cdot \Delta T_{\text{AD}}^*$ relativo alla generazione di calore e U/h_{GAS} relativo allo scambio di calore con il fluido refrigerante.

Ciò è coerente con i valori che sono stati calcolati per il Péclet radiale pari a 5534, il cui reciproco determina l'importanza del profilo radiale di temperatura, e per il Péclet assiale pari a 0,089, il cui reciproco determina l'importanza del termine di scambio di calore alla parete.

5.3 Lista dei simboli utilizzati

T	Temperatura	°C, K
T_c	Temperatura del fluido refrigerante	°C, K
p	Pressione	Pa, bar
p_i	Pressione parziale della specie i-esima	Pa, bar
$p_{v,i}^S$	Tensione di vapore della specie i-esima	Pa, bar

C_{TOT}	Concentrazione molare totale	mol/m^3
C_j	Concentrazione molare della specie j-esima	mol/m^3
$y/x/z$	Frazione molare	/
ρ	Densità della miscela gassosa	kg/m^3
ρ_{LETTO}	Densità del letto catalitico	kg/m^3
\tilde{c}_P	Calore specifico molare a pressione costante	J/mol/K
\tilde{c}_V	Calore specifico molare a volume costante	J/mol/K
\hat{c}_P	Calore specifico massico pressione costante	J/kg/K
\hat{c}_V	Calore specifico massico a volume costante	J/kg/K
$\Delta\tilde{H}$	Variazione di Entalpia molare	J/mol
k	Conducibilità termica	W/m/K
k_r	Conducibilità termica radiale	W/m/K
μ	Viscosità dinamica	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
D	Coefficiente di diffusione di materia	m^2/s
D_r	Dispersione radiale	m^2/s
Re	Numero di Reynolds	/
Pr	Numero di Prandtl	/
$Pé$	Numero di Péclet	/
Da	Numero di Damköhler	/
Sc	Numero di Schmidt	/
Nu	Numero di Nusselt	/
R_K o r_K	Velocità della reazione j-esima	mol/s/kg_{CAT} o mol/s/m^3
R	Costante universale dei gas perfetti	J/mol/K
$v_{j,k}$	Coefficiente stechiometrico della specie j-esima nella reazione k-esima	/
FC	Fattore cinetico	
DF	Driving Force	
GA	Gruppo di Adsorbimento	
n	Esponente del gruppo di adsorbimento	
k_i	Fattore cinetico della reazione i-esima	$\text{mol/s/kg}_{CAT} / \text{Pa}$ o $\text{mol/s/kg}_{CAT} / \text{Pa}^{1/2}$
$k_{\infty,i}$	Fattore pre-esponenziale del fattore cinetico della reazione i-esima	$\text{mol/s/kg}_{CAT} / \text{Pa}$ o $\text{mol/s/kg}_{CAT} / \text{Pa}^{1/2}$
E_A	Energia di attivazione	J/mol
L	Lunghezza reattore	m
D_T	Diametro singolo tubo	m

D_p	Diametro particella catalitica	m
S_T	Sezione trasversale del singolo tubo	m^2
$V_{REATTORE}$	Volume reattore	m^3
n_T	Numero tubi	/
ε	Porosità	/
ε_{LETTO}	Porosità del letto catalitico	/
ε_{CAT}	Porosità del catalizzatore	/
τ	Tortuosità	/
τ	Tempo di permanenza	s
U	Coefficiente globale di scambio di calore	$W/m^2/K$
h	Coefficiente generico di scambio di calore	$W/m^2/K$
\dot{Q}	Portata termica	W
K_i	Coefficiente di ripartizione della specie i -esima	/
φ	Frazione vaporizzata	/
V	Portata molare vapore	mol/s
L	Portata molare liquido	mol/s
F	Portata alimentata totale	mol/s o m^3/s
F_T	Portata alimentata al singolo tubo	mol/s o m^3/s
\dot{n}	Portata molare	mol/s
v	Velocità superficiale	m/s
P	Potenza	W
γ	Rapporto fra i calori specifici	/
η	Rendimento isoentropico	/
$\eta_{MEOH,L,\%}$	Resa percentuale a metanolo per unità di lunghezza del reattore	m^{-1}
$\eta_{MEOH,V,\%}$	Resa percentuale a metanolo per unità di volume del reattore	m^{-3}
Z	Fattore di comprimibilità	/
z	Coordinata assiale	m
r	Coordinata radiale	m

