

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Energetica e Nucleare

Tesi di Laurea Magistrale

## Dimensionamento dell'unità catalitica per la produzione di metano sintetico a partire da conversione termochimica di biomasse



**Politecnico  
di Torino**

**Relatore**

Prof. Raffaele Pirone

**Correlatore esterno**

Emanuele Giglio

**Candidato**

Kevin Cristian Pelissero

Anno Accademico 2023-2024



# Indice

|   |    |
|---|----|
| <b>Elenco delle tabelle</b>                               | IV |
| <b>Elenco delle figure</b>                                | VI |
| <b>1 Introduzione</b>                                     | 1  |
| 1.1 Fabbisogni di fonti energetiche . . . . .             | 1  |
| 1.2 Metano . . . . .                                      | 3  |
| 1.3 Motivazioni del lavoro . . . . .                      | 5  |
| <b>2 Overview tecnologica dei processi di metanazione</b> | 7  |
| 2.1 Termodinamica e cinetica . . . . .                    | 7  |
| 2.2 Catalizzatori . . . . .                               | 10 |
| 2.2.1 Nichel . . . . .                                    | 11 |
| 2.2.2 Rodio . . . . .                                     | 12 |
| 2.2.3 Rutenio . . . . .                                   | 13 |
| 2.2.4 Promotori . . . . .                                 | 13 |
| <b>3 Descrizione modello</b>                              | 15 |
| 3.1 Descrizione modello matematico . . . . .              | 16 |
| 3.1.1 Bilancio di energia . . . . .                       | 22 |
| 3.2 Miscela reagenti . . . . .                            | 22 |
| <b>4 Risultati</b>  | 25 |
| 4.1 Reattori isotermi . . . . .                           | 26 |
| 4.1.1 Analisi termodinamica . . . . .                     | 26 |
| 4.1.2 Risultati cinetici . . . . .                        | 31 |
| 4.2 Reattori adiabatici . . . . .                         | 43 |
| 4.2.1 Analisi termodinamica . . . . .                     | 43 |
| 4.2.2 Risultati cinetici . . . . .                        | 48 |
| 4.3 Reattori adiabatici interrefrigerati . . . . .        | 58 |
| 4.4 Configurazioni scelte . . . . .                       | 62 |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.4.1    | Reattori isotermi . . . . .                      | 62        |
| 4.4.2    | Reattori adiabatici e interrefrigerati . . . . . | 62        |
| <b>5</b> | <b>Conclusioni</b>                               | <b>64</b> |



# Elenco delle tabelle

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Esempi di promotori presenti in letteratura (7). . . . .  | 14 |
| 3.1  | Stime dei parametri da regressione simultanea dei dati su steam reforming, water gas shift inversa e metanazione (10) . . . . .   | 18 |
| 3.2  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per il metano (9). . . . .  | 19 |
| 3.3  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'idrogeno (9). . . . .   | 20 |
| 3.4  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'anidride carbonica (9). . . . .   | 20 |
| 3.5  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per il monossido di carbonio (9). . . . .   | 20 |
| 3.6  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'acqua (9). . . . .  | 21 |
| 3.7  | Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'azoto (9). . . . .  | 21 |
| 3.8  | Entalpie di formazione standard (9). . . . .  | 21 |
| 3.9  | Composizione della miscela 1, derivante da prove di pirolisi alimentata con fanghi di depurazione. . . . .                        | 23 |
| 3.10 | Composizione della miscela 2, derivante da prove di pirolisi alimentata con fanghi di depurazione e sorbenti in-bed. . . . .      | 23 |
| 3.11 | Composizione della miscela 3, derivante da simulazioni di gassificazione in acqua supercritica alimentata con digestato. . . . .  | 24 |
| 4.1  | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 1. . . . .  | 26 |
| 4.2  | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 2. . . . .  | 28 |
| 4.3  | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 3. . . . .  | 30 |
| 4.4  | Limiti di conversione scelti per l'idrogeno per le tre miscele. . . . .   | 32 |
| 4.5  | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 1). . . . . | 34 |
| 4.6  | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 2). . . . . | 34 |
| 4.7  | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 3). . . . . | 35 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.8  | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 1. . . . .  | 43 |
| 4.9  | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 2. . . . .  | 45 |
| 4.10 | Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 3. . . . .  | 47 |
| 4.11 | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 1). . . . .             | 50 |
| 4.12 | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 2). . . . .             | 51 |
| 4.13 | Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 3). . . . .             | 51 |
| 4.14 | Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di $y_{H_2}$ desiderato; miscela 1, reattori adiabatici interrefrigerati). . . . . | 58 |
| 4.15 | Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di $y_{H_2}$ desiderato; miscela 2, reattori adiabatici interrefrigerati). . . . . | 59 |
| 4.16 | Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di $y_{H_2}$ desiderato; miscela 1, reattori adiabatici interrefrigerati). . . . . | 59 |
| 4.17 | Reattori scelti nel caso isoterma per le miscele 1, 2 e 3.). . . . .  | 62 |
| 4.18 | Reattori scelti nel caso adiabatico per le miscele 1, 2 e 3.). . . . .  | 63 |

# Elenco delle figure

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Fornitura energetica mondiale (3) . . . . .   | 1  |
| 1.2 | Domanda globale di gas naturale fino al 2050 (3) . . . . .  | 2  |
| 1.3 | Fornitura globale di gas naturale per regione, 2020 (2) . . . . .   | 3  |
| 1.4 | Utilizzo finale di metano per settore, Europa, 2021 (2) . . . . .   | 4  |
| 1.5 | Aumento della fornitura globale di LNG nel periodo 2024-2028, [MTPA] (4) . . . . .  | 5  |
| 2.1 | (a&b) effetti di temperatura e pressione su conversione di CO <sub>2</sub> e selettività di CH <sub>4</sub> e frazioni molari dei prodotti della metanazione della CO <sub>2</sub> all'equilibrio (6). . . . .      | 8  |
| 2.2 | Effetti del rapporto H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> su conversione di CO <sub>2</sub> e selettività di CH <sub>4</sub> a diverse temperature e pressioni (8). . . . .  | 9  |
| 2.3 | Attività e selettività di alcuni metalli usati come catalizzatori in ordine decrescente (7). . . . .  | 10 |
| 2.4 | A e B: particelle di carbonili di nickel depositate sul catalizzatore (7)   | 11 |
| 4.1 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 1). . . . .  | 27 |
| 4.2 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 2). . . . .  | 29 |
| 4.3 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 3). . . . .  | 31 |
| 4.4 | a) miscela 1; b) miscela 2; c) miscela 3 Massa di catalizzatore necessaria per ottenere i valori limite di frazione molare di H <sub>2</sub> in funzione della temperatura in ingresso - reattore isoterma. . . . . | 33 |
| 4.5 | Conversione di H <sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore isoterma. . . . .                                | 36 |
| 4.6 | Resa di CH <sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore isoterma. . . . .                                      | 36 |
| 4.7 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore isoterma. . . . .  | 37 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.8  | Conversione di H <sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 290^{\circ}C$ ; $D = 0,2m$ ; reattore isoterma. . . . .                                   | 37 |
| 4.9  | Resa di CH <sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 290^{\circ}C$ ; $D = 0,2m$ ; reattore isoterma. . . . .   | 38 |
| 4.10 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 290^{\circ}C$ ; $D = 0,22m$ ; reattore isoterma. . . . .  | 38 |
| 4.11 | Conversione di H <sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 320^{\circ}C$ ; $D = 0,17m$ ; reattore isoterma. . . . .                                  | 39 |
| 4.12 | Resa di CH <sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 320^{\circ}C$ ; $D = 0,17m$ ; reattore isoterma. . . . .  | 40 |
| 4.13 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 320^{\circ}C$ ; $D = 0,17m$ ; reattore isoterma. . . . .  | 41 |
| 4.14 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 1). . . . .  | 44 |
| 4.15 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 2). . . . .  | 46 |
| 4.16 | Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 3). . . . .  | 48 |
| 4.17 | a) miscela 1; b) miscela 2; c) miscela 3 Massa di catalizzatore necessaria per ottenere i valori limite di frazione molare di H <sub>2</sub> in funzione della temperatura in ingresso - reattore adiabatico. . . . . | 49 |
| 4.18 | Conversione di H <sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                                | 52 |
| 4.19 | Resa di CH <sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                                      | 52 |
| 4.20 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .  | 53 |
| 4.21 | Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                                    | 53 |
| 4.22 | Conversione di H <sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico. . . . .                                | 54 |
| 4.23 | Resa di CH <sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale (z) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico. . . . .                                      | 54 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 4.24 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico. . . . .                         | 55 |
| 4.25 | Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico. . . . .               | 55 |
| 4.26 | Conversione di $H_2$ in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                    | 56 |
| 4.27 | Resa di $CH_4$ in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                          | 56 |
| 4.28 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .                         | 57 |
| 4.29 | Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3; $T_{in} = 300^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico. . . . .               | 57 |
| 4.30 | Conversione di $H_2$ in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati. . . . . | 60 |
| 4.31 | Resa di $CH_4$ in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati. . . . .       | 60 |
| 4.32 | Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati. . . . .      | 61 |
| 4.33 | Temperatura in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1; $T_{in} = 250^{\circ}C$ ; $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati. . . . .          | 61 |



# Capitolo 1

## Introduzione

### 1.1 Fabbisogni di fonti energetiche

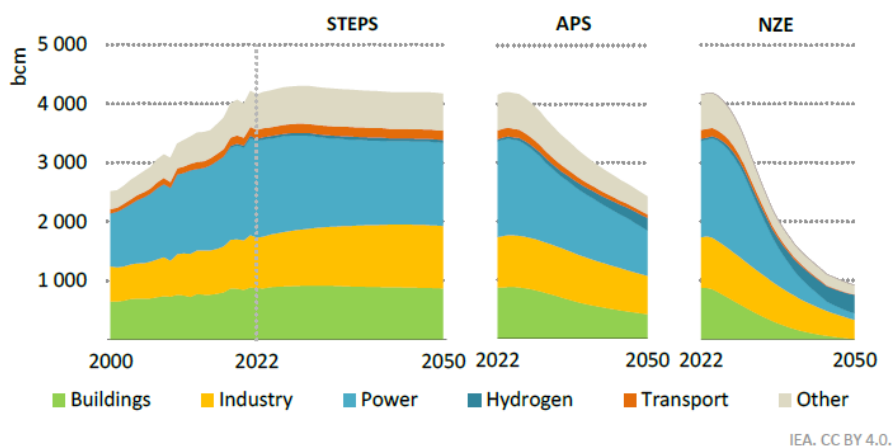
L'aumento della popolazione mondiale e l'espansione economica dei paesi in via di sviluppo determinano una crescente domanda di energia. Il panorama energetico che deve far fronte a questa tendenza è ancora dominato dalle fonti energetiche tradizionali, come i combustibili fossili, responsabili della maggior parte delle emissioni di gas serra. Tuttavia, la crescente consapevolezza dei cambiamenti climatici e delle problematiche ambientali sta spingendo verso una transizione energetica.

|                            | Stated Policies Scenario (EJ) |            |            |            |            |            |            | Shares (%) |            |            | CAAGR (%)<br>2022 to: |            |
|----------------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------------|------------|
|                            | 2010                          | 2021       | 2022       | 2030       | 2035       | 2040       | 2050       | 2022       | 2030       | 2050       | 2030                  | 2050       |
| <b>Total energy supply</b> | <b>541</b>                    | <b>624</b> | <b>632</b> | <b>668</b> | <b>678</b> | <b>692</b> | <b>725</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>0.7</b>            | <b>0.5</b> |
| <b>Renewables</b>          | <b>43</b>                     | <b>71</b>  | <b>75</b>  | <b>120</b> | <b>150</b> | <b>178</b> | <b>227</b> | <b>12</b>  | <b>18</b>  | <b>31</b>  | <b>6.0</b>            | <b>4.0</b> |
| Solar                      | 1                             | 5          | 7          | 23         | 35         | 49         | 70         | 1          | 3          | 10         | 17                    | 8.8        |
| Wind                       | 1                             | 7          | 8          | 19         | 27         | 33         | 42         | 1          | 3          | 6          | 12                    | 6.3        |
| Hydro                      | 12                            | 15         | 16         | 18         | 19         | 20         | 23         | 2          | 3          | 3          | 1.6                   | 1.3        |
| Modern solid bioenergy     | 23                            | 33         | 35         | 44         | 48         | 51         | 57         | 6          | 7          | 8          | 3.0                   | 1.7        |
| Modern liquid bioenergy    | 2                             | 4          | 4          | 6          | 7          | 8          | 9          | 1          | 1          | 1          | 4.4                   | 2.7        |
| Modern gaseous bioenergy   | 1                             | 1          | 1          | 2          | 3          | 5          | 8          | 0          | 0          | 1          | 7.7                   | 6.7        |
| Traditional use of biomass | 25                            | 24         | 24         | 19         | 18         | 18         | 16         | 4          | 3          | 2          | -3.0                  | -1.4       |
| Nuclear                    | 30                            | 31         | 29         | 37         | 40         | 43         | 48         | 5          | 6          | 7          | 2.9                   | 1.8        |
| Unabated natural gas       | 115                           | 146        | 144        | 148        | 145        | 143        | 142        | 23         | 22         | 20         | 0.3                   | -0.0       |
| Natural gas with CCUS      | 0                             | 1          | 1          | 1          | 2          | 2          | 3          | 0          | 0          | 0          | 10                    | 6.2        |
| Oil                        | 173                           | 182        | 187        | 195        | 191        | 187        | 186        | 30         | 29         | 26         | 0.5                   | -0.0       |
| Non-energy use             | 25                            | 31         | 32         | 38         | 40         | 41         | 41         | 5          | 6          | 6          | 2.3                   | 0.9        |
| Unabated coal              | 153                           | 167        | 170        | 147        | 130        | 119        | 101        | 27         | 22         | 14         | -1.8                  | -1.8       |
| Coal with CCUS             | -                             | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          | 1          | 0          | 0          | 0          | 23                    | 13         |

Figura 1.1: Fornitura energetica mondiale (3)

L'International Energy Agency ogni anno redige il World Energy Outlook, un'importante pubblicazione contenente proiezioni del mercato energetico, statistiche dettagliate, analisi e consulenze riguardo la sicurezza energetica, la protezione dell'ambiente e lo sviluppo economico. Nell'edizione pubblicata ad ottobre 2023 (3) viene dipinta la situazione attuale in cui le emissioni di gas serra sono ancora a livelli record e il loro accumulo accresce i rischi climatici. Nel 2022 il mix energetico è ancora fortemente dipendente dai combustibili di origine fossile; in Figura 1.1 si nota che dei 632 EJ di fornitura energetica globale, 501 EJ provengono da petrolio, gas naturale o carbone.

Nel World Energy Outlook 2023 sono stati analizzati tre scenari basati su politiche, impegni futuri ed emissioni fino al 2050. In ognuna di queste prospettive la domanda globale di gas naturale raggiungerà il suo picco entro il 2030 per poi diminuire, più o meno rapidamente, rimanendo comunque significativa 1.2. Per cui, anche nella prospettiva più ottimista, avremo ancora bisogno di gas naturale per lungo tempo.



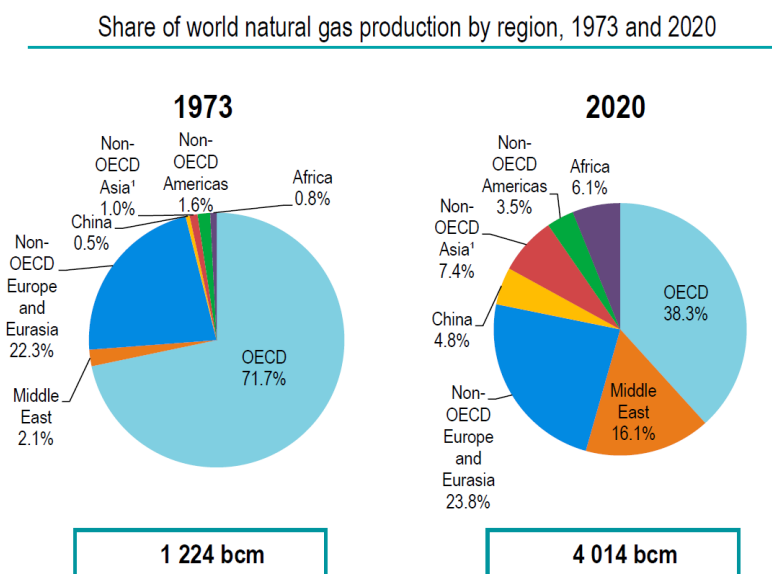
**Figura 1.2:** Domanda globale di gas naturale fino al 2050 (3)

Nel frattempo, le energie rinnovabili stanno diventando sempre più centrali nelle strategie globali per la sostenibilità e la riduzione dei gas serra. Pertanto potrebbe essere particolarmente interessante esplorare dei metodi alternativi di produzione di metano che non si basino sull'estrazione di combustibili fossili, come la valorizzazione di prodotti di scarto.



## 1.2 Metano

Secondo il report Key World Energy Statistics del 2021 (1), il gas naturale ricopre il 23,2 % dei 606 EJ di fornitura mondiale di energia. Di questa parte il 38,3 % viene prodotto in Paesi dell'OCSE (Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico) 1.3. Si tenga presente che questi dati non rappresentano con precisione la realtà attuale in quanto il report è stato redatto nel 2021.



**Figura 1.3:** Fornitura globale di gas naturale per regione, 2020 (2)

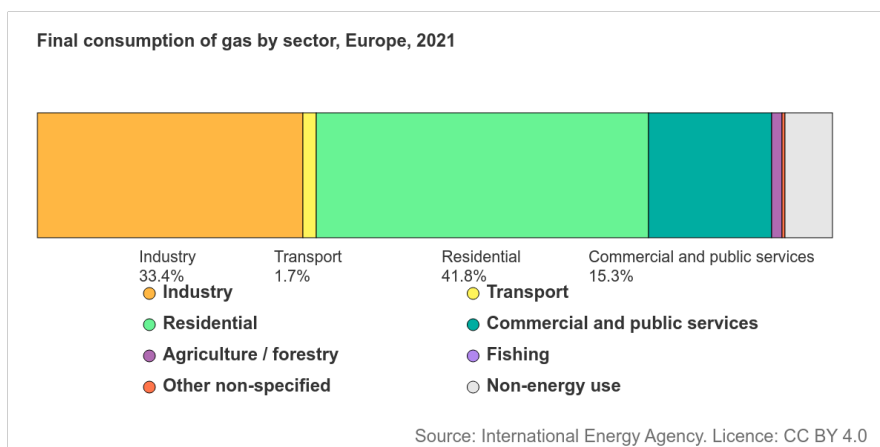
Il metano è un gas che svolge un ruolo importante in diverse applicazioni, sia industriali che domestiche, grazie alle sue proprietà energetiche. Trova il suo impiego principale nelle centrali termoelettriche come combustibile per la generazione di energia elettrica rappresentando il compromesso migliore tra costo, efficienza di combustione e qualità delle emissioni della sua combustione. È anche largamente impiegato per il riscaldamento residenziale e commerciale garantendo una fonte di calore efficiente e relativamente pulita.

Nel settore industriale è una materia prima fondamentale per la produzione di ammoniacale, necessario nel processo Haber-Bosch, ma è anche molto utilizzato nella

produzione di idrogeno e metanolo. Queste sostanze sono cruciali nella produzione di fertilizzanti, prodotti chimici e combustibili sintetici. Il metano viene anche utilizzato come combustibile per veicoli a gas naturale compresso, rappresentando un'alternativa più ecologica rispetto ad altri combustibili fossili.

Il metano gioca quindi ancora un ruolo essenziale nel mix energetico globale ed è un elemento chiave della transizione verso fonti più sostenibili.

Come illustrato in Figura 1.4, in Europa il consumo più elevato di gas si registra nel settore residenziale, con il 41,8 %, principalmente attribuibile al riscaldamento invernale. Anche il settore industriale mostra un significativo assorbimento, rappresentando il 33,4 % del consumo totale.

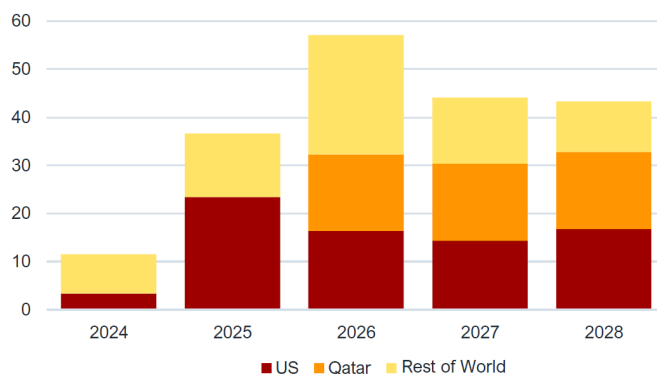


**Figura 1.4:** Utilizzo finale di metano per settore, Europa, 2021 (2)

È doveroso affrontare anche il ruolo del gas naturale liquefatto (GNL) nel panorama energetico. Il GNL, oltre a racchiudere in sé l'importanza del metano come risorsa energetica, amplia le possibilità di utilizzo e distribuzione di questa risorsa, superando le limitazioni geografiche imposte dai gasdotti. La liquefazione del gas naturale permette il trasporto efficiente su lunghe distanze, facilitando l'accesso a mercati altrimenti irraggiungibili. Tuttavia, la produzione di GNL comporta un consumo energetico significativo, superiore a quello del gas trasportato tramite gasdotti, e un considerevole impatto ambientale legato sia alla produzione che al trasporto del gas.

Negli ultimi anni la produzione mondiale di GNL ha registrato un significativo aumento. Si prevede che questo trend continuerà nel periodo 2024-2028 (Fig

1.5). Secondo l'IEEFA (Institute for Energy Economics and Financial Analysis) la produzione globale di GNL aumenterà di circa 193 MTPA tra il 2024 e il 2028 arrivando a 666,5 MTPA (4).



Source: IEEFA estimates, based on data from the International Gas Union, the International Group of Liquefied Natural Gas Importers, Independent Commodity Intelligence Services, Kpler, Global Energy Monitor, company announcements and financial filings, and news reports.

**Figura 1.5:** Aumento della fornitura globale di LNG nel periodo 2024-2028, [MTPA] (4)

### 1.3 Motivazioni del lavoro

La produzione di metano attraverso conversioni termochimiche di biomasse e rifiuti organici rappresenta una strategia per sviluppare fonti di energia sostenibili e ridurre l'impatto ambientale delle emissioni di gas serra. Il metano, in questo contesto, diventa un vettore energetico rinnovabile e pulito che può essere utilizzato in modo versatile per la generazione di energia elettrica (magari a supporto di fonti rinnovabili intermittenti), il riscaldamento e come carburante per i trasporti.

Utilizzare biomasse e rifiuti organici per produrre biometano promuove un'economia circolare, trasformando materiali che contribuirebbero alle emissioni di metano non controllate in discariche in una risorsa energetica preziosa. Questo approccio non solo riduce le emissioni nette di gas serra, ma contribuisce anche alla gestione sostenibile dei rifiuti, migliorando la qualità dell'aria e riducendo l'inquinamento ambientale. In questo modo esiste anche la possibilità di sfruttare fonti di rifiuti locali, diminuendo la dipendenza dall'importazione di combustibili fossili e offrendo una possibilità di diversificazione del mix energetico.

In questo contesto si colloca il progetto di ricerca industriale "*Wet Waste to Green Fuel - Gassificazione rifiuti organici umidi con acqua supercritica per produzione di biometano - GNL*". L'obiettivo del progetto è quello di sviluppare un processo per la valorizzazione di matrici organiche come biomasse e rifiuti organici in biometano liquido, con lo scopo di incentivarne l'uso nel settore dei trasporti, nelle industrie e nelle reti isolate.

Il lavoro di questa tesi si focalizza su una specifica sezione del progetto, esaminando le miscele di gas risultanti dai processi di pirolisi e gassificazione. Questi gas contengono metano, idrogeno, ossidi di carbonio e azoto. L'obiettivo è studiare le reazioni dell'idrogeno con gli ossidi di carbonio per formare altro metano e valutare la fattibilità della conversione.

## Capitolo 2

# Overview tecnologica dei processi di metanazione

### 2.1 Termodinamica e cinetica

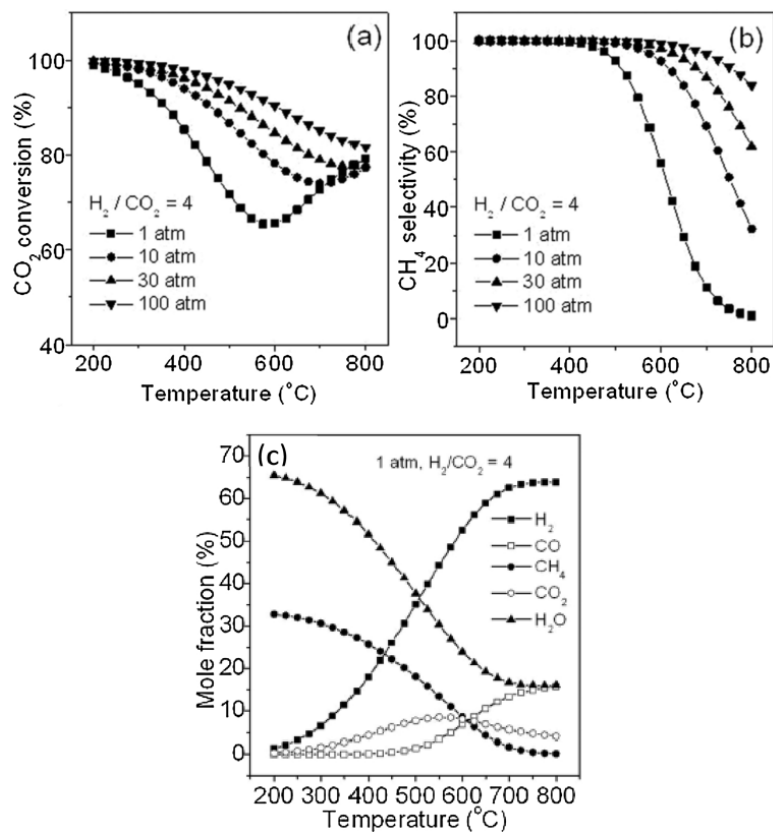


La reazione di metanazione dell'anidride carbonica (2.1) viene anche chiamata reazione di Sabatier, dal suo scopritore Paul Sabatier. È una reazione esotermica che permette di ottenere metano e acqua facendo reagire anidride carbonica e idrogeno. Come spesso può accadere, quando più composti sono presenti contemporaneamente nello stesso ambiente di reazione non è detto che si verifichi la reazione di interesse. Possono verificarsi molte altre reazioni, motivo per il quale è necessario creare le condizioni ottimali per favorire la conversione della  $\text{CO}_2$  e contemporaneamente la resa di  $\text{CH}_4$ , limitando la produzione di sottoprodotti generati dalle reazioni collaterali.

Gao et al. (6) hanno simulato nel loro studio una minimizzazione dell'energia libera di Gibbs scoprendo che intorno ai  $200^\circ\text{C}$  i prodotti principali sono  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Si può notare che i punti di lavoro sotto i  $300^\circ\text{C}$  sono interessanti commercialmente parlando perché permettono ottime conversioni di  $\text{CO}_2$  a prescindere dalla pressione (fig 2.1).

In generale, altri fattori che aumentano la produzione di metano sono un elevato

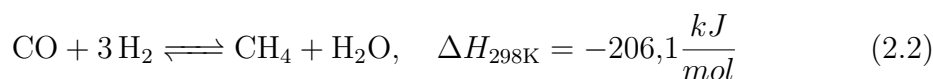
rapporto  $H_2/CO_2$  e una maggiore pressione, mentre aumentando la temperatura si creano sempre più sottoprodotti e la resa di metano diminuisce.

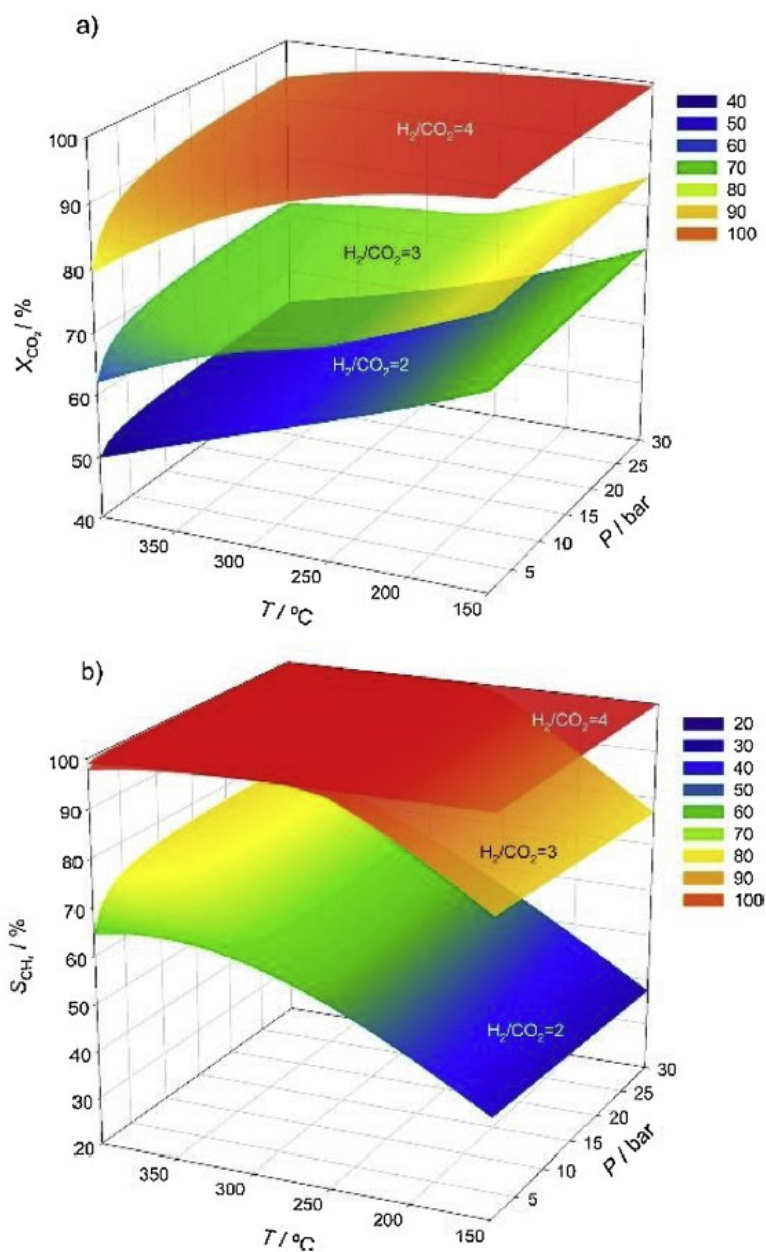
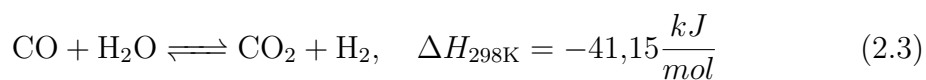


**Figura 2.1:** (a&b) effetti di temperatura e pressione su conversione di CO<sub>2</sub> e selettività di CH<sub>4</sub> e frazioni molari dei prodotti della metanazione della CO<sub>2</sub> all'equilibrio (6).

Oltre a quella di Sabatier è utile considerare anche altre due reazioni, la metanazione del monossido di carbonio (2.2) e il Water Gas Shift (2.3).

Miguel et al. (8) nei loro studi hanno notato che il rapporto  $H_2/CO_2$  influenza la selettività del metano, in particolare quando il rapporto cresce aumenta anche la selettività al CH<sub>4</sub> fino a raggiungere il 100 % quando il rapporto vale 4. Hanno inoltre osservato che per temperature inferiori a 250°C e rapporto  $H_2/CO_2$  minore di 3 viene prodotto carbonio (7).





**Figura 2.2:** Effetti del rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  su conversione di  $\text{CO}_2$  e selettività di  $\text{CH}_4$  a diverse temperature e pressioni (8).

## 2.2 Catalizzatori

*Nota: questa sezione si basa principalmente sui lavori di Lee et al. (7) e di Frontera et al. (5).*

Due importanti parametri che determinano le capacità di un catalizzatore sono l'attività e la selettività. L'attività si riferisce alla capacità del catalizzatore di aumentare la velocità di una reazione. La selettività, invece, è la capacità di indirizzare una reazione verso la formazione di un prodotto specifico, minimizzando la produzione di composti indesiderati. Nella metanazione, i catalizzatori sono solitamente costituiti da particelle attive di metalli disperse su un supporto di ossido metallico. In figura 2.3 è rappresentato un trend generalizzato per attività e selettività, può accadere che l'interazione di metallo e supporto modifichi queste proprietà.

**Activity:** Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir  
**Selectivity:** Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

**Figura 2.3:** Attività e selettività di alcuni metalli usati come catalizzatori in ordine decrescente (7).

I catalizzatori per la metanazione della CO<sub>2</sub> spesso non sono formati solo dal metallo attivo ma anche da altri materiali. A seconda della struttura del catalizzatore prendono il nome di catalizzatori strutturati o supportati. I catalizzatori supportati sono costituiti da particelle attive di metallo o di un altro materiale catalitico disperse su un supporto che spesso è un ossido metallico. Quelli strutturati, invece, sono progettati con una struttura geometrica specifica.

I catalizzatori utilizzati nella metanazione possono essere classificati in base al metallo impiegato (Ni, Rh, Ru, Pd, Co, Fe).

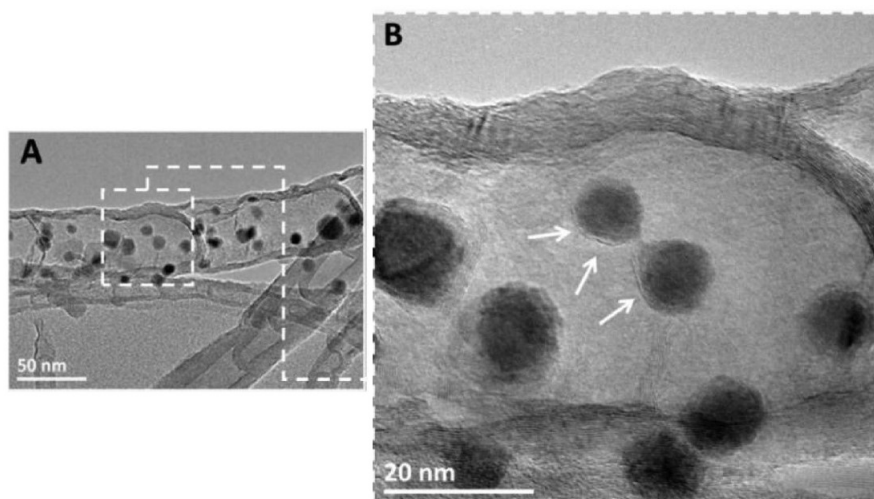
Oltre ai catalizzatori in sé, i materiali di supporto giocano un ruolo cruciale nel miglioramento delle prestazioni, migliorandone l'attività attraverso la dispersione del metallo, le interazioni metallo-supporto, il trasferimento elettronico e l'introduzione di siti di difetto. Questi miglioramenti avvengono disperdendo il metallo sul supporto e stabilizzando i piccoli cristalli metallici formati. Le interazioni elettroniche tra supporti e metallo attivo arricchiscono il metallo di elettroni, favorendo



le reazioni superficiali. Nella metanazione del  $\text{CO}_2$ , questi elettroni si legano al CO dissociato, promuovendo la formazione di metano. Sono stati utilizzati vari materiali di supporto, inclusi ossidi metallici convenzionali, ossidi compositi, ossidi strutturati, carbonio e zeoliti. La presente recensione si concentra sui materiali di supporto più comuni e sulle strategie per migliorare i catalizzatori di metanazione del  $\text{CO}_2$  a bassa temperatura.

### 2.2.1 Nichel

Il nichel è il materiale più comunemente impiegato per la metanazione della  $\text{CO}_2$  grazie al suo costo relativamente basso e alla buona attività catalitica. Presenta alcune difficoltà quando lavora a basse temperature a causa dell'elevata energia di attivazione richiesta e a causa della formazione di carbonili di nichel (2.4) che disattivano il catalizzatore.



**Figura 2.4:** A e B: particelle di carbonili di nickel depositate sul catalizzatore (7)

I catalizzatori di Nichel hanno elevata attività e selettività per il metano, rendendoli adatti alla metanazione ma richiedono miglioramenti per superare la disattivazione a basse temperature.

I catalizzatori di Nichel sono stati studiati in combinazione con diversi tipi di supporti, in seguito ne sono riportate alcune considerazioni.

**Allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )** I catalizzatori a base di nichel supportati su allumina sono tra i più studiati per la metanazione della  $\text{CO}_2$ , grazie alla loro alta efficienza nella produzione di metano e al loro basso costo. Tuttavia, questi catalizzatori soffrono di problemi di deposizione di carbonio e scarsa stabilità a causa delle alte temperature di reazione. Numerosi studi hanno cercato di sviluppare catalizzatori che mantengano alta attività e resistenza ai depositi carboniosi. L'aggiunta di promotori come la ceria ( $\text{CeO}_2$ ) migliora la stabilità termica e la dispersione del metallo, aumentando la conversione della  $\text{CO}_2$  e la selettività verso il metano.

**Silice ( $\text{SiO}_2$ )** I catalizzatori a base di nichel supportati su silice offrono buone prestazioni catalitiche, influenzate dalla dispersione del nichel e dalle interazioni con il supporto. La silice mesostrutturata (MSN) è particolarmente efficace grazie alla sua ampia superficie e alla presenza di siti basici che facilitano la reazione di metanazione. Ricerche recenti hanno dimostrato che la concentrazione dei siti basici e la dispersione del nichel sono fondamentali per ottimizzare l'attività catalitica.

**Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) e Ceria ( $\text{CeO}_2$ )** Zirconia e Ceria sono supporti popolari per catalizzatori a base di nichel a causa delle loro caratteristiche acido-basiche e capacità di adsorbimento della  $\text{CO}_2$ . La zirconia stabilizzata con samario (Sm) e itterbio (Yb) aumenta l'attività catalitica e la stabilità termica. La ceria, in particolare, promuove la dispersione del nichel e migliora la conversione della  $\text{CO}_2$  grazie alla sua capacità di creare vacanze di ossigeno.

## 2.2.2 Rodio

Il rodio è ampiamente studiato per la metanazione della  $\text{CO}_2$ . Le fasi chiave della reazione includono l'assorbimento della  $\text{CO}_2$  sulla superficie del catalizzatore, la sua scissione in CO e O, e la successiva reazione di queste specie con l'idrogeno. L'attività del catalizzatore dipende dalle dimensioni delle particelle di rodio, con particelle più grandi che mostrano maggiore attività a basse temperature (130-150°C). L'aggiunta di bario e potassio all'allumina modifica significativamente il comportamento del catalizzatore, influenzando la produzione di metano e CO a diverse temperature. L'ossigeno in piccole quantità migliora le prestazioni del

Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mentre quantità elevate causano un effetto negativo per via dell'ossidazione del catalizzatore.

### 2.2.3 Rutenio

Il rutenio è uno dei catalizzatori più efficienti per la metanazione della anidride carbonica. La sua attività e selettività verso il metano dipendono dalla dispersione del metallo, dal tipo di supporto e dalla presenza di modificatori. I catalizzatori di rutenio sono stati supportati su vari ossidi come Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, carbone e Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. Il rendimento migliore si osserva a 673 K con un'alta conversione della CO<sub>2</sub> e una resa limitata di CO. L'interazione tra rutenio e supporti come TiO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> migliora ulteriormente l'attività catalitica facilitando la dissociazione della CO<sub>2</sub>.

Il rutenio, così come il rodio, sono metalli costosi, motivo per il quale trovano poco impiego a livello commerciale.

### 2.2.4 Promotori

Le prestazioni dei catalizzatori possono variare significativamente quando gli vengono aggiunti dei promotori, questi possono essere elettronici o strutturali. I promotori elettronici modificano la mobilità elettronica nel catalizzatore, influenzando la reattività degli atomi di metallo mentre quelli strutturali migliorano la stabilità termica del catalizzatore, modificando componenti chimici, la struttura cristallina, la struttura dei pori, lo stato di dispersione o la resistenza meccanica.

Nel lavoro di Lee et al. (7) sono stati riportati gli effetti dovuti all'aggiunta di promotori diversi.

Aggiungendo il 3% di ZrO<sub>2</sub> a un catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si registra un miglioramento di attività e stabilità del catalizzatore: la resa di metano è diventata 6 volte il suo valore senza il promotore. Questo perché alla dispersione diffusa di ZrO<sub>2</sub> che inibisce l'incorporazione delle specie di nichel nel reticolo di allumina. Quest'ossido è in grado di comportarsi sia come promotore elettronico che strutturale.

L'aggiunta di CeO<sub>2</sub> ha mostrato miglioramenti nella metanazione della CO<sub>2</sub> quando aggiunto a catalizzatori Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, creando siti attivi all'interfaccia tra il metallo e la ceria parzialmente ridotta nella struttura CeAlO<sub>3</sub>. È stato anche

osservato che le prestazioni vengono ulteriormente migliorate a temperature di riduzione più elevate.

Sono stati eseguiti studi anche usando Stronzio (Sr) e Bario (Ba) come promotori e è stato registrato un aumento significativo dell'attività, con la resa di metano che passa dal 18% al 70-80% su catalizzatori Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Questi elementi promuovono la formazione di Co e specie H<sub>2</sub>CO sulla superficie del catalizzatore, creando siti di base di Lewis che adsorbono e attivano fortemente la CO<sub>2</sub>.

| Promoter                       | Catalysts   | Conditions  | Outcomes   | Promoting factor                     | Ref.  |
|--------------------------------|---|---|--|--------------------------------------|-------|
| ZrO <sub>2</sub>               | 12 %Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>3wt% ZrO <sub>2</sub>                          | T = 180–360 °C,<br>P = atmospheric<br>H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3.5   | X <sub>CO2</sub> = 69.8%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 360 °C   | 6.4 (at 300 °C)                      | [128] |
|                                | 2 wt%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>20wt%CeO <sub>2</sub>                         | T = 20–700 °C,<br>P = atmospheric,<br>H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 5     | X <sub>CO2</sub> = 76%;<br>S <sub>CH4</sub> = ca. 100% at 300 °C   | –                                    | [129] |
|                                | 15 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>2 wt% CeO <sub>2</sub>                        | T = up to 450 °C,<br>P = atmospheric<br>H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 85%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 350 °C   | 1.1 (at 350 °C)                      | [75]  |
| CeO <sub>2</sub>               | 2 wt%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>30wt%CeO <sub>2</sub>                         | T = 250–500 °C,<br>P = atmospheric,<br>H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 4    | X <sub>CO2</sub> = 90%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 350 °C   | 10.3 (at 300 °C)                     | [94]  |
|                                | 5%Ni/Na-USY (Si/Al = 3)<br>3% Ce  | T = 250–450 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 22%; S <sub>CH4</sub> = 84% at 350 °C   | 3.0 (at 300 °C)                      | [130] |
|                                | NiAl/CeO <sub>2</sub><br>5% Ce  | T = 150–450 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 91%; S <sub>CH4</sub> = 99% at 250 °C   | 1.2 (at 225 °C)                      | [131] |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 20 %Ni/Bentonite<br>3wt% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                  | T = 260–420 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 90%; S <sub>CH4</sub> = 98% at 380 °C   | 3.9 (at 320 °C)                      | [132] |
|                                | 15 % Ni/Mg-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>5 wt% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | T = 250 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4       | X <sub>CO2</sub> = 61%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 250 °C   | 1.2 (at 300 °C)                      | [88]  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.8 % Ni/Na-BETA<br>10wt% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | T = 200–500 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 65%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 350 °C   | 4.3(at 300 °C)                       | [89]  |
|                                | 30 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>5 wt% Fe                                      | T = 200–500 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 3.5 | X <sub>CO2</sub> = 70.6%;<br>S <sub>CH4</sub> = 98.9% at 350 °C  | 1.1(at 300 °C)                       | [90]  |
| Mn                             | 15 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>1.7 wt% Mn                                    | T = 250–500 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 66%;<br>S <sub>CH4</sub> = 99% at 300 °C  | 2.9 (at 300 °C)                      | [133] |
|                                | 0.5 %Ru/TiO <sub>2</sub><br>0.20 wt. % alkali metals (Li, Na, K, Cs)                    | T = 170–450 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 60%;<br>S <sub>CH4</sub> = 95% at 400 °C (0.2%Na/Ru/<br>TiO <sub>2</sub> )                  | 2.8 (at 300 °C)                      | [134] |
| Alkali metals                  | 33 %Ni/CeO <sub>2</sub> (or SiO <sub>2</sub> )<br>0.1–1 wt% Na                          | T = 100–350 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 60%;<br>S <sub>CH4</sub> = ca. 100% at 250 °C (0.1%Na/Ni/<br>SiO <sub>2</sub> )             | 2.0 (at 250 °C)                      | [135] |
|                                | 37 %Ni/Mg/Al mixed metal oxides (MMO)<br>Ni/Mg/Al molar ratio = 0.98/1.00/<br>21.00     | T = 100–350 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 97.9%;<br>S <sub>CH4</sub> = 97.5% at 250 °C  | 1.3 (at 250 °C)                      | [136] |
| Alkaline earth metals          | 5%Ni/USY zeolite<br>2.5 %Mg   | T = 250–450 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 40%;<br>S <sub>CH4</sub> = 75% at 400 °C  | 0.8 (at 350 °C) / 1.6 (at<br>400 °C) | [137] |
|                                | 20 %Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Alkaline (Mg, Ca, Sr, Ba)                      | T = 200–600 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 80%;<br>S <sub>CH4</sub> = ca. 100% at 300 °C (5%Ba/Ni/<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 5.4 (at 300 °C)                      | [138] |
| Lanthanide                     | 12 % Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>5 wt% lanthanide series (La, Ce, Pr, Eu & Gd) | T = 200–350 °C,<br>P = atmospheric, H <sub>2</sub> /<br>CO <sub>2</sub> = 4   | X <sub>CO2</sub> = 98.2%;<br>S <sub>CH4</sub> = 100% at 300 °C (5%Pr/Ni/<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )   | 1.2 (at 300 °C)                      | [139] |

**Tabella 2.1:** Esempi di promotori presenti in letteratura (7).

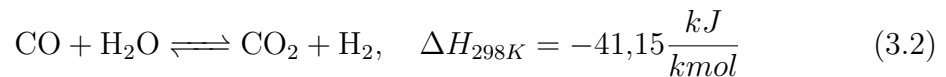
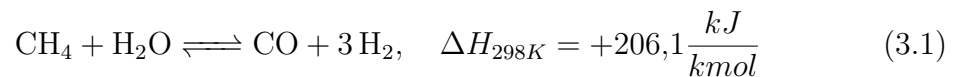
In tabella 2.1 sono riportati alcuni esempi di catalizzatori promossi e gli effetti dovuti alle relative promozioni.