6 Riferimenti Bibliografici

- [1] Eggemann, L., Escobar, N., Peters, R., Burauel, P. & Stolten, D. Life cycle assessment of a small-scale methanol production system: A Power-to-Fuel strategy for biogas plants. *J. Clean. Prod.* **271**, 122476 (2020).
- [2] Giglio, E. *et al.* Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 4007–4018 (2018).
- [3] Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Bessarabov, D. G. & Millet, P. Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 26036–26058 (2020).
- [4] Vinoth Kanna, I. & Paturu, P. A study of hydrogen as an alternative fuel. *Int. J. Ambient Energy* **41**, 1433–1436 (2020).
- [5] Leonzio, G. & Foscolo, P. U. Analysis of a 2-D model of a packed bed reactor for methanol production by means of CO₂ hydrogenation. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 10648–10663 (2020).
- [6] Bozzano, G. & Manenti, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Prog. Energy Combust. Sci.* **56**, 71–105 (2016).
- [7] Kiss, A. A., Pragt, J. J., Vos, H. J., Bargeman, G. & de Groot, M. T. Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chem. Eng. J.* **284**, 260–269 (2016).
- [8] Schlereth, D. & Hinrichsen, O. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. *Chem. Eng. Res. Des.* **92**, 702–712 (2014).
- [9] Walid, B. A. B. T., Hassiba, B., Boumediene, H. & Weifeng, S. Improved Design of the Lurgi Reactor for Methanol Synthesis Industry. *Chem. Eng. Technol.* **41**, 2043–2052 (2018).
- [10] Leonov, E., Karabeev, M.M., Tsybina, E.N, Petrishcheva, G.S., *Kinet Katal.* **5**, 14–970 (1973).
- [11] Rozovskii, A.Y., Lin, G.I., Liberov, L.G., Slivinskii, E.V., Loktev, S.M., Kagan, Y.B. *et al. Kinet Katal.* 18–691 (1977).
- [12] Graaf, G. H., Stamhuis, E. J. & Beenackers, A. A. C. M. Kinetics of low-pressure methanol synthesis. *Chem. Eng. Sci.* **43**, 3185–3195 (1988).
- [13] Parvasi, P., Rahimpour, M. R. & Jahanmiri, A. Incorporation of dynamic flexibility in the design of a methanol synthesis loop in the presence of catalyst deactivation. *Chem. Eng. Technol.* **31**, 116–132 (2008).
- [14] Reid, R. C., Sherwood, T. K. & Street, R. E. *The Properties of Gases and Liquids. Physics Today* vol. 12 (1959).
- [15] Gunn, D. J. On axial dispersion in fixed beds. *Chem. Eng. Process.* **32**, 333–338 (1993).
- [16] Hill, C. G. *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley & Sons, New York, USA.

- [17] Van-Dal, É. S. & Bouallou, C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *J. Clean. Prod.* **57**, 38–45 (2013).
- [18] Salomone, F. *et al.* Techno-economic modelling of a Power-to-Gas system based on SOEC electrolysis and CO₂ methanation in a RES-based electric grid. *Chem. Eng. J.* **377**, 1–20 (2019).
- [19] Michailos, S., McCord, S., Sick, V., Stokes, G. & Styring, P. Dimethyl ether synthesis via captured CO₂ hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment. *Energy Convers. Manag.* **184**, 262–276 (2019).

7 Ringraziamenti

Nella mia vita sono sempre stato circondato da persone che hanno creduto in me, giorno dopo giorno, dandomi le motivazioni per cercare sempre di essere la migliore versione di me stesso: ecco perché voglio cogliere questa occasione per ringraziare coloro che mi sono stati vicini in questo meraviglioso percorso.

Grazie alla mia fidanzata Enxhi, mio amore, compagna di avventura e supporto continuo.

Grazie e ai miei carissimi amici, Giulia, Matteo, Cristian: varrebbe la pena di rivivere questi anni anche solo per potervi rincontrare.

Grazie Francesco, Roberto, Marco, amici, colleghi e alleati di mille battaglie: sono sicuro che faremo tesoro di questa grande esperienza.

Grazie Tommaso e Vito, coinquilini ed amici fraterni.

Grazie mamma e papà: questo momento è senza dubbio tanto vostro quanto mio: probabilmente avete visto qualcosa in me sin dal primo giorno di scuola elementare, anche quando era francamente troppo presto. Ho lottato ogni singolo giorno per non deludervi mai e spero di esserci riuscito.

Grazie a mio fratello Michele, a mia cognata Ilenia e alla mia nipotina Adeluccia: amore della mia vita, hai illuminato quella meravigliosa giornata di due anni fa. Illuminerai la giornata di oggi e sono sicuro anche tutte quelle a venire.

Il Politecnico di Torino mi ha permesso di trovare la fame di guadagnarci ogni singolo momento e mi ha fatto conoscere delle magnifiche persone per cui nutro una profonda stima.

Adesso è il momento di cominciare una nuova, grande avventura nel mondo del lavoro, tenendo sempre in mente da dove arrivo e le lezioni imparate in questi anni.