## Capitolo 3

# Descrizione modello

Nel capitolo precedente è stata presentata una panoramica degli aspetti principali legati alla metanazione. Il passo successivo, fondamentale per approfondire l'analisi, consiste nella simulazione del processo di metanazione. Le simulazioni rivestono un ruolo cruciale nel predire le prestazioni del reattore in condizioni operative variabili, nel valutare l'efficacia dei catalizzatori e nel proporre ottimizzazioni del processo. A tal fine, è stato scelto un modello cinetico di riferimento che è stato successivamente implementato utilizzando il linguaggio di programmazione MATLAB.

Il modello di riferimento scelto è quello proposto da Xu e Froment nel loro lavoro *Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics* (10). Questo modello, oltre a considerare la reazione di metanazione del metano 3.3, include anche la metanazione del monossido di carbonio 3.1 e il water gas shift 3.2. Queste tre reazioni, infatti, svolgono un ruolo cruciale nella produzione del metano. Come catalizzatore è stato considerato nichel supportato da alluminato di magnesio: Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



### 3.1 Descrizione modello matematico

Il modello utilizzato si basa su un reattore cilindrico. La miscela reagente entra nel reattore da una delle basi e attraversa il cilindro lungo il suo asse, reagendo durante il percorso grazie alla presenza di un catalizzatore. La miscela reagita esce poi dalla base opposta del reattore.

Per simulare il comportamento del gas all'interno del reattore, il volume cilindrico è stato suddiviso in diverse celle lungo l'asse principale. Questa suddivisione consente di ottenere una risoluzione spaziale sufficiente a catturare le variazioni di concentrazione e temperatura lungo il reattore. Ogni cella è considerata come un cilindro con la stessa area di base del reattore ma con un'altezza molto ridotta. Nella simulazione, l'altezza delle celle è stata determinata in base a criteri di stabilità e accuratezza della simulazione. Il numero di celle è stato scelto bilanciando la necessità di una maggiore risoluzione spaziale con il tempo computazionale richiesto: un maggior numero di celle aumenta la risoluzione, ma comporta anche un incremento del tempo di calcolo.

Per ogni cella del reattore, è stato eseguito un bilancio di massa e di energia per modellare accuratamente il comportamento del gas e delle reazioni chimiche. Ogni cella è stata trattata come un volume di controllo indipendente, permettendo l'applicazione delle equazioni di bilancio locali. Questo approccio ha fornito una descrizione dettagliata delle variazioni di concentrazione e temperatura lungo l'asse del reattore.

Il bilancio di massa applicato alla singola cella è descritto nell'equazione 3.4. La variazione di portata molare di una specie tra ingresso e uscita della cella è dovuta alla velocità di produzione della stessa specie per la massa di catalizzatore all'interno della cella.

$$\dot{n}_{out,i} - \dot{n}_{in,i} = r_i \cdot m_{cat} \quad (3.4)$$

Per determinare le velocità di formazione delle singole specie ci si è basati sul modello di Xu e Froment (10). In questo modello sono determinate le velocità di reazione per ognuna delle tre reazioni (eqs. (3.5) to (3.7)). In particolare:

- Steam reforming con produzione di CO (reazione 3.1)

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \frac{(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1})}{DEN^2} \quad (3.5)$$

- Water gas shift (reazione 3.2)

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \frac{(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2})}{DEN^2} \quad (3.6)$$

- Steam reforming con produzione di CO<sub>2</sub> (reazione 3.3)

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \frac{(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3})}{DEN^2} \quad (3.7)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (3.8)$$

I termini fuori parentesi  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  sono stati calcolati attraverso l'equazione 3.9.

$$k_i = k_{i,T_r} \exp \left[ -\frac{E_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right], \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.9)$$

Le costanti di adsorbimento di metano, monossido di carbonio e idrogeno e la costante di adsorbimento dissociativo dell'acqua sono calcolate con l'equazione 3.10.

$$K_j = K_{j,T_r} \exp \left[ -\frac{\Delta H_j}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right], \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (3.10)$$

I termini preesponenziali  $k_{i,T_r}$  e  $K_{j,T_r}$ , le energie di attivazione  $E_i$  e le variazioni di entalpia dell'adsorbimento  $\Delta H_j$  sono presi dalla tabella 3.1. In questa tabella sono raccolti i valori ottenuti dalle stime attraverso una regressione simultanea dei dati sulle reazioni di steam reforming, water gas shift inversa e metanazione. Nella stessa tabella si risale anche ai valori delle temperature di riferimento  $T_r$ .

|           | $k_{1,648}^{**}$           | $k_{2,648}$      | $k_{3,648}$                | $K_{CO,648}$       | $K_{H_2,648}$      | $K_{CH_4,823}$     | $K_{H_2O,823}$    |
|-----------|----------------------------|------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| t (value) | 1,842 $10^{-4}$<br>(17,94) | 7,558<br>(23,53) | 2,193 $10^{-5}$<br>(10,69) | 40,91<br>(21,87)   | 0,02960<br>(2,501) | 0,1791<br>(8,535)  | 0,4152<br>(9,445) |
| UL*       | 2,05 $10^{-4}$             | 8,200            | 2,60 $10^{-5}$             | 44,65              | 0,0533             | 0,2211             | 0,0317            |
| LL*       | 1,64 $10^{-4}$             | 6,915            | 1,78 $10^{-5}$             | 37,17              | 0,0059             | 0,1371             | 0,0317            |
|           | $E_1$                      | $E_2$            | $E_3$                      | $\Delta H_{CO}$    | $\Delta H_{H_2}$   | $\Delta H_{CH_4}$  | $\Delta H_{H_2O}$ |
|           | [kJ/mol]                   |                  |                            |                    |                    |                    |                   |
| t (value) | 240,1<br>(108,0)           | 67,13<br>(27,21) | 243,9<br>(43,83)           | -70,65<br>(-23,47) | -82,90<br>(-5,473) | -38,28<br>(-4,403) | 88,68<br>(23,97)  |
| UL*       | 244,5                      | 72,06            | 255,0                      | -64,61             | -52,61             | -20,889            | 96,06             |
| LL*       | 235,7                      | 62,19            | 232,7                      | -76,66             | -113,2             | -55,66             | 81,26             |

\*UL = upper limit, LL = lower limit of approximate 95% confidence interval.

\*\*648 and 823 are the values of the reference temperatures.

**Tabella 3.1:** Stime dei parametri da regressione simultanea dei dati su steam reforming, water gas shift inversa e metanazione (10)

Nel calcolo della massa del catalizzatore si considera il grado di vuoto  $\epsilon$ , ovvero la porzione di volume nel reattore non occupata da catalizzatore.

$$m_{cat} = (1 - \epsilon) \cdot \rho_{cat} \cdot V_{cella} \quad (3.11)$$

$$V_{cella} = dz \cdot S \quad (3.12)$$

Per la totalità delle simulazioni i valori utilizzati per grado di vuoto e densità del catalizzatore sono stati rispettivamente 0.5 e  $1000 \frac{kg}{m^3}$ .

Le costanti di equilibrio  $K_i$  3.13 vengono calcolate in funzione della temperatura a cui si trova il gas nella cella.

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta \bar{G}_i}{R \cdot T}\right) \quad (3.13)$$

$G_i$  è la variazione di energia libera di Gibbs per la reazione  $i$ .

$$\Delta \bar{G}_i = \sum_{k=1}^{n_p} [a_k \cdot (\bar{h}_k - T \cdot \bar{s}_k)] - \sum_{k=1}^{n_r} [a_k \cdot (\bar{h}_k - T \cdot \bar{s}_k)] \quad (3.14)$$

dove  $a_k$  è il coefficiente stechiometrico delle specie  $k$ .



Le entalpie delle specie 3.15 è ottenuta sommando la componente di formazione e quella sensibile.

$$\bar{h}_k = \bar{h}_{form,k} + \bar{h}_{sens,k} \quad (3.15)$$

La componente sensibile dell'entalpia e l'entropia sono state calcolate utilizzando le equazioni di Shomate. Queste equazioni sono un tipo di rappresentazione matematica utilizzata per descrivere le proprietà termodinamiche delle sostanze in funzione della temperatura. Nel caso di questa tesi sono state utilizzate per calcolare l'entalpia standard 3.16 e l'entropia standard 3.17.

$$H^\circ - H_{298,15}^\circ = At + B\frac{t^2}{2} + C\frac{t^3}{3} + D\frac{t^4}{4} - E\frac{1}{t} + F - H \quad (3.16)$$

$$S^\circ = A\ln(t) + Bt + C\frac{t^2}{2} + D\frac{t^3}{3} - E\frac{1}{2t^2} + G \quad (3.17)$$

dove  $t = \frac{\text{temperaturainKelvin}}{1000}$ .

I coefficienti necessari per la rappresentazione sono stati presi dal *Chemistry WebBook* (9) messo a disposizione dal *National Institute of Standards and Technology* (tabelle 3.2 a 3.7), così come i valori delle entalpie di formazione 3.8.

| Range di temperatura [K] | 298 - 1300 | 1300 - 6000 |
|--------------------------|------------|-------------|
| A                        | -0.703029  | 85.81217    |
| B                        | 108.4773   | 11.26467    |
| C                        | -42.52157  | -2.114146   |
| D                        | 5.862788   | 0.13819     |
| E                        | 0.678565   | -26.42221   |
| F                        | -76.84376  | -153.5327   |
| G                        | 158.7163   | 224.4143    |
| H                        | -74.8731   | -74.8731    |

**Tabella 3.2:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per il metano (9).

| Range di temperatura [K] | 298 - 1000 | 1000 - 2500 | 2500 - 6000 |
|--------------------------|------------|-------------|-------------|
| A                        | 33.066178  | 18.563083   | 43.41356    |
| B                        | -11.363417 | 12.257357   | -4.293079   |
| C                        | 11.432816  | -2.859786   | 1.272428    |
| D                        | -2.772874  | 0.268238    | -0.096876   |
| E                        | -0.158558  | 1.97799     | -20.533862  |
| F                        | -9.980797  | -1.147438   | -38.515158  |
| G                        | 172.70797  | 156.28813   | 162.08135   |
| H                        | 0          | 0           | 0           |

**Tabella 3.3:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'idrogeno (9).

| Range di temperatura [K] | 298 - 1200 | 1200 - 6000 |
|--------------------------|------------|-------------|
| A                        | 24.99735   | 58.16639    |
| B                        | 55.18696   | 2.720074    |
| C                        | -33.69137  | -0.492289   |
| D                        | 7.948387   | 0.038844    |
| E                        | -0.136638  | -6.447293   |
| F                        | -403.6075  | -425.9186   |
| G                        | 228.2431   | 263.6125    |
| H                        | -393.5224  | -393.5224   |

**Tabella 3.4:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'anidride carbonica (9).

| Range di temperatura [K] | 298 - 1300 | 1300 - 6000 |
|--------------------------|------------|-------------|
| A                        | 25.56759   | 35.1507     |
| B                        | 6.09613    | 1.300095    |
| C                        | 4.054656   | -0.205921   |
| D                        | -2.671301  | 0.01355     |
| E                        | 0.131021   | -3.28278    |
| F                        | -118.0089  | -127.8375   |
| G                        | 227.3665   | 231.712     |
| H                        | -110.5271  | -110.5271   |

**Tabella 3.5:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per il monossido di carbonio (9).

| Range di temperatura [K] | 500 - 1700 | 1700 - 6000 |
|--------------------------|------------|-------------|
| A                        | 30.092     | 41.96426    |
| B                        | 6.832514   | 8.622053    |
| C                        | 6.793435   | -1.49978    |
| D                        | -2.53448   | 0.098119    |
| E                        | 0.082139   | -11.15764   |
| F                        | -250.881   | -272.1797   |
| G                        | 223.3967   | 219.7809    |
| H                        | -241.8264  | -241.8264   |

**Tabella 3.6:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'acqua (9).

| Range di temperatura [K] | 100 - 500 | 500 - 2000 | 2000 - 6000 |
|--------------------------|-----------|------------|-------------|
| A                        | 28.98641  | 19.50583   | 35.51872    |
| B                        | 1.853978  | 19.88705   | 1.128728    |
| C                        | -9.647459 | -8.598535  | -0.196103   |
| D                        | 16.63537  | 1.369784   | 0.014662    |
| E                        | 0.000117  | 0.527601   | -4.55376    |
| F                        | -8.671914 | -4.935202  | -18.97091   |
| G                        | 226.4168  | 212.39     | 224.981     |
| H                        | 0         | 0          | 0           |

**Tabella 3.7:** Coefficienti delle equazioni di Shomate per l'azoto (9).

| Specie           | $H^{\circ}_{298,15}$ [kJ/mol] |
|------------------|-------------------------------|
| CH <sub>4</sub>  | -74,87                        |
| H <sub>2</sub>   | 0                             |
| CO <sub>2</sub>  | -393,52                       |
| CO               | -110,53                       |
| H <sub>2</sub> O | -241,83                       |
| N <sub>2</sub>   | 0                             |

**Tabella 3.8:** Entalpie di formazione standard (9).

Le velocità di formazione delle specie sono state calcolate combinando opportunamente le velocità di reazione con i coefficienti stechiometrici (equazioni da 3.18 a 3.22).

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.18)$$

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_3 \quad (3.19)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (3.20)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (3.21)$$

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2r_3 \quad (3.22)$$

### 3.1.1 Bilancio di energia

Le simulazioni sono state eseguite considerando due tipologie di reattori: isotermini e adiabatici. Per i reattori adiabatici, è stato necessario risolvere anche il bilancio energetico 3.23, imponendo che gli scambi di calore della miscela con l'esterno fossero nulli. In questo modo, le variazioni di temperatura della miscela sono dovute esclusivamente alle variazioni di entalpia delle reazioni.

$$\sum_{k=1}^{n_p} (\dot{n}_{out,i} \cdot \bar{h}_{out,i}) - \sum_{k=1}^{n_r} (\dot{n}_{in,i} \cdot \bar{h}_{in,i}) = 0 \quad (3.23)$$

## 3.2 Miscele reagenti

Nelle simulazioni sono state considerate tre miscele derivanti da processi diversi di conversione termochimica. Le miscele 1 e 2 (3.9 e 3.10) sono state derivate da prove di pirolisi a  $600^\circ C$  alimentate con fanghi di depurazione; l'alimentazione della seconda miscela è composta anche da sorbenti in-bed.

| Elemento                      | Come misurato<br>(% mol.) | N <sub>2</sub> free, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> as CH <sub>4</sub><br>(% mol.) |
|-------------------------------|---------------------------|---|
| CO                            | 7,58                      | 15,57   |
| CH <sub>4</sub>               | 6,43                      | 21,93   |
| H <sub>2</sub>                | 15,89                     | 32,63   |
| CO <sub>2</sub>               | 14,54                     | 29,86   |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 4,25                      | -   |
| N <sub>2</sub>                | 51,31                     | -   |

**Tabella 3.9:** Composizione della miscela 1, derivante da prove di pirolisi alimentata con fanghi di depurazione.

| Elemento                      | Come misurato<br>(% mol.) | N <sub>2</sub> free, C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> as CH <sub>4</sub><br>(% mol.) |
|-------------------------------|---------------------------|---|
| CO                            | 7,24                      | 13,04   |
| CH <sub>4</sub>               | 11,53                     | 51,60   |
| H <sub>2</sub>                | 19,40                     | 34,95   |
| CO <sub>2</sub>               | 0,22                      | 0,40  |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> | 17,11                     | -   |
| N <sub>2</sub>                | 44,50                     | -   |

**Tabella 3.10:** Composizione della miscela 2, derivante da prove di pirolisi alimentata con fanghi di depurazione e sorbenti in-bed.

La miscela 3 (3.11) invece è stata derivata da simulazioni di gassificazione in acqua supercritica alimentata con digestato contenente il 10 – 15% di materiale organico.

| Elemento                             | Syngas composition<br>(% mol.) |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| CO                                   | 0,23                           |
| CH <sub>4</sub>                      | 43,85                          |
| H <sub>2</sub>                       | 12,83                          |
| CO <sub>2</sub>                      | 37,21                          |
| C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> (TARS) | 0,88                           |
| N <sub>2</sub>                       | 5,10                           |
| H <sub>2</sub> S                     | 0,76                           |

**Tabella 3.11:** Composizione della miscela 3, derivante da simulazioni di gassificazione in acqua supercritica alimentata con digestato.

Le simulazioni per tutte le miscele sono state eseguite, come precedentemente indicato, considerando sia reattori isotermi che adiabatici. Per cercare di avere un quadro delle prestazioni a diverse temperature le simulazioni del modello cinetico sono state eseguite a 150, 200, 250, 300, 320, 350, 360°C.

Per quanto riguarda le specie presenti nelle miscele che però non prendono parte alle reazioni considerate nel modello di Xu e Froment:

- l'azoto è presente in tutte le simulazioni e, essendo un elemento inerte, non partecipa alle reazioni
- gli idrocarburi più pesanti del metano, per semplicità, sono stati trattati come se fossero fossero metano
- l'acido solfidrico presente nella miscela 3 è stato considerato rimosso, poichè risulta pericoloso per il catalizzatore

# Capitolo 4

## Risultati

In questo capitolo vengono presentati i risultati delle simulazioni effettuate sul modello di reattore per la metanazione, sviluppato utilizzando MATLAB. Come detto nel capitolo precedente, sono state condotte diverse simulazioni considerando due tipi di reattore: adiabatici e isotermi. Per ciascuno di questi reattori, sono state studiate tre diverse miscele e sono state variate le temperature in ingresso.

In questo capitolo viene inoltre presentato lo studio termodinamico condotto preliminarmente all'analisi cinetica, che ha permesso di determinare i limiti teorici di conversione e le frazioni molari delle diverse miscele.

L'analisi termodinamica è stata effettuata mediante la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

Le simulazioni hanno permesso di analizzare l'andamento delle reazioni nelle diverse condizioni operative. In particolare, sono state osservate le variazioni di temperatura della miscela e la conversione dei reagenti, confrontando le performance dei reattori adiabatici e isotermi. I risultati ottenuti offrono una panoramica delle dinamiche di reazione e delle efficienze dei diversi setup sperimentali, fornendo indicazioni utili per l'ottimizzazione del processo.

Nelle sezioni successive sono riportati i risultati delle analisi termodinamiche e cinetiche nel dettaglio

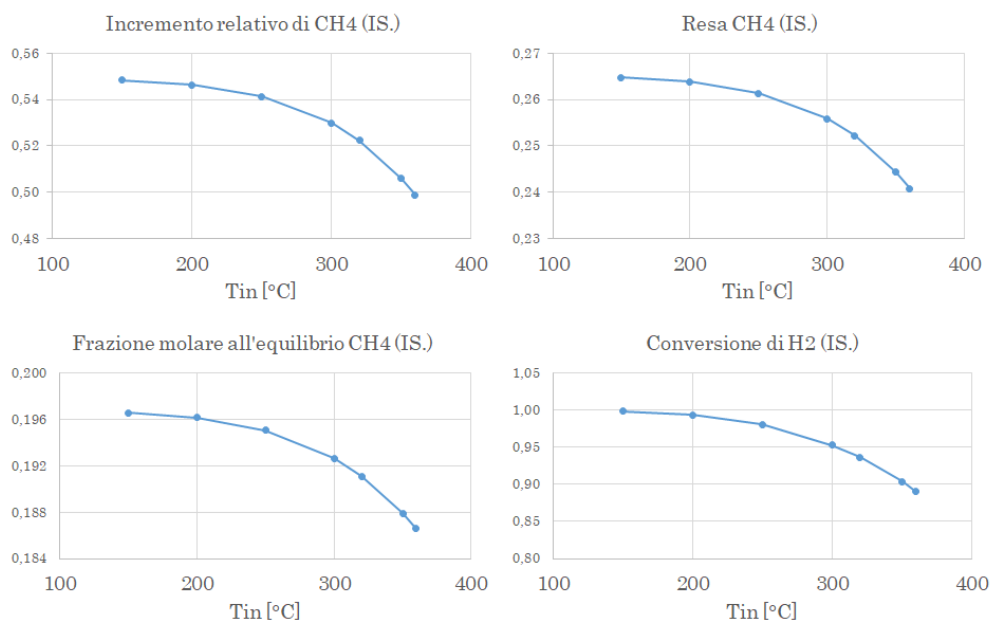
## 4.1 Reattori isotermi

### 4.1.1 Analisi termodinamica

| T <sub>m</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |                 |                |                 |                |                  | CONVERSIONI LIMITE |                 |                |                 |                 | RESA   | INCREMENTO CH <sub>4</sub> |                     |  |
|---------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|------------------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------|----------------------------|---------------------|--|
|                     | CO                             | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO                 | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | netto  | perc.                      | no H <sub>2</sub> O |  |
| 150                 | 0,0000017                      | 0,1874          | 0,000340       | 0,1842          | 0,5812         | 0,0469           | 1,0000             | -0,5487         | 0,9981         | -0,1183         | 0,2647          | 5,5479 | 0,5482                     | 0,1966              |  |
| 155                 | 0,0000022                      | 0,1873          | 0,000392       | 0,1842          | 0,5812         | 0,0469           | 1,0000             | -0,5486         | 0,9978         | -0,1184         | 0,2646          | 5,5468 | 0,5481                     | 0,1966              |  |
| 160                 | 0,0000029                      | 0,1873          | 0,000450       | 0,1842          | 0,5812         | 0,0468           | 1,0000             | -0,5485         | 0,9975         | -0,1184         | 0,2646          | 5,5455 | 0,5480                     | 0,1965              |  |
| 165                 | 0,0000038                      | 0,1873          | 0,000516       | 0,1842          | 0,5812         | 0,0468           | 1,0000             | -0,5483         | 0,9971         | -0,1185         | 0,2645          | 5,5442 | 0,5479                     | 0,1965              |  |
| 170                 | 0,0000049                      | 0,1873          | 0,000589       | 0,1842          | 0,5811         | 0,0468           | 0,9999             | -0,5482         | 0,9967         | -0,1187         | 0,2644          | 5,5426 | 0,5477                     | 0,1965              |  |
| 175                 | 0,0000063                      | 0,1872          | 0,000671       | 0,1842          | 0,5811         | 0,0467           | 0,9999             | -0,5480         | 0,9963         | -0,1188         | 0,2644          | 5,5409 | 0,5475                     | 0,1964              |  |
| 180                 | 0,0000081                      | 0,1872          | 0,000762       | 0,1842          | 0,5811         | 0,0467           | 0,9999             | -0,5478         | 0,9958         | -0,1189         | 0,2643          | 5,5389 | 0,5473                     | 0,1964              |  |
| 185                 | 0,0000103                      | 0,1872          | 0,000863       | 0,1843          | 0,5811         | 0,0466           | 0,9999             | -0,5476         | 0,9952         | -0,1190         | 0,2642          | 5,5368 | 0,5471                     | 0,1963              |  |
| 190                 | 0,0000130                      | 0,1871          | 0,000975       | 0,1843          | 0,5810         | 0,0466           | 0,9998             | -0,5473         | 0,9946         | -0,1192         | 0,2641          | 5,5344 | 0,5469                     | 0,1963              |  |
| 195                 | 0,0000165                      | 0,1871          | 0,001098       | 0,1843          | 0,5810         | 0,0465           | 0,9998             | -0,5471         | 0,9939         | -0,1194         | 0,2639          | 5,5317 | 0,5466                     | 0,1962              |  |
| 200                 | 0,0000207                      | 0,1870          | 0,001234       | 0,1843          | 0,5810         | 0,0464           | 0,9998             | -0,5468         | 0,9931         | -0,1196         | 0,2638          | 5,5288 | 0,5463                     | 0,1962              |  |
| 205                 | 0,0000258                      | 0,1870          | 0,001384       | 0,1843          | 0,5809         | 0,0464           | 0,9997             | -0,5465         | 0,9923         | -0,1198         | 0,2636          | 5,5255 | 0,5460                     | 0,1961              |  |
| 210                 | 0,0000321                      | 0,1869          | 0,001548       | 0,1844          | 0,5809         | 0,0463           | 0,9996             | -0,5461         | 0,9914         | -0,1200         | 0,2635          | 5,5220 | 0,5457                     | 0,1960              |  |
| 215                 | 0,0000398                      | 0,1869          | 0,001728       | 0,1844          | 0,5808         | 0,0462           | 0,9995             | -0,5457         | 0,9904         | -0,1202         | 0,2633          | 5,5180 | 0,5453                     | 0,1959              |  |
| 220                 | 0,0000490                      | 0,1868          | 0,001925       | 0,1844          | 0,5807         | 0,0461           | 0,9994             | -0,5453         | 0,9893         | -0,1205         | 0,2631          | 5,5137 | 0,5449                     | 0,1958              |  |
| 225                 | 0,0000602                      | 0,1867          | 0,002139       | 0,1844          | 0,5807         | 0,0460           | 0,9993             | -0,5448         | 0,9881         | -0,1208         | 0,2628          | 5,5090 | 0,5444                     | 0,1957              |  |
| 230                 | 0,0000737                      | 0,1866          | 0,002372       | 0,1844          | 0,5806         | 0,0459           | 0,9991             | -0,5443         | 0,9868         | -0,1210         | 0,2626          | 5,5038 | 0,5439                     | 0,1956              |  |
| 235                 | 0,0000898                      | 0,1865          | 0,002625       | 0,1845          | 0,5805         | 0,0457           | 0,9990             | -0,5438         | 0,9854         | -0,1214         | 0,2623          | 5,4982 | 0,5433                     | 0,1955              |  |
| 240                 | 0,0001090                      | 0,1864          | 0,002900       | 0,1845          | 0,5804         | 0,0456           | 0,9987             | -0,5432         | 0,9839         | -0,1217         | 0,2620          | 5,4920 | 0,5427                     | 0,1954              |  |
| 245                 | 0,0001319                      | 0,1863          | 0,003197       | 0,1845          | 0,5804         | 0,0455           | 0,9985             | -0,5425         | 0,9822         | -0,1220         | 0,2617          | 5,4853 | 0,5420                     | 0,1952              |  |
| 250                 | 0,0001591                      | 0,1862          | 0,003517       | 0,1846          | 0,5802         | 0,0453           | 0,9981             | -0,5418         | 0,9804         | -0,1224         | 0,2614          | 5,4780 | 0,5413                     | 0,1950              |  |
| 255                 | 0,0001912                      | 0,1861          | 0,003863       | 0,1846          | 0,5801         | 0,0451           | 0,9978             | -0,5410         | 0,9785         | -0,1228         | 0,2610          | 5,4701 | 0,5405                     | 0,1949              |  |
| 260                 | 0,0002289                      | 0,1859          | 0,004234       | 0,1846          | 0,5800         | 0,0450           | 0,9973             | -0,5401         | 0,9764         | -0,1232         | 0,2606          | 5,4615 | 0,5397                     | 0,1947              |  |
| 265                 | 0,0002733                      | 0,1858          | 0,004633       | 0,1846          | 0,5799         | 0,0448           | 0,9968             | -0,5392         | 0,9742         | -0,1236         | 0,2601          | 5,4522 | 0,5388                     | 0,1945              |  |
| 270                 | 0,0003253                      | 0,1856          | 0,005061       | 0,1847          | 0,5798         | 0,0446           | 0,9962             | -0,5382         | 0,9718         | -0,1240         | 0,2596          | 5,4421 | 0,5378                     | 0,1943              |  |
| 275                 | 0,0003860                      | 0,1854          | 0,005520       | 0,1847          | 0,5796         | 0,0444           | 0,9955             | -0,5372         | 0,9692         | -0,1244         | 0,2591          | 5,4312 | 0,5367                     | 0,1941              |  |
| 280                 | 0,0004567                      | 0,1853          | 0,006009       | 0,1847          | 0,5794         | 0,0441           | 0,9947             | -0,5360         | 0,9665         | -0,1248         | 0,2586          | 5,4194 | 0,5355                     | 0,1938              |  |
| 285                 | 0,0005388                      | 0,1850          | 0,006531       | 0,1847          | 0,5793         | 0,0439           | 0,9937             | -0,5347         | 0,9636         | -0,1253         | 0,2580          | 5,4067 | 0,5343                     | 0,1935              |  |
| 290                 | 0,0006340                      | 0,1848          | 0,007088       | 0,1847          | 0,5791         | 0,0437           | 0,9926             | -0,5334         | 0,9605         | -0,1257         | 0,2573          | 5,3930 | 0,5329                     | 0,1933              |  |
| 295                 | 0,0007438                      | 0,1846          | 0,007679       | 0,1847          | 0,5789         | 0,0434           | 0,9913             | -0,5319         | 0,9572         | -0,1261         | 0,2566          | 5,3782 | 0,5315                     | 0,1930              |  |
| 300                 | 0,0008704                      | 0,1843          | 0,008308       | 0,1847          | 0,5786         | 0,0431           | 0,9896             | -0,5300         | 0,9528         | -0,1266         | 0,2558          | 5,3623 | 0,5299                     | 0,1926              |  |
| 305                 | 0,0010160                      | 0,1840          | 0,008974       | 0,1847          | 0,5784         | 0,0429           | 0,9879             | -0,5283         | 0,9490         | -0,1270         | 0,2550          | 5,3452 | 0,5282                     | 0,1923              |  |
| 310                 | 0,0011827                      | 0,1837          | 0,009680       | 0,1847          | 0,5782         | 0,0426           | 0,9859             | -0,5264         | 0,9449         | -0,1273         | 0,2541          | 5,3267 | 0,5264                     | 0,1919              |  |
| 315                 | 0,0013735                      | 0,1834          | 0,010427       | 0,1846          | 0,5779         | 0,0423           | 0,9836             | -0,5244         | 0,9407         | -0,1276         | 0,2532          | 5,3069 | 0,5244                     | 0,1915              |  |
| 320                 | 0,0015912                      | 0,1831          | 0,011215       | 0,1846          | 0,5776         | 0,0420           | 0,9810             | -0,5223         | 0,9362         | -0,1278         | 0,2522          | 5,2856 | 0,5223                     | 0,1911              |  |
| 325                 | 0,0018391                      | 0,1827          | 0,012048       | 0,1845          | 0,5773         | 0,0416           | 0,9780             | -0,5200         | 0,9314         | -0,1279         | 0,2511          | 5,2627 | 0,5200                     | 0,1906              |  |
| 330                 | 0,0021206                      | 0,1823          | 0,012925       | 0,1844          | 0,5769         | 0,0413           | 0,9747             | -0,5175         | 0,9264         | -0,1280         | 0,2499          | 5,2381 | 0,5176                     | 0,1902              |  |
| 335                 | 0,0024397                      | 0,1819          | 0,013849       | 0,1843          | 0,5766         | 0,0410           | 0,9708             | -0,5149         | 0,9211         | -0,1279         | 0,2487          | 5,2117 | 0,5150                     | 0,1896              |  |
| 340                 | 0,0027996                      | 0,1814          | 0,014820       | 0,1841          | 0,5762         | 0,0406           | 0,9665             | -0,5120         | 0,9155         | -0,1278         | 0,2473          | 5,1835 | 0,5122                     | 0,1891              |  |
| 345                 | 0,0032062                      | 0,1809          | 0,015842       | 0,1839          | 0,5758         | 0,0403           | 0,9616             | -0,5090         | 0,9097         | -0,1275         | 0,2459          | 5,1530 | 0,5092                     | 0,1885              |  |
| 350                 | 0,0036635                      | 0,1804          | 0,016914       | 0,1837          | 0,5753         | 0,0400           | 0,9561             | -0,5057         | 0,9035         | -0,1270         | 0,2443          | 5,1204 | 0,5060                     | 0,1879              |  |
| 355                 | 0,0041758                      | 0,1798          | 0,018038       | 0,1835          | 0,5749         | 0,0396           | 0,9499             | -0,5022         | 0,8970         | -0,1263         | 0,2426          | 5,0855 | 0,5025                     | 0,1873              |  |
| 360                 | 0,0047500                      | 0,1792          | 0,019217       | 0,1832          | 0,5744         | 0,0393           | 0,9430             | -0,4984         | 0,8902         | -0,1255         | 0,2408          | 5,0480 | 0,4988                     | 0,1866              |  |
| 365                 | 0,0053908                      | 0,1786          | 0,020454       | 0,1828          | 0,5738         | 0,0389           | 0,9353             | -0,4944         | 0,8830         | -0,1244         | 0,2389          | 5,0077 | 0,4949                     | 0,1858              |  |
| 370                 | 0,0061045                      | 0,1779          | 0,021748       | 0,1824          | 0,5732         | 0,0386           | 0,9266             | -0,4901         | 0,8755         | -0,1231         | 0,2369          | 4,9646 | 0,4906                     | 0,1850              |  |
| 375                 | 0,0068972                      | 0,1772          | 0,023104       | 0,1820          | 0,5726         | 0,0383           | 0,9170             | -0,4854         | 0,8677         | -0,1215         | 0,2347          | 4,9184 | 0,4860                     | 0,1842              |  |
| 380                 | 0,0077749                      | 0,1764          | 0,024524       | 0,1815          | 0,5719         | 0,0379           | 0,9064             | -0,4805         | 0,8594         | -0,1196         | 0,2323          | 4,8688 | 0,4811                     | 0,1833              |  |

Tabella 4.1: Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 1.





**Figura 4.1:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 1).

Nella figura 4.1 e nelle successive i grafici rappresentano i comportamenti in funzione della temperatura in ingresso  $T_{in}$  dei valori definiti come segue:

- Incremento relativo di CH<sub>4</sub>:

$$\frac{n_{CH_4,eq} - n_{CH_4,in}}{n_{CH_4,in}} \quad (4.1)$$

- Resa di CH<sub>4</sub>:

$$\frac{n_{CH_4,eq} - n_{CH_4,in}}{n_{CO_2,in} + n_{CO,in}} \quad (4.2)$$

- Frazione molare all'equilibrio di CH<sub>4</sub>:

$$y_{CH_4,eq} \quad (4.3)$$

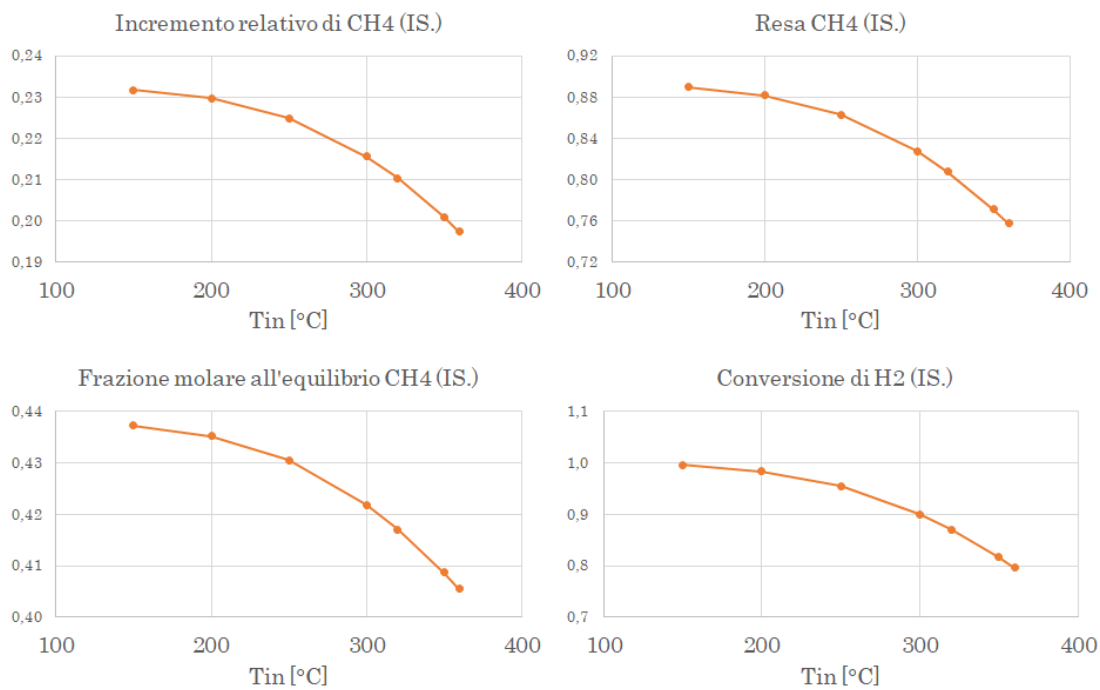
- Conversione di H<sub>2</sub>:

Risultati

$$\frac{n_{H_2,in} - n_{H_2,eq}}{n_{H_2,in}} \quad (4.4)$$

| T <sub>m</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |        |          |        |        |        | CONVERSIONI LIMITE |         |        |         |        | RESA   | INCREMENTO CH4 |        |  |
|---------------------|--------------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|---------|--------|--------|----------------|--------|--|
|                     | CO                             | CH4    | H2       | CO2    | N2     | H2O    | CO                 | CH4     | H2     | CO2     | CH4    | netto  | perc.          | no H2O |  |
| 150                 | 0,0000002                      | 0,4068 | 0,001056 | 0,0095 | 0,5131 | 0,0696 | 1,0000             | -0,2317 | 0,9953 | -2,7404 | 0,8897 | 9,3334 | 0,2317         | 0,4372 |  |
| 155                 | 0,0000002                      | 0,4067 | 0,001215 | 0,0095 | 0,5131 | 0,0695 | 1,0000             | -0,2316 | 0,9946 | -2,7560 | 0,8892 | 9,3285 | 0,2316         | 0,4371 |  |
| 160                 | 0,0000003                      | 0,4066 | 0,001394 | 0,0096 | 0,5130 | 0,0694 | 1,0000             | -0,2315 | 0,9938 | -2,7736 | 0,8887 | 9,3231 | 0,2315         | 0,4369 |  |
| 165                 | 0,0000004                      | 0,4065 | 0,001593 | 0,0096 | 0,5130 | 0,0693 | 1,0000             | -0,2313 | 0,9929 | -2,7933 | 0,8881 | 9,3170 | 0,2313         | 0,4368 |  |
| 170                 | 0,0000005                      | 0,4064 | 0,001816 | 0,0097 | 0,5129 | 0,0692 | 1,0000             | -0,2312 | 0,9919 | -2,8153 | 0,8875 | 9,3102 | 0,2312         | 0,4366 |  |
| 175                 | 0,0000007                      | 0,4063 | 0,002064 | 0,0097 | 0,5129 | 0,0690 | 1,0000             | -0,2310 | 0,9908 | -2,8397 | 0,8868 | 9,3026 | 0,2310         | 0,4364 |  |
| 180                 | 0,0000009                      | 0,4062 | 0,002338 | 0,0098 | 0,5128 | 0,0689 | 1,0000             | -0,2308 | 0,9895 | -2,8667 | 0,8860 | 9,2942 | 0,2308         | 0,4362 |  |
| 185                 | 0,0000011                      | 0,4060 | 0,002642 | 0,0099 | 0,5127 | 0,0687 | 1,0000             | -0,2305 | 0,9882 | -2,8966 | 0,8851 | 9,2850 | 0,2305         | 0,4360 |  |
| 190                 | 0,0000015                      | 0,4059 | 0,002976 | 0,0100 | 0,5126 | 0,0686 | 1,0000             | -0,2303 | 0,9867 | -2,9295 | 0,8841 | 9,2747 | 0,2303         | 0,4358 |  |
| 195                 | 0,0000019                      | 0,4057 | 0,003343 | 0,0100 | 0,5125 | 0,0684 | 1,0000             | -0,2300 | 0,9850 | -2,9657 | 0,8830 | 9,2635 | 0,2300         | 0,4355 |  |
| 200                 | 0,0000024                      | 0,4055 | 0,003745 | 0,0101 | 0,5124 | 0,0681 | 1,0000             | -0,2297 | 0,9832 | -3,0053 | 0,8819 | 9,2512 | 0,2297         | 0,4352 |  |
| 205                 | 0,0000030                      | 0,4053 | 0,004185 | 0,0103 | 0,5123 | 0,0679 | 1,0000             | -0,2294 | 0,9813 | -3,0486 | 0,8806 | 9,2377 | 0,2294         | 0,4349 |  |
| 210                 | 0,0000037                      | 0,4051 | 0,004664 | 0,0104 | 0,5122 | 0,0676 | 1,0000             | -0,2290 | 0,9791 | -3,0957 | 0,8792 | 9,2230 | 0,2290         | 0,4345 |  |
| 215                 | 0,0000047                      | 0,4049 | 0,005184 | 0,0105 | 0,5121 | 0,0674 | 0,9999             | -0,2286 | 0,9768 | -3,1469 | 0,8777 | 9,2071 | 0,2286         | 0,4341 |  |
| 220                 | 0,0000058                      | 0,4046 | 0,005748 | 0,0106 | 0,5119 | 0,0671 | 0,9999             | -0,2282 | 0,9742 | -3,2024 | 0,8760 | 9,1898 | 0,2282         | 0,4337 |  |
| 225                 | 0,0000072                      | 0,4044 | 0,006357 | 0,0108 | 0,5117 | 0,0667 | 0,9999             | -0,2277 | 0,9715 | -3,2624 | 0,8742 | 9,1710 | 0,2277         | 0,4333 |  |
| 230                 | 0,0000089                      | 0,4041 | 0,007014 | 0,0109 | 0,5116 | 0,0664 | 0,9999             | -0,2272 | 0,9685 | -3,3270 | 0,8723 | 9,1508 | 0,2272         | 0,4328 |  |
| 235                 | 0,0000110                      | 0,4037 | 0,007721 | 0,0111 | 0,5114 | 0,0660 | 0,9999             | -0,2267 | 0,9654 | -3,3966 | 0,8702 | 9,1291 | 0,2267         | 0,4323 |  |
| 240                 | 0,0000136                      | 0,4034 | 0,008479 | 0,0113 | 0,5112 | 0,0656 | 0,9998             | -0,2261 | 0,9620 | -3,4711 | 0,8680 | 9,1057 | 0,2261         | 0,4317 |  |
| 245                 | 0,0000167                      | 0,4030 | 0,009291 | 0,0115 | 0,5110 | 0,0652 | 0,9998             | -0,2255 | 0,9583 | -3,5508 | 0,8656 | 9,0806 | 0,2255         | 0,4311 |  |
| 250                 | 0,0000204                      | 0,4026 | 0,010157 | 0,0117 | 0,5108 | 0,0647 | 0,9998             | -0,2248 | 0,9544 | -3,6359 | 0,8630 | 9,0539 | 0,2248         | 0,4305 |  |
| 255                 | 0,0000249                      | 0,4022 | 0,011079 | 0,0119 | 0,5105 | 0,0642 | 0,9997             | -0,2241 | 0,9502 | -3,7264 | 0,8603 | 9,0253 | 0,2241         | 0,4298 |  |
| 260                 | 0,0000303                      | 0,4018 | 0,012060 | 0,0122 | 0,5103 | 0,0637 | 0,9996             | -0,2233 | 0,9458 | -3,8224 | 0,8574 | 8,9949 | 0,2233         | 0,4291 |  |
| 265                 | 0,0000368                      | 0,4013 | 0,013099 | 0,0124 | 0,5100 | 0,0632 | 0,9996             | -0,2225 | 0,9411 | -3,9242 | 0,8544 | 8,9627 | 0,2225         | 0,4283 |  |
| 270                 | 0,0000447                      | 0,4008 | 0,014198 | 0,0127 | 0,5097 | 0,0626 | 0,9995             | -0,2217 | 0,9361 | -4,0316 | 0,8511 | 8,9285 | 0,2217         | 0,4275 |  |
| 275                 | 0,0000540                      | 0,4003 | 0,015360 | 0,0130 | 0,5094 | 0,0619 | 0,9993             | -0,2208 | 0,9308 | -4,1450 | 0,8476 | 8,8922 | 0,2208         | 0,4267 |  |
| 280                 | 0,0000651                      | 0,3997 | 0,016582 | 0,0132 | 0,5091 | 0,0613 | 0,9992             | -0,2198 | 0,9253 | -4,2640 | 0,8440 | 8,8540 | 0,2198         | 0,4258 |  |
| 285                 | 0,0000784                      | 0,3991 | 0,017867 | 0,0136 | 0,5088 | 0,0606 | 0,9991             | -0,2188 | 0,9194 | -4,3888 | 0,8402 | 8,8138 | 0,2188         | 0,4249 |  |
| 290                 | 0,0000941                      | 0,3985 | 0,019215 | 0,0139 | 0,5084 | 0,0599 | 0,9989             | -0,2178 | 0,9133 | -4,5194 | 0,8361 | 8,7714 | 0,2178         | 0,4239 |  |
| 295                 | 0,0001127                      | 0,3978 | 0,020627 | 0,0142 | 0,5081 | 0,0592 | 0,9986             | -0,2167 | 0,9069 | -4,6557 | 0,8319 | 8,7270 | 0,2167         | 0,4229 |  |
| 300                 | 0,0001348                      | 0,3972 | 0,022101 | 0,0146 | 0,5077 | 0,0584 | 0,9984             | -0,2155 | 0,9001 | -4,7975 | 0,8274 | 8,6804 | 0,2155         | 0,4218 |  |
| 305                 | 0,0001608                      | 0,3964 | 0,023639 | 0,0149 | 0,5073 | 0,0576 | 0,9981             | -0,2143 | 0,8931 | -4,9448 | 0,8228 | 8,6316 | 0,2143         | 0,4207 |  |
| 310                 | 0,0001915                      | 0,3957 | 0,025240 | 0,0153 | 0,5069 | 0,0567 | 0,9977             | -0,2131 | 0,8858 | -5,0972 | 0,8179 | 8,5806 | 0,2131         | 0,4195 |  |
| 315                 | 0,0002275                      | 0,3949 | 0,026903 | 0,0157 | 0,5064 | 0,0559 | 0,9972             | -0,2117 | 0,8781 | -5,2546 | 0,8129 | 8,5275 | 0,2117         | 0,4183 |  |
| 320                 | 0,0002698                      | 0,3941 | 0,028629 | 0,0161 | 0,5060 | 0,0550 | 0,9967             | -0,2104 | 0,8702 | -5,4168 | 0,8076 | 8,4721 | 0,2104         | 0,4171 |  |
| 325                 | 0,0003192                      | 0,3933 | 0,030415 | 0,0165 | 0,5055 | 0,0540 | 0,9961             | -0,2089 | 0,8620 | -5,5832 | 0,8021 | 8,4144 | 0,2089         | 0,4158 |  |
| 330                 | 0,0003769                      | 0,3924 | 0,032262 | 0,0169 | 0,5050 | 0,0531 | 0,9954             | -0,2074 | 0,8535 | -5,7536 | 0,7964 | 8,3545 | 0,2074         | 0,4144 |  |
| 335                 | 0,0004443                      | 0,3915 | 0,034168 | 0,0173 | 0,5045 | 0,0521 | 0,9946             | -0,2059 | 0,8446 | -5,9275 | 0,7904 | 8,2923 | 0,2059         | 0,4131 |  |
| 340                 | 0,0005225                      | 0,3906 | 0,036131 | 0,0177 | 0,5040 | 0,0511 | 0,9936             | -0,2043 | 0,8355 | -6,1045 | 0,7843 | 8,2278 | 0,2043         | 0,4116 |  |
| 345                 | 0,0006134                      | 0,3897 | 0,038152 | 0,0181 | 0,5034 | 0,0500 | 0,9925             | -0,2026 | 0,8262 | -6,2838 | 0,7779 | 8,1609 | 0,2026         | 0,4102 |  |
| 350                 | 0,0007185                      | 0,3887 | 0,040227 | 0,0186 | 0,5029 | 0,0490 | 0,9912             | -0,2009 | 0,8165 | -6,4648 | 0,7713 | 8,0918 | 0,2009         | 0,4087 |  |
| 355                 | 0,0008400                      | 0,3877 | 0,042356 | 0,0190 | 0,5023 | 0,0479 | 0,9897             | -0,1991 | 0,8066 | -6,6469 | 0,7645 | 8,0202 | 0,1991         | 0,4071 |  |
| 360                 | 0,0009801                      | 0,3866 | 0,044537 | 0,0194 | 0,5017 | 0,0468 | 0,9880             | -0,1973 | 0,7964 | -6,8291 | 0,7575 | 7,9462 | 0,1973         | 0,4056 |  |
| 365                 | 0,0011412                      | 0,3855 | 0,046769 | 0,0198 | 0,5011 | 0,0456 | 0,9860             | -0,1954 | 0,7859 | -7,0107 | 0,7502 | 7,8698 | 0,1954         | 0,4040 |  |
| 370                 | 0,0013260                      | 0,3844 | 0,049050 | 0,0203 | 0,5005 | 0,0445 | 0,9837             | -0,1934 | 0,7752 | -7,1906 | 0,7426 | 7,7908 | 0,1934         | 0,4023 |  |
| 375                 | 0,0015376                      | 0,3832 | 0,051378 | 0,0207 | 0,4998 | 0,0434 | 0,9811             | -0,1914 | 0,7642 | -7,3679 | 0,7349 | 7,7093 | 0,1914         | 0,4006 |  |
| 380                 | 0,0017792                      | 0,3821 | 0,053752 | 0,0211 | 0,4991 | 0,0422 | 0,9781             | -0,1893 | 0,7530 | -7,5413 | 0,7268 | 7,6251 | 0,1893         | 0,3989 |  |

Tabella 4.2: Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 2.

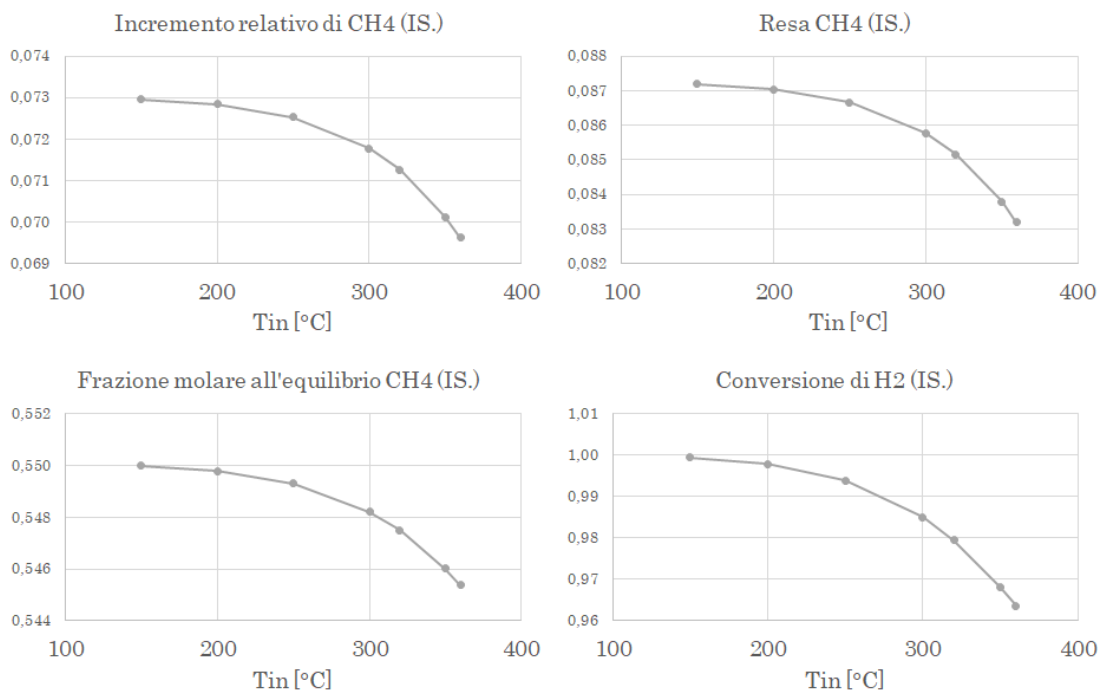


**Figura 4.2:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 2).

Risultati

| T <sub>in</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |        |          |        |        |        | CONVERSIONI LIMITE |         |        |        | RESA   | INCREMENTO CH4 |        |        |
|----------------------|--------------------------------|--------|----------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|--------|--------|----------------|--------|--------|
|                      | CO                             | CH4    | H2       | CO2    | N2     | H2O    | CO                 | CH4     | H2     | CO2    | CH4    | netto          | perc.  | no H2O |
| 150                  | 0,0000006                      | 0,5130 | 0,000081 | 0,3652 | 0,0545 | 0,0673 | 0,9998             | -0,0730 | 0,9994 | 0,0815 | 0,0872 | 25,799         | 0,0730 | 0,5500 |
| 155                  | 0,0000007                      | 0,5130 | 0,000094 | 0,3652 | 0,0545 | 0,0673 | 0,9997             | -0,0730 | 0,9993 | 0,0815 | 0,0872 | 25,797         | 0,0730 | 0,5500 |
| 160                  | 0,0000010                      | 0,5129 | 0,000108 | 0,3652 | 0,0545 | 0,0673 | 0,9996             | -0,0729 | 0,9992 | 0,0815 | 0,0872 | 25,794         | 0,0729 | 0,5499 |
| 165                  | 0,0000012                      | 0,5129 | 0,000123 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0673 | 0,9995             | -0,0729 | 0,9991 | 0,0815 | 0,0872 | 25,792         | 0,0729 | 0,5499 |
| 170                  | 0,0000016                      | 0,5129 | 0,000141 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0673 | 0,9993             | -0,0729 | 0,9990 | 0,0815 | 0,0871 | 25,788         | 0,0729 | 0,5499 |
| 175                  | 0,0000021                      | 0,5129 | 0,000160 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0673 | 0,9992             | -0,0729 | 0,9988 | 0,0815 | 0,0871 | 25,784         | 0,0729 | 0,5499 |
| 180                  | 0,0000027                      | 0,5129 | 0,000182 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9989             | -0,0729 | 0,9987 | 0,0815 | 0,0871 | 25,780         | 0,0729 | 0,5499 |
| 185                  | 0,0000034                      | 0,5129 | 0,000206 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9986             | -0,0729 | 0,9985 | 0,0815 | 0,0871 | 25,776         | 0,0729 | 0,5499 |
| 190                  | 0,0000043                      | 0,5129 | 0,000233 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9983             | -0,0729 | 0,9983 | 0,0814 | 0,0871 | 25,771         | 0,0729 | 0,5498 |
| 195                  | 0,0000054                      | 0,5129 | 0,000263 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9978             | -0,0729 | 0,9981 | 0,0814 | 0,0871 | 25,765         | 0,0729 | 0,5498 |
| 200                  | 0,0000068                      | 0,5128 | 0,000296 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9972             | -0,0728 | 0,9978 | 0,0814 | 0,0870 | 25,759         | 0,0728 | 0,5498 |
| 205                  | 0,0000085                      | 0,5128 | 0,000332 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9966             | -0,0728 | 0,9976 | 0,0814 | 0,0870 | 25,752         | 0,0728 | 0,5498 |
| 210                  | 0,0000105                      | 0,5128 | 0,000372 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0672 | 0,9957             | -0,0728 | 0,9973 | 0,0814 | 0,0870 | 25,744         | 0,0728 | 0,5497 |
| 215                  | 0,0000130                      | 0,5128 | 0,000415 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0671 | 0,9947             | -0,0728 | 0,9970 | 0,0813 | 0,0870 | 25,735         | 0,0728 | 0,5497 |
| 220                  | 0,0000161                      | 0,5128 | 0,000463 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0671 | 0,9935             | -0,0728 | 0,9966 | 0,0813 | 0,0869 | 25,726         | 0,0728 | 0,5496 |
| 225                  | 0,0000197                      | 0,5127 | 0,000515 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0671 | 0,9920             | -0,0727 | 0,9962 | 0,0813 | 0,0869 | 25,716         | 0,0727 | 0,5496 |
| 230                  | 0,0000241                      | 0,5127 | 0,000572 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0671 | 0,9902             | -0,0727 | 0,9958 | 0,0813 | 0,0869 | 25,704         | 0,0727 | 0,5495 |
| 235                  | 0,0000293                      | 0,5127 | 0,000634 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0670 | 0,9881             | -0,0727 | 0,9954 | 0,0812 | 0,0868 | 25,692         | 0,0727 | 0,5495 |
| 240                  | 0,0000355                      | 0,5126 | 0,000701 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0670 | 0,9856             | -0,0726 | 0,9949 | 0,0812 | 0,0868 | 25,678         | 0,0726 | 0,5494 |
| 245                  | 0,0000430                      | 0,5126 | 0,000774 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0670 | 0,9825             | -0,0726 | 0,9944 | 0,0812 | 0,0867 | 25,663         | 0,0726 | 0,5494 |
| 250                  | 0,0000517                      | 0,5125 | 0,000853 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0669 | 0,9790             | -0,0725 | 0,9938 | 0,0811 | 0,0867 | 25,647         | 0,0725 | 0,5493 |
| 255                  | 0,0000620                      | 0,5125 | 0,000938 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0669 | 0,9748             | -0,0725 | 0,9932 | 0,0811 | 0,0866 | 25,629         | 0,0725 | 0,5492 |
| 260                  | 0,0000742                      | 0,5124 | 0,001031 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0668 | 0,9698             | -0,0724 | 0,9925 | 0,0811 | 0,0865 | 25,610         | 0,0724 | 0,5491 |
| 265                  | 0,0000884                      | 0,5124 | 0,001130 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0668 | 0,9640             | -0,0724 | 0,9918 | 0,0810 | 0,0865 | 25,589         | 0,0724 | 0,5490 |
| 270                  | 0,0001050                      | 0,5123 | 0,001237 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0667 | 0,9573             | -0,0723 | 0,9910 | 0,0810 | 0,0864 | 25,566         | 0,0723 | 0,5490 |
| 275                  | 0,0001244                      | 0,5123 | 0,001352 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0667 | 0,9494             | -0,0722 | 0,9901 | 0,0810 | 0,0863 | 25,541         | 0,0722 | 0,5488 |
| 280                  | 0,0001468                      | 0,5122 | 0,001475 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0666 | 0,9403             | -0,0722 | 0,9892 | 0,0809 | 0,0862 | 25,514         | 0,0722 | 0,5487 |
| 285                  | 0,0001729                      | 0,5121 | 0,001608 | 0,3652 | 0,0544 | 0,0666 | 0,9297             | -0,0721 | 0,9883 | 0,0809 | 0,0861 | 25,485         | 0,0721 | 0,5486 |
| 290                  | 0,0002029                      | 0,5120 | 0,001748 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0665 | 0,9174             | -0,0720 | 0,9872 | 0,0809 | 0,0860 | 25,453         | 0,0720 | 0,5485 |
| 295                  | 0,0002377                      | 0,5119 | 0,001900 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0664 | 0,9033             | -0,0719 | 0,9861 | 0,0808 | 0,0859 | 25,419         | 0,0719 | 0,5483 |
| 300                  | 0,0002775                      | 0,5118 | 0,002062 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0664 | 0,8871             | -0,0718 | 0,9849 | 0,0808 | 0,0858 | 25,381         | 0,0718 | 0,5482 |
| 305                  | 0,0003231                      | 0,5117 | 0,002234 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0663 | 0,8685             | -0,0717 | 0,9837 | 0,0808 | 0,0856 | 25,341         | 0,0717 | 0,5480 |
| 310                  | 0,0003753                      | 0,5116 | 0,002417 | 0,3650 | 0,0544 | 0,0662 | 0,8473             | -0,0715 | 0,9824 | 0,0808 | 0,0855 | 25,297         | 0,0715 | 0,5479 |
| 315                  | 0,0004347                      | 0,5115 | 0,002612 | 0,3650 | 0,0544 | 0,0662 | 0,8231             | -0,0714 | 0,9809 | 0,0808 | 0,0853 | 25,250         | 0,0714 | 0,5477 |
| 320                  | 0,0005025                      | 0,5113 | 0,002820 | 0,3649 | 0,0544 | 0,0661 | 0,7954             | -0,0713 | 0,9794 | 0,0808 | 0,0852 | 25,199         | 0,0713 | 0,5475 |
| 325                  | 0,0005789                      | 0,5112 | 0,003040 | 0,3649 | 0,0544 | 0,0660 | 0,7643             | -0,0711 | 0,9778 | 0,0808 | 0,0850 | 25,144         | 0,0711 | 0,5473 |
| 330                  | 0,0006661                      | 0,5110 | 0,003273 | 0,3648 | 0,0543 | 0,0659 | 0,7288             | -0,0709 | 0,9761 | 0,0808 | 0,0848 | 25,085         | 0,0709 | 0,5471 |
| 335                  | 0,0007639                      | 0,5108 | 0,003519 | 0,3647 | 0,0543 | 0,0658 | 0,6889             | -0,0708 | 0,9743 | 0,0808 | 0,0846 | 25,021         | 0,0708 | 0,5468 |
| 340                  | 0,0008751                      | 0,5106 | 0,003782 | 0,3646 | 0,0543 | 0,0657 | 0,6435             | -0,0706 | 0,9724 | 0,0809 | 0,0843 | 24,951         | 0,0706 | 0,5466 |
| 345                  | 0,0009991                      | 0,5104 | 0,004058 | 0,3645 | 0,0543 | 0,0656 | 0,5929             | -0,0704 | 0,9703 | 0,0809 | 0,0841 | 24,877         | 0,0704 | 0,5463 |
| 350                  | 0,0011390                      | 0,5102 | 0,004350 | 0,3644 | 0,0543 | 0,0656 | 0,5358             | -0,0701 | 0,9682 | 0,0810 | 0,0838 | 24,797         | 0,0701 | 0,5460 |
| 355                  | 0,0012963                      | 0,5100 | 0,004658 | 0,3643 | 0,0543 | 0,0655 | 0,4716             | -0,0699 | 0,9659 | 0,0811 | 0,0835 | 24,710         | 0,0699 | 0,5457 |
| 360                  | 0,0014712                      | 0,5097 | 0,004983 | 0,3642 | 0,0543 | 0,0654 | 0,4002             | -0,0696 | 0,9635 | 0,0812 | 0,0832 | 24,617         | 0,0696 | 0,5454 |
| 365                  | 0,0016664                      | 0,5095 | 0,005325 | 0,3640 | 0,0543 | 0,0653 | 0,3204             | -0,0693 | 0,9610 | 0,0814 | 0,0828 | 24,517         | 0,0693 | 0,5450 |
| 370                  | 0,0018841                      | 0,5092 | 0,005685 | 0,3638 | 0,0542 | 0,0652 | 0,2314             | -0,0690 | 0,9584 | 0,0816 | 0,0825 | 24,410         | 0,0690 | 0,5447 |
| 375                  | 0,0021259                      | 0,5089 | 0,006064 | 0,3636 | 0,0542 | 0,0651 | 0,1324             | -0,0687 | 0,9556 | 0,0818 | 0,0821 | 24,294         | 0,0687 | 0,5443 |
| 380                  | 0,0023946                      | 0,5085 | 0,006462 | 0,3634 | 0,0542 | 0,0650 | 0,0225             | -0,0684 | 0,9527 | 0,0820 | 0,0817 | 24,170         | 0,0684 | 0,5439 |

Tabella 4.3: Risultati dell'analisi termodinamica con reattore isoterma per la miscela 3.



**Figura 4.3:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura in ingresso (reattore isoterma; miscela 3).

L'analisi termodinamica evidenzia che i risultati ottenibili peggiorano aumentando la temperatura in ingresso al reattore, per tutte e tre le miscele. Si può infatti notare dai dati nelle tabelle 4.1, 4.2 e 4.3 e nelle figure 4.1, 4.2 e 4.3 che la resa di  $\text{CH}_4$ , la conversione dell' $\text{H}_2$  e la selettività del  $\text{CH}_4$  (desumibile indirettamente dalle frazioni molari) diminuiscono con l'aumentare della temperatura.

Le reazioni di metanazione sono esotermiche e, in quanto tali, sono favorite a temperature minori. Pertanto non sorprende che si possano ottenere risultati migliori a temperature basse.

Infatti, lavorando a temperature più alte

#### 4.1.2 Risultati cinetici

Le analisi cinetiche nei reattori isoterma sono state portate avanti considerando tre diversi valori limite di frazione molare di idrogeno per ogni miscela. Siccome è il reagente limitante in tutte e tre le miscele, l'idrogeno è stato scelto come

riferimento per i valori limite. I valori di frazioni molare sono stati scelti in modo che la conversione di idrogeno fosse di circa il 90% (4.4).

| Miscela |     | $y_{n_2,lim}$ |     |
|---------|-----|---------------|-----|
| 1       | 0,5 | 1,0           | 1,5 |
| 2       | 1,5 | 2,0           | 2,5 |
| 3       | 0,8 | 1,0           | 1,2 |

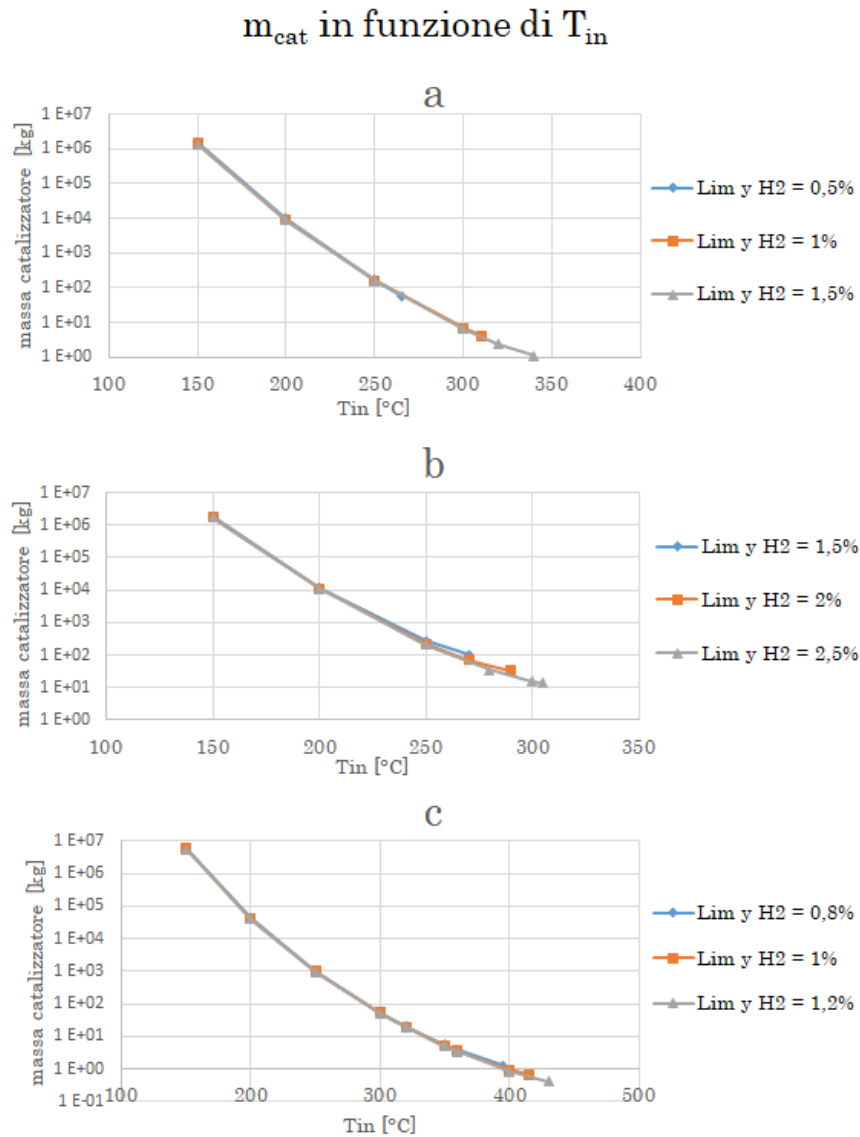
**Tabella 4.4:** Limiti di conversione scelti per l'idrogeno per le tre miscele.

La figura 4.4 mostra i grafici che rappresentano la massa di catalizzatore necessaria per ottenere una data quantità di frazione molare di idrogeno nella miscela reagita, in funzione della temperatura della miscela in ingresso al reattore. La scala utilizzata per gli assi delle ordinate è logaritmica, evidenziando che la quantità di catalizzatore necessaria aumenta molto rapidamente quando la temperatura in ingresso diminuisce, guadagnando circa un ordine di grandezza ogni  $50^\circ C$  in meno di  $T_{in}$ . A titolo di esempio, per la miscela 3 con  $y_{lim,H_2} = 1,5\%$ , la massa di catalizzatore passa da  $2,38kg$  quando  $T_{in} = 320^\circ C$  a  $1,34 \cdot 10^6 kg$  quando  $T_{in} = 150^\circ C$ .

È interessante notare che la quantità di catalizzatore è strettamente legata alle dimensioni del reattore siccome la densità del catalizzatore e il grado di vuoto sono fissati. Pertanto, quando sono necessarie elevate quantità di catalizzatore, è necessario un reattore particolarmente grande, con evidenti svantaggi realizzativi ed economici che però non sono stati presi in considerazione in questa tesi.

Questo comportamento rende necessario trovare un compromesso per la temperatura in ingresso ideale. Infatti, le analisi termodinamiche evidenziano che lavorare a basse temperature permette di convertire una quantità maggiore di idrogeno. Tuttavia, dalle simulazioni del modello cinetico emerge che operare a basse temperature richiede elevate quantità di catalizzatore per sviluppare le reazioni necessarie.

Per ogni miscela non si evidenziano particolari differenze nei valori di  $m_{cat}$  con i valori di  $y_{lim,H_2}$  scelti siccome corrispondono a valori simili di conversione dell'idrogeno.



**Figura 4.4:** a) miscela 1; b) miscela 2; c) miscela 3

Massa di catalizzatore necessaria per ottenere i valori limite di frazione molare di  $H_2$  in funzione della temperatura in ingresso - reattore isoterma.

Ovviamente, poiché al diminuire della temperatura l'idrogeno viene convertito in misura maggiore, per valori inferiori di  $y_{lim,H_2}$  sono presenti meno punti di lavoro, in quanto si riduce la temperatura massima alla quale si ottiene la frazione molare desiderata di idrogeno.

I valori di  $y_{lim,H_2}$  sono stati usati durante le analisi cinetiche finora descritte. Al momento di studiare le dimensioni dei reattori si è scelto soltanto un valore per ogni miscela, quello intermedio.

Per poter scegliere le dimensioni dei reattori sono state effettuate una serie di simulazioni mantenendo invariate le condizioni in ingresso e la miscela. Si è variato esclusivamente il diametro del reattore: in questo modo si è svolta un'analisi di sensibilità. Durante tale procedimento si è preso nota delle lunghezze (e delle rispettive masse di catalizzatore necessarie) a cui la frazione molare di idrogeno raggiungeva il valore limite considerato sufficiente. Una volta raccolti i dati delle lunghezze in funzione del diametro del reattore, tramite un'interpolazione si è potuto risalire al rapporto  $L/D$  voluto. È stato deciso che i reattori scelti avessero un rapporto  $L/D$  di circa 10.

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 150           | 7,1   | 72    | 10,14 | 1,43E+06       |
| 200           | 1,3   | 14    | 10,24 | 9,22E+03       |
| 250           | 0,35  | 3,7   | 10,70 | 1,74E+02       |
| 300           | 0,12  | 1,3   | 10,79 | 7,41E+00       |
| 310           | 0,10  | 1,1   | 10,77 | 4,51E+00       |

**Tabella 4.5:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 1).

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 150           | 7,7   | 78    | 10,19 | 1,79E+06       |
| 200           | 1,4   | 15    | 10,56 | 1,19E+04       |
| 250           | 0,39  | 4,0   | 10,36 | 2,34E+02       |
| 270           | 0,26  | 2,8   | 10,62 | 7,65E+01       |
| 290           | 0,20  | 2,1   | 10,35 | 3,39E+01       |

**Tabella 4.6:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 2).



| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 150           | 11,4  | 120   | 10,49 | 6,17E+06       |
| 200           | 2,2   | 23    | 10,51 | 4,33E+04       |
| 250           | 0,63  | 6,5   | 10,32 | 1,01E+03       |
| 300           | 0,24  | 2,5   | 10,54 | 5,53E+01       |
| 320           | 0,17  | 1,8   | 10,54 | 2,06E+01       |
| 350           | 0,11  | 1,2   | 10,88 | 5,74E+00       |
| 360           | 0,10  | 1,1   | 11,37 | 4,04E+00       |
| 400           | 0,061 | 0,7   | 10,62 | 9,56E-01       |
| 415           | 0,056 | 0,7   | 11,71 | 7,87E-01       |

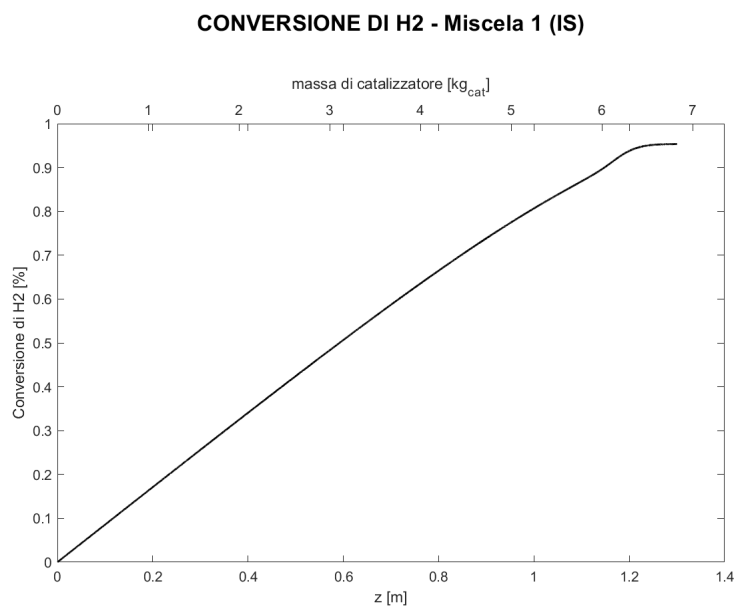
**Tabella 4.7:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore isoterma; miscela 3).

Nelle tabelle 4.5, 4.6 e 4.7 sono riportati le dimensioni decise (diametro e lunghezza) per i reattori. In particolare:

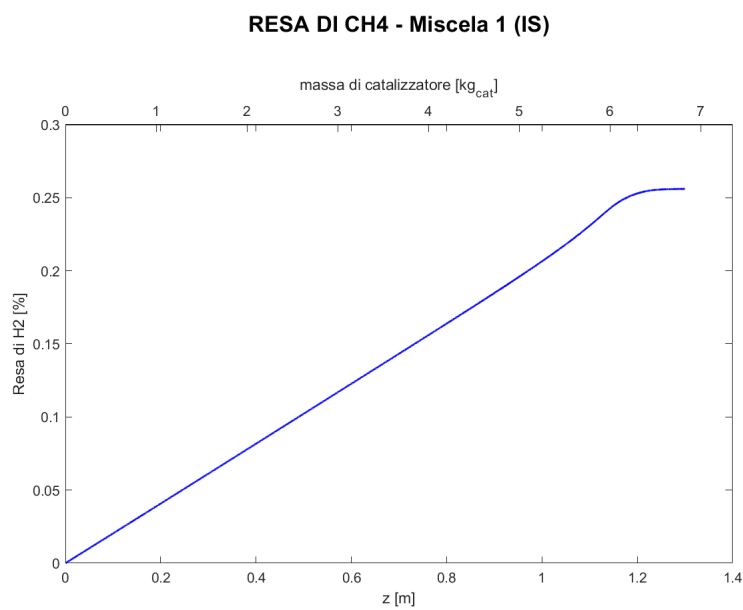
$D$  : il diametro è stato scelto in modo da raggiungere  $y_{lim,H_2}$  quando  $L_{y_{lim}} = D*10$

$L$  : la lunghezza è stata scelta in modo che il rapporto  $L/D$  sia appena maggiore di 10

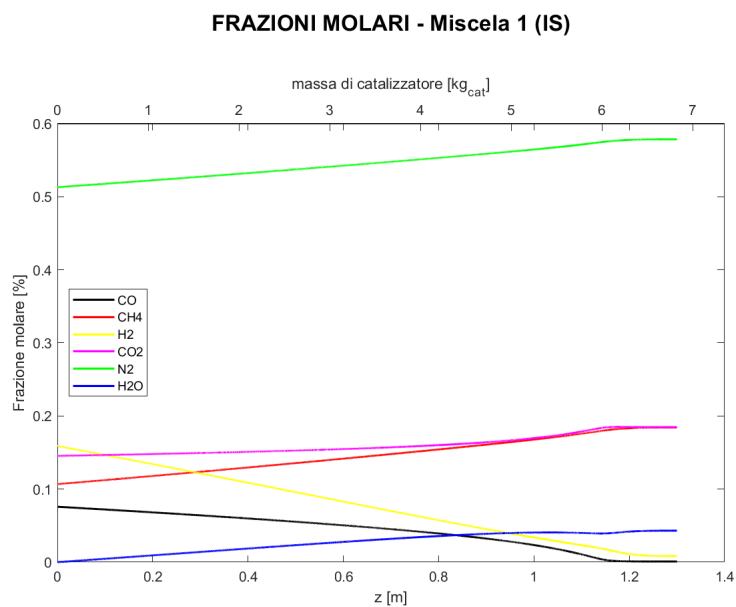
Di seguito sono presentati dei grafici ottenuti dal modello implementato su MATLAB, che rappresentano i profili di conversione dell'idrogeno, la resa di metano e le frazioni molari in funzione della coordinata assiale e della massa di catalizzatore. Viene presentato un caso per ogni miscela.



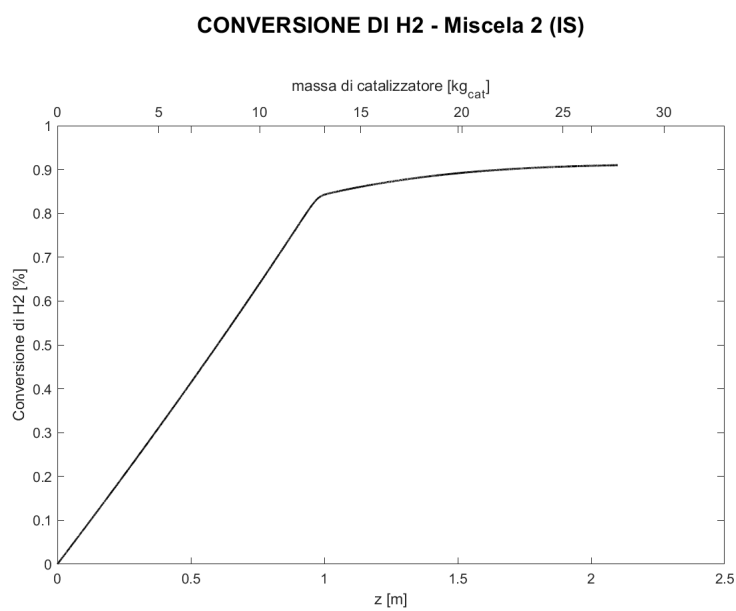
**Figura 4.5:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore isoterma.



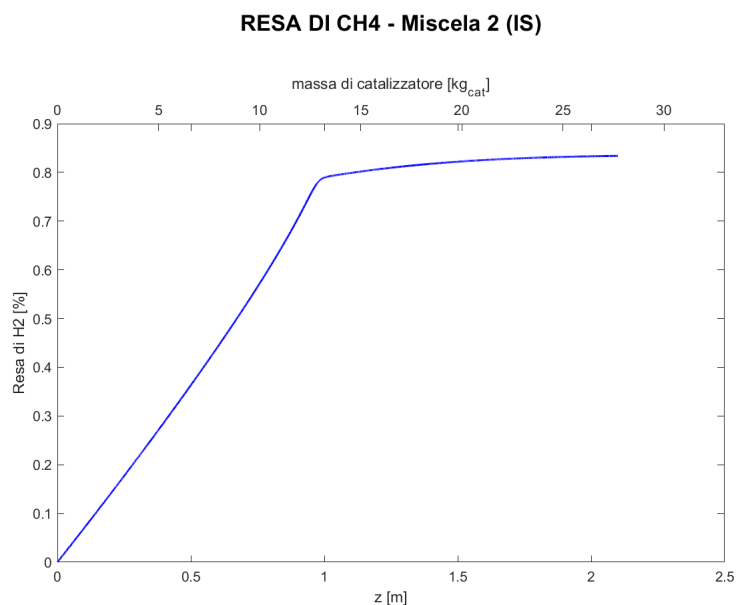
**Figura 4.6:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore isoterma.



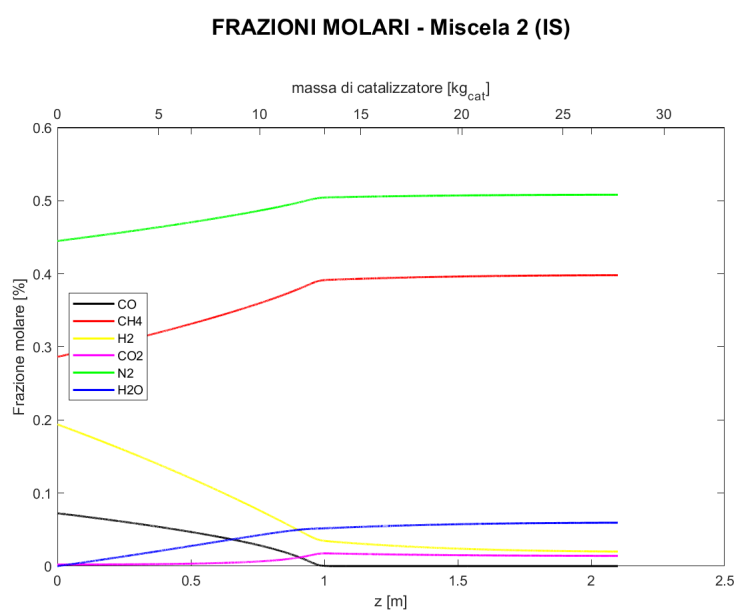
**Figura 4.7:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore isoterma.



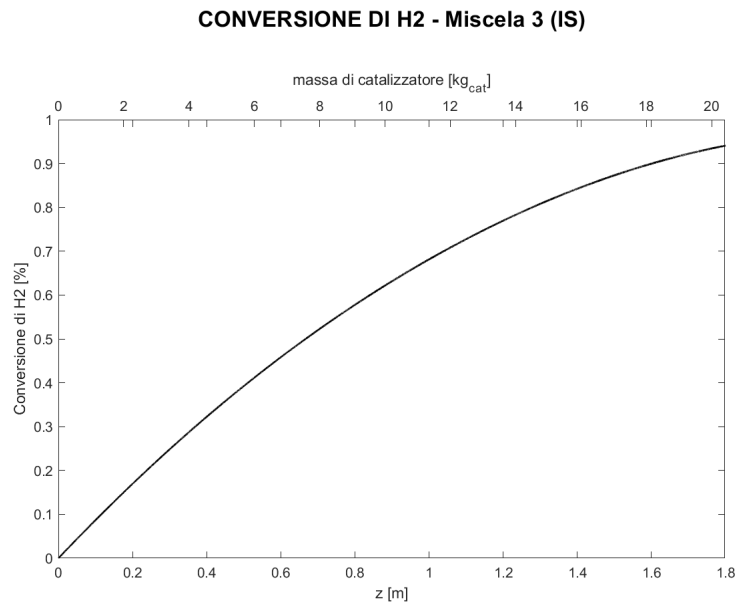
**Figura 4.8:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 290^{\circ}C$ ;  $D = 0,2m$ ; reattore isoterma.



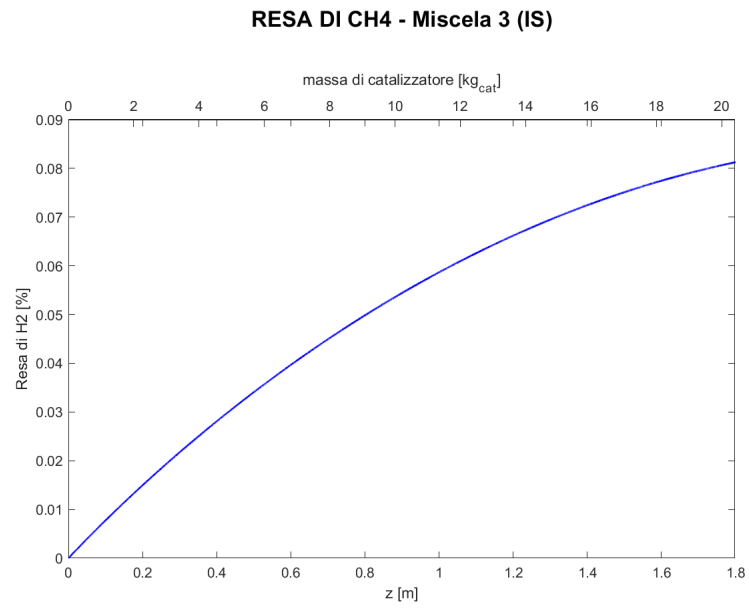
**Figura 4.9:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 290^{\circ}C$ ;  $D = 0,2m$ ; reattore isoterma.



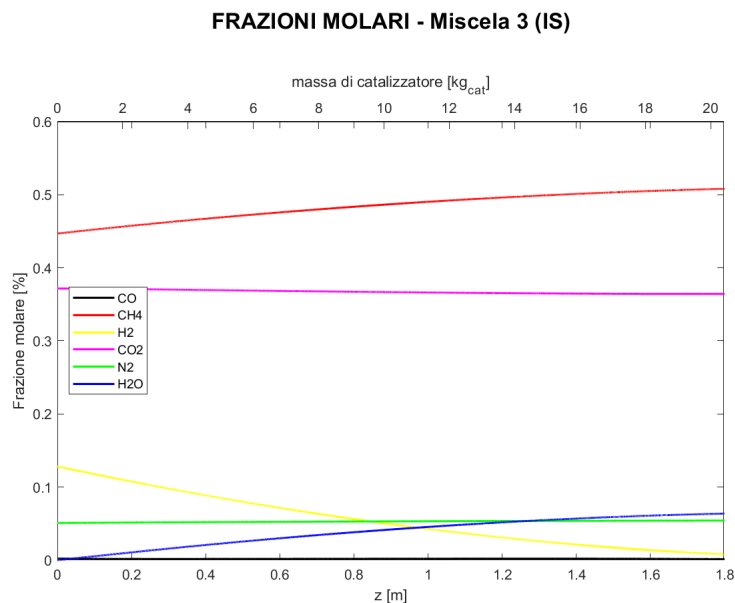
**Figura 4.10:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 290^{\circ}C$ ;  $D = 0,22m$ ; reattore isoterma.



**Figura 4.11:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 320^{\circ}C$ ;  $D = 0,17m$ ; reattore isoterma.



**Figura 4.12:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 320^{\circ}C$ ;  $D = 0,17m$ ; reattore isoterma.



**Figura 4.13:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 320^{\circ}C$ ;  $D = 0,17m$ ; reattore isoterma.

Nei reattori selezionati per le miscele 1 e 2 si può notare che resa e conversione crescono con un andamento circa lineare per buona parte del reattore fino a giungere ad una zona in cui subiscono uno "scossone" e cambiano inclinazione: nella miscela 1 si raggiunge l'equilibrio mentre nella miscela 2 la crescita continua ancora seppur più gradualmente per poi arrivare all'equilibrio. In entrambe le situazioni il cambiamento di pendenza si verifica quando il CO viene consumato quasi tutto ( $y_{CO}$  prossima allo 0). Questo potrebbe significare che la reazione 3.1 è preponderante rispetto alla reazione 3.3 e con la miscela 1, quando termina il CO, siccome anche l' $H_2$  rimasto è molto poco (circa 1-2%), nessuna delle due reazioni di metanazione può avvenire. Nella miscela 2, invece, una volta terminato il CO è ancora presente sufficiente  $H_2$  (circa 4-5%) da permettere alla metanazione del  $CO_2$  di avvenire.

Nella miscela 3 il comportamento è diverso. La quasi assenza di CO rende possibile la sua metanazione solamente se prima generata consumando  $CO_2$  nel water gas shift (3.2). L' $H_2$  è anche qua il reagente limitante, per cui si raggiunge l'equilibrio quando esso termina. In questo caso la pressione gioca un ruolo

importante aiutando la conversione.

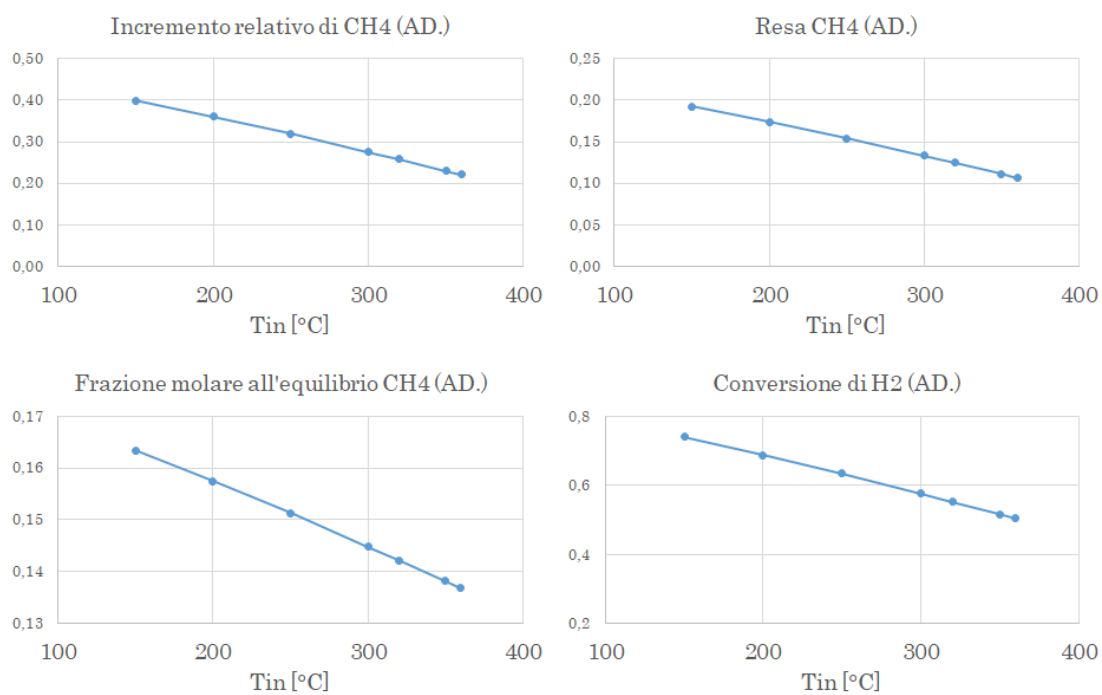


## 4.2 Reattori adiabatici

### 4.2.1 Analisi termodinamica

| T <sub>in</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |        |        |        |        |        | CONVERSIONI LIMITE |         |        |         |        | RESA  | T <sub>out</sub> [°C] | INCREMENTO CH4 |        |  |
|----------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|---------|--------|-------|-----------------------|----------------|--------|--|
|                      | CO                             | CH4    | H2     | CO2    | N2     | H2O    | CO                 | CH4     | H2     | CO2     | CH4    | netto |                       | perc.          | no H2O |  |
| 150                  | 0,0249                         | 0,1634 | 0,0453 | 0,1703 | 0,5609 | 0,0352 | 0,6998             | -0,3988 | 0,7396 | -0,0712 | 0,1925 | 434,6 | 4,0357                | 0,3988         | 0,1693 |  |
| 155                  | 0,0257                         | 0,1628 | 0,0461 | 0,1698 | 0,5604 | 0,0352 | 0,6897             | -0,3951 | 0,7345 | -0,0686 | 0,1908 | 436,3 | 3,9985                | 0,3951         | 0,1687 |  |
| 160                  | 0,0265                         | 0,1622 | 0,0469 | 0,1692 | 0,5600 | 0,0351 | 0,6794             | -0,3914 | 0,7294 | -0,0660 | 0,1890 | 438,0 | 3,9608                | 0,3914         | 0,1681 |  |
| 165                  | 0,0274                         | 0,1616 | 0,0478 | 0,1686 | 0,5595 | 0,0351 | 0,6689             | -0,3877 | 0,7243 | -0,0633 | 0,1872 | 439,7 | 3,9229                | 0,3877         | 0,1675 |  |
| 170                  | 0,0282                         | 0,1611 | 0,0486 | 0,1681 | 0,5590 | 0,0351 | 0,6584             | -0,3839 | 0,7192 | -0,0606 | 0,1853 | 441,4 | 3,8847                | 0,3839         | 0,1669 |  |
| 175                  | 0,0291                         | 0,1605 | 0,0495 | 0,1675 | 0,5585 | 0,0350 | 0,6478             | -0,3801 | 0,7140 | -0,0579 | 0,1835 | 443,1 | 3,8462                | 0,3801         | 0,1663 |  |
| 180                  | 0,0299                         | 0,1599 | 0,0503 | 0,1669 | 0,5580 | 0,0350 | 0,6371             | -0,3762 | 0,7088 | -0,0551 | 0,1817 | 444,8 | 3,8074                | 0,3762         | 0,1657 |  |
| 185                  | 0,0308                         | 0,1593 | 0,0512 | 0,1663 | 0,5575 | 0,0350 | 0,6262             | -0,3724 | 0,7036 | -0,0523 | 0,1798 | 446,4 | 3,7682                | 0,3724         | 0,1651 |  |
| 190                  | 0,0317                         | 0,1587 | 0,0520 | 0,1657 | 0,5570 | 0,0349 | 0,6152             | -0,3685 | 0,6984 | -0,0494 | 0,1779 | 448,0 | 3,7288                | 0,3685         | 0,1644 |  |
| 195                  | 0,0326                         | 0,1581 | 0,0529 | 0,1651 | 0,5565 | 0,0349 | 0,6040             | -0,3645 | 0,6931 | -0,0465 | 0,1760 | 449,6 | 3,6888                | 0,3645         | 0,1638 |  |
| 200                  | 0,0334                         | 0,1575 | 0,0538 | 0,1645 | 0,5560 | 0,0349 | 0,5930             | -0,3606 | 0,6878 | -0,0436 | 0,1741 | 451,2 | 3,6490                | 0,3606         | 0,1632 |  |
| 205                  | 0,0343                         | 0,1569 | 0,0546 | 0,1639 | 0,5555 | 0,0348 | 0,5818             | -0,3566 | 0,6825 | -0,0407 | 0,1722 | 452,7 | 3,6088                | 0,3566         | 0,1626 |  |
| 210                  | 0,0352                         | 0,1563 | 0,0555 | 0,1632 | 0,5549 | 0,0348 | 0,5704             | -0,3526 | 0,6771 | -0,0377 | 0,1702 | 454,3 | 3,5681                | 0,3526         | 0,1619 |  |
| 215                  | 0,0362                         | 0,1557 | 0,0564 | 0,1626 | 0,5544 | 0,0348 | 0,5587             | -0,3485 | 0,6718 | -0,0346 | 0,1683 | 455,8 | 3,5272                | 0,3485         | 0,1613 |  |
| 220                  | 0,0371                         | 0,1551 | 0,0573 | 0,1620 | 0,5539 | 0,0347 | 0,5473             | -0,3445 | 0,6663 | -0,0316 | 0,1663 | 457,3 | 3,4860                | 0,3445         | 0,1606 |  |
| 225                  | 0,0380                         | 0,1544 | 0,0581 | 0,1613 | 0,5534 | 0,0347 | 0,5354             | -0,3404 | 0,6610 | -0,0284 | 0,1643 | 458,8 | 3,4446                | 0,3404         | 0,1600 |  |
| 230                  | 0,0389                         | 0,1538 | 0,0590 | 0,1607 | 0,5529 | 0,0347 | 0,5237             | -0,3362 | 0,6554 | -0,0254 | 0,1623 | 460,3 | 3,4027                | 0,3362         | 0,1593 |  |
| 235                  | 0,0398                         | 0,1532 | 0,0599 | 0,1600 | 0,5523 | 0,0347 | 0,5118             | -0,3321 | 0,6499 | -0,0222 | 0,1603 | 461,8 | 3,3607                | 0,3321         | 0,1587 |  |
| 240                  | 0,0408                         | 0,1526 | 0,0608 | 0,1594 | 0,5518 | 0,0347 | 0,4998             | -0,3279 | 0,6444 | -0,0190 | 0,1583 | 463,2 | 3,3185                | 0,3279         | 0,1580 |  |
| 245                  | 0,0417                         | 0,1519 | 0,0617 | 0,1587 | 0,5513 | 0,0347 | 0,4878             | -0,3237 | 0,6389 | -0,0158 | 0,1563 | 464,7 | 3,2760                | 0,3237         | 0,1574 |  |
| 250                  | 0,0427                         | 0,1513 | 0,0626 | 0,1581 | 0,5507 | 0,0347 | 0,4756             | -0,3195 | 0,6333 | -0,0126 | 0,1543 | 466,1 | 3,2333                | 0,3195         | 0,1567 |  |
| 255                  | 0,0436                         | 0,1507 | 0,0634 | 0,1574 | 0,5502 | 0,0346 | 0,4634             | -0,3153 | 0,6277 | -0,0094 | 0,1522 | 467,5 | 3,1902                | 0,3153         | 0,1561 |  |
| 260                  | 0,0446                         | 0,1500 | 0,0643 | 0,1568 | 0,5497 | 0,0346 | 0,4511             | -0,3110 | 0,6221 | -0,0061 | 0,1501 | 469,0 | 3,1470                | 0,3110         | 0,1554 |  |
| 265                  | 0,0455                         | 0,1494 | 0,0652 | 0,1561 | 0,5491 | 0,0346 | 0,4387             | -0,3067 | 0,6165 | -0,0028 | 0,1481 | 470,4 | 3,1034                | 0,3067         | 0,1547 |  |
| 270                  | 0,0465                         | 0,1488 | 0,0661 | 0,1554 | 0,5486 | 0,0346 | 0,4262             | -0,3023 | 0,6108 | 0,0006  | 0,1460 | 471,7 | 3,0597                | 0,3023         | 0,1541 |  |
| 275                  | 0,0475                         | 0,1481 | 0,0670 | 0,1547 | 0,5480 | 0,0346 | 0,4137             | -0,2980 | 0,6051 | 0,0039  | 0,1439 | 473,1 | 3,0156                | 0,2980         | 0,1534 |  |
| 280                  | 0,0485                         | 0,1475 | 0,0680 | 0,1541 | 0,5475 | 0,0346 | 0,4010             | -0,2936 | 0,5993 | 0,0073  | 0,1418 | 474,5 | 2,9714                | 0,2936         | 0,1527 |  |
| 285                  | 0,0494                         | 0,1468 | 0,0689 | 0,1534 | 0,5469 | 0,0346 | 0,3883             | -0,2892 | 0,5936 | 0,0107  | 0,1396 | 475,8 | 2,9269                | 0,2892         | 0,1521 |  |
| 290                  | 0,0504                         | 0,1462 | 0,0698 | 0,1527 | 0,5464 | 0,0346 | 0,3756             | -0,2848 | 0,5878 | 0,0141  | 0,1375 | 477,2 | 2,8821                | 0,2848         | 0,1514 |  |
| 295                  | 0,0514                         | 0,1455 | 0,0707 | 0,1520 | 0,5458 | 0,0346 | 0,3627             | -0,2804 | 0,5820 | 0,0175  | 0,1354 | 478,5 | 2,8372                | 0,2804         | 0,1507 |  |
| 300                  | 0,0524                         | 0,1449 | 0,0716 | 0,1513 | 0,5453 | 0,0346 | 0,3498             | -0,2759 | 0,5761 | 0,0210  | 0,1332 | 479,8 | 2,7920                | 0,2759         | 0,1500 |  |
| 305                  | 0,0534                         | 0,1442 | 0,0725 | 0,1506 | 0,5447 | 0,0345 | 0,3368             | -0,2714 | 0,5702 | 0,0245  | 0,1310 | 481,2 | 2,7465                | 0,2714         | 0,1494 |  |
| 310                  | 0,0544                         | 0,1435 | 0,0734 | 0,1499 | 0,5442 | 0,0345 | 0,3237             | -0,2669 | 0,5643 | 0,0279  | 0,1289 | 482,5 | 2,7009                | 0,2669         | 0,1487 |  |
| 315                  | 0,0554                         | 0,1429 | 0,0744 | 0,1492 | 0,5436 | 0,0345 | 0,3106             | -0,2624 | 0,5584 | 0,0315  | 0,1267 | 483,8 | 2,6550                | 0,2624         | 0,1480 |  |
| 320                  | 0,0564                         | 0,1422 | 0,0753 | 0,1485 | 0,5430 | 0,0345 | 0,2974             | -0,2578 | 0,5525 | 0,0350  | 0,1245 | 485,0 | 2,6089                | 0,2578         | 0,1473 |  |
| 325                  | 0,0574                         | 0,1416 | 0,0762 | 0,1478 | 0,5425 | 0,0345 | 0,2841             | -0,2532 | 0,5465 | 0,0385  | 0,1223 | 486,3 | 2,5625                | 0,2532         | 0,1466 |  |
| 330                  | 0,0584                         | 0,1409 | 0,0771 | 0,1471 | 0,5419 | 0,0345 | 0,2708             | -0,2486 | 0,5405 | 0,0421  | 0,1200 | 487,6 | 2,5160                | 0,2486         | 0,1459 |  |
| 335                  | 0,0594                         | 0,1402 | 0,0781 | 0,1464 | 0,5414 | 0,0345 | 0,2574             | -0,2440 | 0,5344 | 0,0457  | 0,1178 | 488,9 | 2,4692                | 0,2440         | 0,1452 |  |
| 340                  | 0,0604                         | 0,1395 | 0,0790 | 0,1457 | 0,5408 | 0,0345 | 0,2440             | -0,2394 | 0,5284 | 0,0493  | 0,1156 | 490,1 | 2,4222                | 0,2394         | 0,1445 |  |
| 345                  | 0,0614                         | 0,1389 | 0,0799 | 0,1450 | 0,5402 | 0,0345 | 0,2304             | -0,2347 | 0,5223 | 0,0529  | 0,1133 | 491,4 | 2,3750                | 0,2347         | 0,1438 |  |
| 350                  | 0,0625                         | 0,1382 | 0,0809 | 0,1443 | 0,5397 | 0,0345 | 0,2169             | -0,2300 | 0,5161 | 0,0566  | 0,1111 | 492,6 | 2,3276                | 0,2300         | 0,1431 |  |
| 355                  | 0,0635                         | 0,1375 | 0,0818 | 0,1436 | 0,5391 | 0,0345 | 0,2032             | -0,2253 | 0,5100 | 0,0602  | 0,1088 | 493,8 | 2,2800                | 0,2253         | 0,1424 |  |
| 360                  | 0,0645                         | 0,1369 | 0,0828 | 0,1429 | 0,5385 | 0,0345 | 0,1895             | -0,2206 | 0,5038 | 0,0639  | 0,1065 | 495,0 | 2,2321                | 0,2206         | 0,1417 |  |
| 365                  | 0,0655                         | 0,1362 | 0,0837 | 0,1422 | 0,5379 | 0,0345 | 0,1758             | -0,2158 | 0,4976 | 0,0676  | 0,1042 | 496,3 | 2,1841                | 0,2158         | 0,1410 |  |
| 370                  | 0,0665                         | 0,1355 | 0,0847 | 0,1415 | 0,5374 | 0,0345 | 0,1620             | -0,2111 | 0,4914 | 0,0713  | 0,1019 | 497,5 | 2,1359                | 0,2111         | 0,1403 |  |
| 375                  | 0,0676                         | 0,1348 | 0,0856 | 0,1408 | 0,5368 | 0,0344 | 0,1481             | -0,2063 | 0,4851 | 0,0750  | 0,0996 | 498,7 | 2,0874                | 0,2063         | 0,1396 |  |
| 380                  | 0,0686                         | 0,1341 | 0,0866 | 0,1400 | 0,5362 | 0,0344 | 0,1342             | -0,2015 | 0,4789 | 0,0787  | 0,0973 | 499,9 | 2,0388                | 0,2015         | 0,1389 |  |

Tabella 4.8: Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 1.

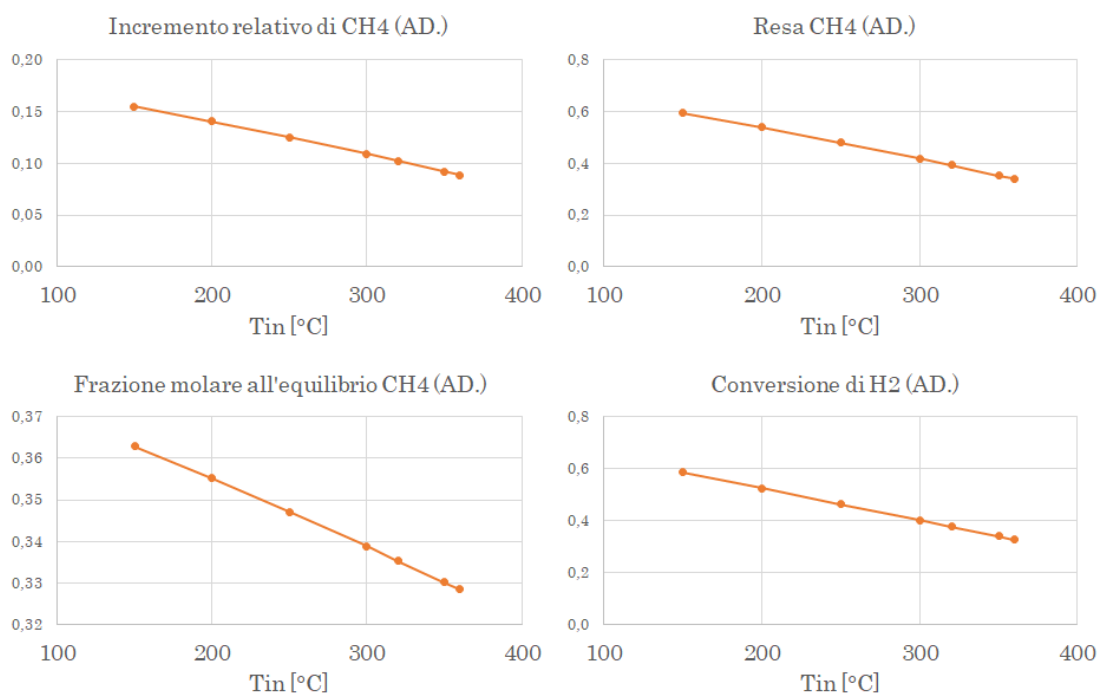


**Figura 4.14:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 1).

Risultati

| T <sub>in</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |        |        |        |        |        | CONVERSIONI LIMITE |         |        |         |        | RESA  | T <sub>out</sub> [°C] | INCREMENTO CH4 |        |  |
|----------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|---------|--------|-------|-----------------------|----------------|--------|--|
|                      | CO                             | CH4    | H2     | CO2    | N2     | H2O    | CO                 | CH4     | H2     | CO2     | CH4    | netto |                       | perc.          | no H2O |  |
| 150                  | 0,0095                         | 0,3629 | 0,0882 | 0,0237 | 0,4883 | 0,0273 | 0,8806             | -0,1548 | 0,5855 | -8,8276 | 0,5943 | 444,0 | 6,2348                | 0,1548         | 0,3731 |  |
| 155                  | 0,0099                         | 0,3622 | 0,0894 | 0,0237 | 0,4879 | 0,0269 | 0,8750             | -0,1534 | 0,5795 | -8,8210 | 0,5890 | 446,1 | 6,1793                | 0,1534         | 0,3722 |  |
| 160                  | 0,0104                         | 0,3614 | 0,0907 | 0,0236 | 0,4875 | 0,0265 | 0,8692             | -0,1520 | 0,5734 | -8,8128 | 0,5837 | 448,1 | 6,1233                | 0,1520         | 0,3712 |  |
| 165                  | 0,0108                         | 0,3607 | 0,0919 | 0,0236 | 0,4870 | 0,0260 | 0,8631             | -0,1506 | 0,5674 | -8,7943 | 0,5783 | 450,1 | 6,0666                | 0,1506         | 0,3703 |  |
| 170                  | 0,0113                         | 0,3599 | 0,0930 | 0,0235 | 0,4866 | 0,0256 | 0,8568             | -0,1492 | 0,5614 | -8,7719 | 0,5729 | 452,0 | 6,0099                | 0,1492         | 0,3694 |  |
| 175                  | 0,0118                         | 0,3591 | 0,0942 | 0,0234 | 0,4862 | 0,0252 | 0,8505             | -0,1478 | 0,5554 | -8,7487 | 0,5674 | 454,0 | 5,9526                | 0,1478         | 0,3684 |  |
| 180                  | 0,0123                         | 0,3584 | 0,0954 | 0,0233 | 0,4857 | 0,0248 | 0,8440             | -0,1464 | 0,5493 | -8,7218 | 0,5619 | 455,9 | 5,8949                | 0,1464         | 0,3675 |  |
| 185                  | 0,0128                         | 0,3576 | 0,0966 | 0,0232 | 0,4853 | 0,0244 | 0,8373             | -0,1449 | 0,5433 | -8,6899 | 0,5564 | 457,9 | 5,8368                | 0,1449         | 0,3665 |  |
| 190                  | 0,0134                         | 0,3568 | 0,0978 | 0,0231 | 0,4848 | 0,0240 | 0,8305             | -0,1435 | 0,5372 | -8,6557 | 0,5508 | 459,8 | 5,7781                | 0,1435         | 0,3656 |  |
| 195                  | 0,0139                         | 0,3560 | 0,0990 | 0,0230 | 0,4844 | 0,0236 | 0,8236             | -0,1420 | 0,5312 | -8,6164 | 0,5452 | 461,7 | 5,7193                | 0,1420         | 0,3646 |  |
| 200                  | 0,0145                         | 0,3552 | 0,1002 | 0,0229 | 0,4840 | 0,0233 | 0,8164             | -0,1405 | 0,5251 | -8,5754 | 0,5395 | 463,6 | 5,6594                | 0,1405         | 0,3637 |  |
| 205                  | 0,0150                         | 0,3545 | 0,1014 | 0,0228 | 0,4835 | 0,0229 | 0,8093             | -0,1390 | 0,5191 | -8,5306 | 0,5338 | 465,5 | 5,6001                | 0,1390         | 0,3628 |  |
| 210                  | 0,0156                         | 0,3537 | 0,1026 | 0,0226 | 0,4831 | 0,0225 | 0,8018             | -0,1376 | 0,5130 | -8,4799 | 0,5281 | 467,3 | 5,5399                | 0,1376         | 0,3618 |  |
| 215                  | 0,0162                         | 0,3529 | 0,1037 | 0,0225 | 0,4826 | 0,0221 | 0,7943             | -0,1360 | 0,5070 | -8,4280 | 0,5223 | 469,1 | 5,4793                | 0,1360         | 0,3609 |  |
| 220                  | 0,0167                         | 0,3521 | 0,1049 | 0,0223 | 0,4822 | 0,0218 | 0,7866             | -0,1345 | 0,5009 | -8,3728 | 0,5165 | 471,0 | 5,4182                | 0,1345         | 0,3599 |  |
| 225                  | 0,0173                         | 0,3513 | 0,1061 | 0,0222 | 0,4817 | 0,0214 | 0,7788             | -0,1330 | 0,4948 | -8,3143 | 0,5106 | 472,8 | 5,3568                | 0,1330         | 0,3589 |  |
| 230                  | 0,0180                         | 0,3504 | 0,1073 | 0,0220 | 0,4812 | 0,0211 | 0,7707             | -0,1315 | 0,4887 | -8,2476 | 0,5047 | 474,6 | 5,2947                | 0,1315         | 0,3580 |  |
| 235                  | 0,0186                         | 0,3496 | 0,1085 | 0,0218 | 0,4808 | 0,0207 | 0,7627             | -0,1299 | 0,4826 | -8,1875 | 0,4988 | 476,4 | 5,2327                | 0,1299         | 0,3570 |  |
| 240                  | 0,0192                         | 0,3488 | 0,1096 | 0,0217 | 0,4803 | 0,0204 | 0,7546             | -0,1284 | 0,4765 | -8,1200 | 0,4929 | 478,2 | 5,1704                | 0,1284         | 0,3561 |  |
| 245                  | 0,0198                         | 0,3480 | 0,1108 | 0,0215 | 0,4799 | 0,0201 | 0,7462             | -0,1268 | 0,4704 | -8,0490 | 0,4869 | 479,9 | 5,1074                | 0,1268         | 0,3551 |  |
| 250                  | 0,0205                         | 0,3472 | 0,1120 | 0,0213 | 0,4794 | 0,0197 | 0,7377             | -0,1252 | 0,4642 | -7,9752 | 0,4808 | 481,7 | 5,0437                | 0,1252         | 0,3542 |  |
| 255                  | 0,0211                         | 0,3463 | 0,1132 | 0,0211 | 0,4789 | 0,0194 | 0,7291             | -0,1236 | 0,4581 | -7,8984 | 0,4747 | 483,4 | 4,9800                | 0,1236         | 0,3532 |  |
| 260                  | 0,0218                         | 0,3455 | 0,1143 | 0,0209 | 0,4785 | 0,0191 | 0,7204             | -0,1221 | 0,4519 | -7,8183 | 0,4686 | 485,2 | 4,9160                | 0,1221         | 0,3522 |  |
| 265                  | 0,0224                         | 0,3447 | 0,1155 | 0,0206 | 0,4780 | 0,0188 | 0,7116             | -0,1205 | 0,4458 | -7,7365 | 0,4625 | 486,9 | 4,8515                | 0,1205         | 0,3513 |  |
| 270                  | 0,0231                         | 0,3438 | 0,1167 | 0,0204 | 0,4775 | 0,0185 | 0,7027             | -0,1188 | 0,4396 | -7,6521 | 0,4563 | 488,6 | 4,7866                | 0,1188         | 0,3503 |  |
| 275                  | 0,0238                         | 0,3430 | 0,1178 | 0,0202 | 0,4770 | 0,0181 | 0,6936             | -0,1172 | 0,4334 | -7,5654 | 0,4501 | 490,3 | 4,7214                | 0,1172         | 0,3493 |  |
| 280                  | 0,0245                         | 0,3422 | 0,1190 | 0,0200 | 0,4766 | 0,0178 | 0,6845             | -0,1156 | 0,4272 | -7,4760 | 0,4438 | 492,0 | 4,6558                | 0,1156         | 0,3484 |  |
| 285                  | 0,0252                         | 0,3413 | 0,1202 | 0,0197 | 0,4761 | 0,0175 | 0,6753             | -0,1140 | 0,4210 | -7,3866 | 0,4375 | 493,7 | 4,5901                | 0,1140         | 0,3474 |  |
| 290                  | 0,0259                         | 0,3405 | 0,1213 | 0,0195 | 0,4756 | 0,0172 | 0,6659             | -0,1123 | 0,4148 | -7,2902 | 0,4312 | 495,4 | 4,5238                | 0,1123         | 0,3464 |  |
| 295                  | 0,0266                         | 0,3396 | 0,1225 | 0,0192 | 0,4751 | 0,0169 | 0,6564             | -0,1107 | 0,4085 | -7,1942 | 0,4249 | 497,1 | 4,4571                | 0,1107         | 0,3455 |  |
| 300                  | 0,0273                         | 0,3388 | 0,1237 | 0,0190 | 0,4746 | 0,0166 | 0,6468             | -0,1090 | 0,4023 | -7,0959 | 0,4185 | 498,7 | 4,3902                | 0,1090         | 0,3445 |  |
| 305                  | 0,0280                         | 0,3379 | 0,1248 | 0,0187 | 0,4742 | 0,0164 | 0,6372             | -0,1073 | 0,3960 | -6,9955 | 0,4121 | 500,4 | 4,3229                | 0,1073         | 0,3435 |  |
| 310                  | 0,0287                         | 0,3371 | 0,1260 | 0,0185 | 0,4737 | 0,0161 | 0,6274             | -0,1057 | 0,3898 | -6,8931 | 0,4056 | 502,0 | 4,2554                | 0,1057         | 0,3426 |  |
| 315                  | 0,0294                         | 0,3362 | 0,1272 | 0,0182 | 0,4732 | 0,0158 | 0,6176             | -0,1040 | 0,3835 | -6,7888 | 0,3992 | 503,7 | 4,1875                | 0,1040         | 0,3416 |  |
| 320                  | 0,0302                         | 0,3353 | 0,1283 | 0,0180 | 0,4727 | 0,0155 | 0,6077             | -0,1023 | 0,3772 | -6,6827 | 0,3927 | 505,3 | 4,1194                | 0,1023         | 0,3406 |  |
| 325                  | 0,0309                         | 0,3345 | 0,1295 | 0,0177 | 0,4722 | 0,0152 | 0,5977             | -0,1006 | 0,3709 | -6,5749 | 0,3861 | 507,0 | 4,0509                | 0,1006         | 0,3396 |  |
| 330                  | 0,0317                         | 0,3336 | 0,1307 | 0,0174 | 0,4717 | 0,0149 | 0,5876             | -0,0989 | 0,3646 | -6,4652 | 0,3796 | 508,6 | 3,9821                | 0,0989         | 0,3387 |  |
| 335                  | 0,0324                         | 0,3327 | 0,1318 | 0,0171 | 0,4712 | 0,0147 | 0,5774             | -0,0972 | 0,3583 | -6,3539 | 0,3730 | 510,2 | 3,9131                | 0,0972         | 0,3377 |  |
| 340                  | 0,0331                         | 0,3319 | 0,1330 | 0,0169 | 0,4707 | 0,0144 | 0,5672             | -0,0954 | 0,3519 | -6,2410 | 0,3664 | 511,8 | 3,8438                | 0,0954         | 0,3367 |  |
| 345                  | 0,0339                         | 0,3310 | 0,1342 | 0,0166 | 0,4702 | 0,0141 | 0,5569             | -0,0937 | 0,3456 | -6,1266 | 0,3598 | 513,5 | 3,7743                | 0,0937         | 0,3357 |  |
| 350                  | 0,0347                         | 0,3301 | 0,1353 | 0,0163 | 0,4697 | 0,0138 | 0,5464             | -0,0920 | 0,3392 | -6,0100 | 0,3531 | 515,1 | 3,7042                | 0,0920         | 0,3348 |  |
| 355                  | 0,0354                         | 0,3293 | 0,1365 | 0,0160 | 0,4693 | 0,0136 | 0,5360             | -0,0902 | 0,3328 | -5,8932 | 0,3464 | 516,7 | 3,6342                | 0,0902         | 0,3338 |  |
| 360                  | 0,0362                         | 0,3284 | 0,1376 | 0,0157 | 0,4688 | 0,0133 | 0,5255             | -0,0885 | 0,3264 | -5,7748 | 0,3397 | 518,3 | 3,5641                | 0,0885         | 0,3328 |  |
| 365                  | 0,0370                         | 0,3275 | 0,1388 | 0,0154 | 0,4683 | 0,0131 | 0,5150             | -0,0867 | 0,3200 | -5,6550 | 0,3330 | 519,9 | 3,4935                | 0,0867         | 0,3318 |  |
| 370                  | 0,0377                         | 0,3266 | 0,1400 | 0,0151 | 0,4678 | 0,0128 | 0,5043             | -0,0850 | 0,3137 | -5,5317 | 0,3263 | 521,5 | 3,4228                | 0,0850         | 0,3309 |  |
| 375                  | 0,0385                         | 0,3258 | 0,1411 | 0,0148 | 0,4673 | 0,0125 | 0,4936             | -0,0832 | 0,3072 | -5,4103 | 0,3195 | 523,2 | 3,3518                | 0,0832         | 0,3299 |  |
| 380                  | 0,0393                         | 0,3249 | 0,1423 | 0,0145 | 0,4668 | 0,0123 | 0,4829             | -0,0815 | 0,3008 | -5,2876 | 0,3127 | 524,8 | 3,2806                | 0,0815         | 0,3289 |  |

Tabella 4.9: Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 2.

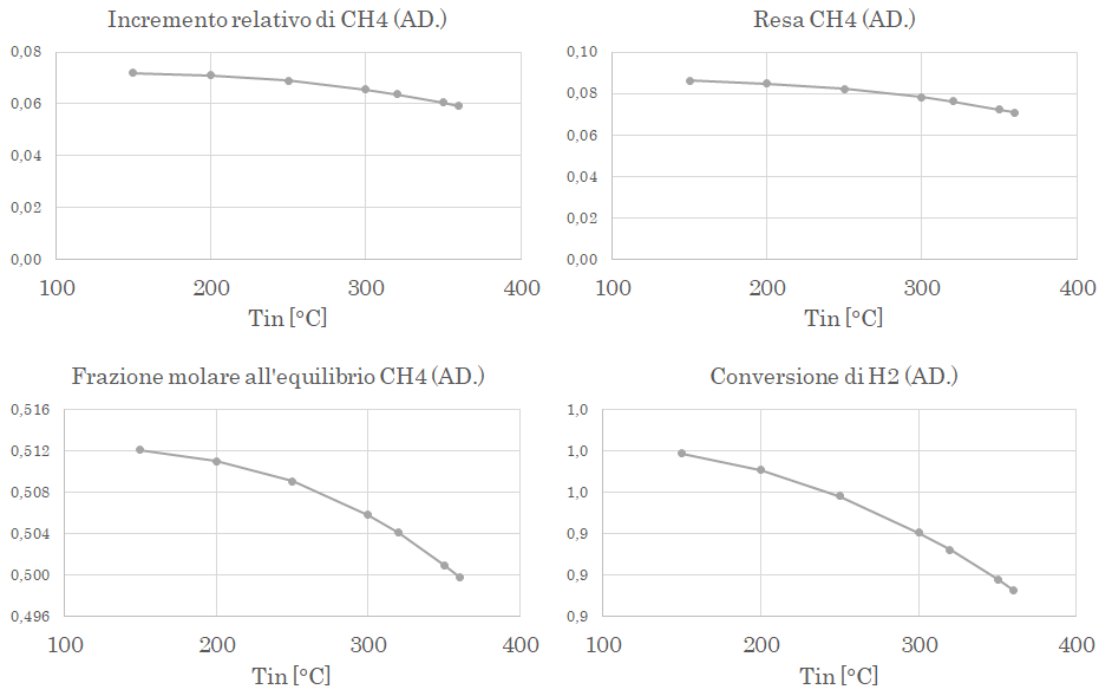


**Figura 4.15:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 2).

## Risultati

| T <sub>in</sub> [°C] | FRAZIONI MOLARI ALL'EQUILIBRIO |        |        |        |        |        | CONVERSIONI LIMITE |         |        |        |        | RESA  | T <sub>out</sub> [°C] | INCREMENTO CH4 |        |  |
|----------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------------|---------|--------|--------|--------|-------|-----------------------|----------------|--------|--|
|                      | CO                             | CH4    | H2     | CO2    | N2     | H2O    | CO                 | CH4     | H2     | CO2    | CH4    | netto |                       | perc.          | no H2O |  |
| 150                  | 0,0002                         | 0,5121 | 0,0017 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0665 | 0,9256             | -0,0720 | 0,9879 | 0,0809 | 0,0861 | 286,8 | 25,4742               | 0,0720         | 0,5486 |  |
| 155                  | 0,0002                         | 0,5120 | 0,0018 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0665 | 0,9145             | -0,0720 | 0,9870 | 0,0809 | 0,0860 | 291,1 | 25,4455               | 0,0720         | 0,5485 |  |
| 160                  | 0,0002                         | 0,5119 | 0,0019 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0664 | 0,9016             | -0,0719 | 0,9860 | 0,0808 | 0,0859 | 295,5 | 25,4148               | 0,0719         | 0,5483 |  |
| 165                  | 0,0003                         | 0,5118 | 0,0021 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0664 | 0,8875             | -0,0718 | 0,9850 | 0,0808 | 0,0858 | 299,9 | 25,3821               | 0,0718         | 0,5482 |  |
| 170                  | 0,0003                         | 0,5117 | 0,0022 | 0,3651 | 0,0544 | 0,0663 | 0,8707             | -0,0717 | 0,9838 | 0,0808 | 0,0856 | 304,2 | 25,3461               | 0,0717         | 0,5481 |  |
| 175                  | 0,0004                         | 0,5116 | 0,0024 | 0,3650 | 0,0544 | 0,0662 | 0,8536             | -0,0716 | 0,9827 | 0,0808 | 0,0855 | 308,6 | 25,3099               | 0,0716         | 0,5479 |  |
| 180                  | 0,0004                         | 0,5115 | 0,0025 | 0,3650 | 0,0544 | 0,0662 | 0,8333             | -0,0715 | 0,9815 | 0,0808 | 0,0854 | 312,9 | 25,2698               | 0,0715         | 0,5478 |  |
| 185                  | 0,0005                         | 0,5114 | 0,0027 | 0,3650 | 0,0544 | 0,0661 | 0,8110             | -0,0713 | 0,9802 | 0,0808 | 0,0852 | 317,3 | 25,2274               | 0,0713         | 0,5476 |  |
| 190                  | 0,0005                         | 0,5113 | 0,0029 | 0,3649 | 0,0544 | 0,0660 | 0,7858             | -0,0712 | 0,9789 | 0,0808 | 0,0851 | 321,6 | 25,1816               | 0,0712         | 0,5474 |  |
| 195                  | 0,0006                         | 0,5111 | 0,0031 | 0,3649 | 0,0544 | 0,0660 | 0,7596             | -0,0711 | 0,9775 | 0,0808 | 0,0849 | 325,9 | 25,1338               | 0,0711         | 0,5472 |  |
| 200                  | 0,0007                         | 0,5110 | 0,0033 | 0,3648 | 0,0543 | 0,0659 | 0,7265             | -0,0709 | 0,9760 | 0,0808 | 0,0848 | 330,2 | 25,0821               | 0,0709         | 0,5470 |  |
| 205                  | 0,0008                         | 0,5108 | 0,0035 | 0,3647 | 0,0543 | 0,0658 | 0,6933             | -0,0708 | 0,9745 | 0,0808 | 0,0846 | 334,4 | 25,0278               | 0,0708         | 0,5468 |  |
| 210                  | 0,0008                         | 0,5107 | 0,0037 | 0,3647 | 0,0543 | 0,0658 | 0,6560             | -0,0706 | 0,9729 | 0,0808 | 0,0844 | 338,7 | 24,9700               | 0,0706         | 0,5466 |  |
| 215                  | 0,0009                         | 0,5105 | 0,0039 | 0,3646 | 0,0543 | 0,0657 | 0,6142             | -0,0704 | 0,9712 | 0,0809 | 0,0842 | 342,9 | 24,9080               | 0,0704         | 0,5464 |  |
| 220                  | 0,0011                         | 0,5103 | 0,0042 | 0,3645 | 0,0543 | 0,0656 | 0,5698             | -0,0703 | 0,9694 | 0,0809 | 0,0840 | 347,1 | 24,8433               | 0,0703         | 0,5462 |  |
| 225                  | 0,0012                         | 0,5102 | 0,0044 | 0,3644 | 0,0543 | 0,0655 | 0,5194             | -0,0701 | 0,9676 | 0,0810 | 0,0837 | 351,3 | 24,7740               | 0,0701         | 0,5459 |  |
| 230                  | 0,0013                         | 0,5100 | 0,0047 | 0,3643 | 0,0543 | 0,0655 | 0,4658             | -0,0699 | 0,9657 | 0,0811 | 0,0835 | 355,5 | 24,7024               | 0,0699         | 0,5457 |  |
| 235                  | 0,0015                         | 0,5097 | 0,0050 | 0,3642 | 0,0543 | 0,0654 | 0,4055             | -0,0696 | 0,9637 | 0,0812 | 0,0832 | 359,6 | 24,6235               | 0,0696         | 0,5454 |  |
| 240                  | 0,0016                         | 0,5095 | 0,0052 | 0,3641 | 0,0543 | 0,0653 | 0,3409             | -0,0694 | 0,9617 | 0,0813 | 0,0829 | 363,8 | 24,5427               | 0,0694         | 0,5451 |  |
| 245                  | 0,0018                         | 0,5093 | 0,0055 | 0,3639 | 0,0543 | 0,0652 | 0,2702             | -0,0692 | 0,9595 | 0,0815 | 0,0826 | 367,8 | 24,4561               | 0,0692         | 0,5448 |  |
| 250                  | 0,0020                         | 0,5090 | 0,0058 | 0,3638 | 0,0542 | 0,0652 | 0,1950             | -0,0689 | 0,9574 | 0,0816 | 0,0823 | 371,9 | 24,3667               | 0,0689         | 0,5445 |  |
| 255                  | 0,0022                         | 0,5088 | 0,0061 | 0,3636 | 0,0542 | 0,0651 | 0,1119             | -0,0686 | 0,9551 | 0,0818 | 0,0820 | 376,0 | 24,2708               | 0,0686         | 0,5442 |  |
| 260                  | 0,0024                         | 0,5085 | 0,0065 | 0,3634 | 0,0542 | 0,0650 | 0,0228             | -0,0684 | 0,9527 | 0,0820 | 0,0817 | 380,0 | 24,1705               | 0,0684         | 0,5439 |  |
| 265                  | 0,0026                         | 0,5082 | 0,0068 | 0,3632 | 0,0542 | 0,0649 | -0,0732            | -0,0681 | 0,9503 | 0,0823 | 0,0813 | 383,9 | 24,0651               | 0,0681         | 0,5435 |  |
| 270                  | 0,0029                         | 0,5079 | 0,0071 | 0,3630 | 0,0542 | 0,0649 | -0,1758            | -0,0677 | 0,9477 | 0,0825 | 0,0809 | 387,9 | 23,9545               | 0,0677         | 0,5432 |  |
| 275                  | 0,0031                         | 0,5076 | 0,0075 | 0,3628 | 0,0542 | 0,0648 | -0,2862            | -0,0674 | 0,9452 | 0,0828 | 0,0806 | 391,8 | 23,8385               | 0,0674         | 0,5428 |  |
| 280                  | 0,0034                         | 0,5073 | 0,0078 | 0,3625 | 0,0541 | 0,0648 | -0,4036            | -0,0671 | 0,9425 | 0,0831 | 0,0801 | 395,7 | 23,7180               | 0,0671         | 0,5424 |  |
| 285                  | 0,0037                         | 0,5069 | 0,0082 | 0,3623 | 0,0541 | 0,0647 | -0,5303            | -0,0667 | 0,9397 | 0,0835 | 0,0797 | 399,5 | 23,5900               | 0,0667         | 0,5420 |  |
| 290                  | 0,0041                         | 0,5066 | 0,0086 | 0,3620 | 0,0541 | 0,0647 | -0,6651            | -0,0663 | 0,9369 | 0,0839 | 0,0793 | 403,3 | 23,4571               | 0,0663         | 0,5416 |  |
| 295                  | 0,0044                         | 0,5062 | 0,0090 | 0,3617 | 0,0541 | 0,0646 | -0,8074            | -0,0659 | 0,9340 | 0,0843 | 0,0788 | 407,1 | 23,3185               | 0,0659         | 0,5412 |  |
| 300                  | 0,0048                         | 0,5058 | 0,0094 | 0,3614 | 0,0541 | 0,0646 | -0,9594            | -0,0655 | 0,9310 | 0,0847 | 0,0783 | 410,9 | 23,1739               | 0,0655         | 0,5407 |  |
| 305                  | 0,0052                         | 0,5054 | 0,0098 | 0,3610 | 0,0540 | 0,0645 | -1,1204            | -0,0651 | 0,9280 | 0,0852 | 0,0778 | 414,6 | 23,0232               | 0,0651         | 0,5403 |  |
| 310                  | 0,0056                         | 0,5050 | 0,0102 | 0,3607 | 0,0540 | 0,0645 | -1,2895            | -0,0647 | 0,9249 | 0,0857 | 0,0773 | 418,2 | 22,8674               | 0,0647         | 0,5398 |  |
| 315                  | 0,0060                         | 0,5045 | 0,0107 | 0,3603 | 0,0540 | 0,0645 | -1,4705            | -0,0642 | 0,9216 | 0,0863 | 0,0767 | 421,9 | 22,7033               | 0,0642         | 0,5393 |  |
| 320                  | 0,0065                         | 0,5041 | 0,0111 | 0,3599 | 0,0540 | 0,0644 | -1,6597            | -0,0637 | 0,9184 | 0,0869 | 0,0761 | 425,5 | 22,5341               | 0,0637         | 0,5388 |  |
| 325                  | 0,0070                         | 0,5036 | 0,0115 | 0,3595 | 0,0539 | 0,0644 | -1,8595            | -0,0632 | 0,9150 | 0,0875 | 0,0756 | 429,0 | 22,3584               | 0,0632         | 0,5383 |  |
| 330                  | 0,0075                         | 0,5031 | 0,0120 | 0,3590 | 0,0539 | 0,0644 | -2,0683            | -0,0627 | 0,9116 | 0,0882 | 0,0749 | 432,5 | 22,1764               | 0,0627         | 0,5378 |  |
| 335                  | 0,0080                         | 0,5026 | 0,0125 | 0,3586 | 0,0539 | 0,0644 | -2,2881            | -0,0622 | 0,9081 | 0,0889 | 0,0743 | 436,0 | 21,9881               | 0,0622         | 0,5372 |  |
| 340                  | 0,0086                         | 0,5021 | 0,0130 | 0,3581 | 0,0539 | 0,0644 | -2,5178            | -0,0616 | 0,9045 | 0,0897 | 0,0736 | 439,4 | 21,7932               | 0,0616         | 0,5367 |  |
| 345                  | 0,0091                         | 0,5016 | 0,0134 | 0,3576 | 0,0538 | 0,0644 | -2,7578            | -0,0611 | 0,9009 | 0,0905 | 0,0730 | 442,8 | 21,5918               | 0,0611         | 0,5361 |  |
| 350                  | 0,0097                         | 0,5010 | 0,0139 | 0,3571 | 0,0538 | 0,0645 | -3,0077            | -0,0605 | 0,8972 | 0,0913 | 0,0723 | 446,2 | 21,3842               | 0,0605         | 0,5355 |  |
| 355                  | 0,0104                         | 0,5004 | 0,0144 | 0,3565 | 0,0538 | 0,0645 | -3,2693            | -0,0599 | 0,8934 | 0,0922 | 0,0715 | 449,5 | 21,1697               | 0,0599         | 0,5349 |  |
| 360                  | 0,0110                         | 0,4998 | 0,0149 | 0,3559 | 0,0537 | 0,0645 | -3,5401            | -0,0592 | 0,8896 | 0,0931 | 0,0708 | 452,8 | 20,9486               | 0,0592         | 0,5343 |  |
| 365                  | 0,0117                         | 0,4992 | 0,0155 | 0,3553 | 0,0537 | 0,0645 | -3,8216            | -0,0586 | 0,8857 | 0,0941 | 0,0700 | 456,0 | 20,7212               | 0,0586         | 0,5337 |  |
| 370                  | 0,0124                         | 0,4986 | 0,0160 | 0,3547 | 0,0537 | 0,0646 | -4,1140            | -0,0579 | 0,8817 | 0,0951 | 0,0692 | 459,2 | 20,4874               | 0,0579         | 0,5330 |  |
| 375                  | 0,0131                         | 0,4980 | 0,0165 | 0,3541 | 0,0536 | 0,0646 | -4,4171            | -0,0573 | 0,8776 | 0,0962 | 0,0684 | 462,4 | 20,2470               | 0,0573         | 0,5324 |  |
| 380                  | 0,0014                         | 0,5036 | 0,0173 | 0,3579 | 0,0543 | 0,0655 | 0,4271             | -0,0566 | 0,8735 | 0,0973 | 0,0676 | 465,5 | 19,9998               | 0,0566         | 0,5389 |  |

**Tabella 4.10:** Risultati dell'analisi termodinamica con reattore adiabatico per la miscela 3.



**Figura 4.16:** Grafici dei risultati dell'analisi termodinamica in funzione della temperatura (reattore adiabatico; miscela 3).

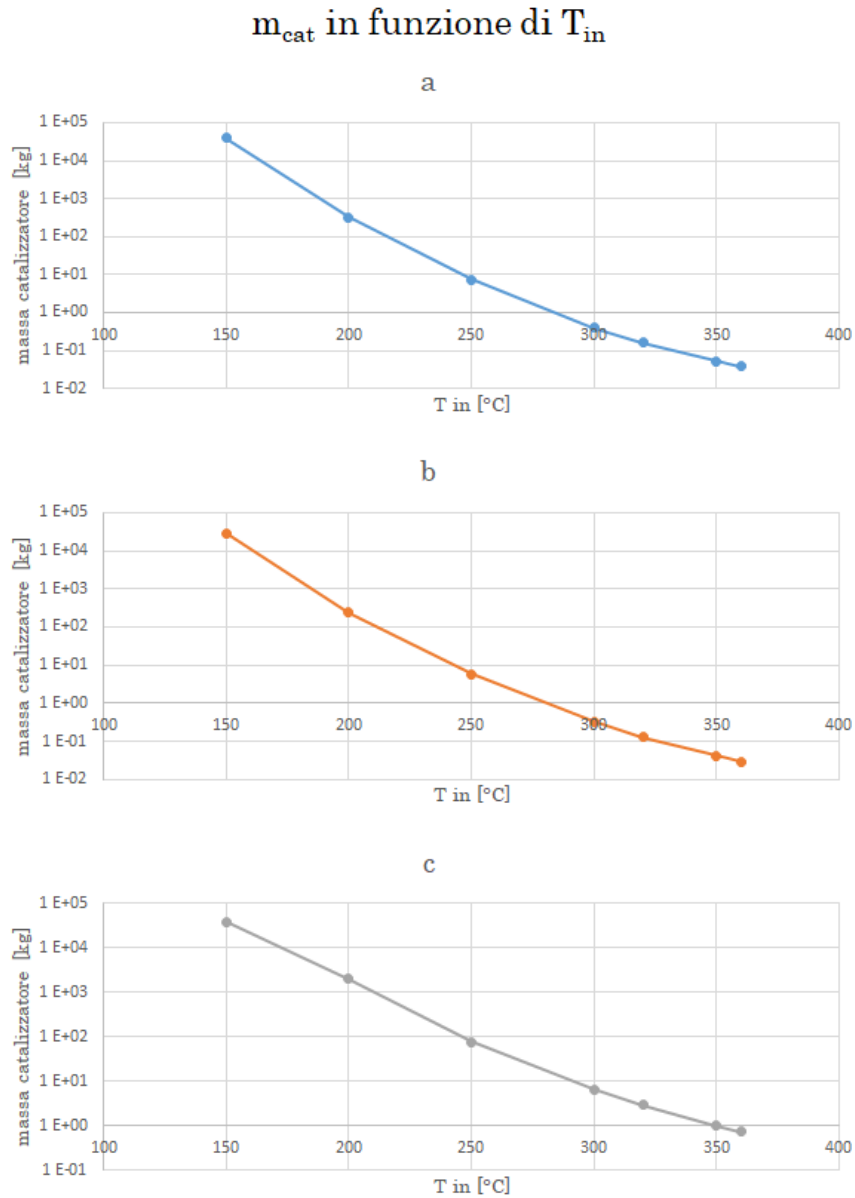
Anche nel caso adiabatico l'analisi termodinamica sottolinea il fatto che le prestazioni di conversione peggiorano con l'aumento della temperatura. Tuttavia, in questo caso i peggioramenti sono più evidenti siccome le reazioni sono esotermiche e il reattore è adiabatico. Le reazioni cedono calore che si accumula nel reattore e aumenta la temperatura della miscela gassosa sfavorendo la cinetica in quanto le reazioni esotermiche sono favorite a basse temperature.

Questi comportamenti sono apprezzabili sia dalle figure 4.14, 4.15 e 4.16 che dalle tabelle 4.8, 4.9 e 4.10.

## 4.2.2 Risultati cinetici

I valori limite di frazione molare di idrogeno usati nel caso isoterma (tabella 4.4), se applicati al caso adiabatico non sono raggiungibili per nessun valore di temperatura per le miscele 1 e 2. Per questo motivo l'analisi cinetica qui di seguito è stata effettuata usando come vincolo un valore di  $y_{H_2}$  tale per cui la variazione relativa

dal limite di  $y_{H_2}$  termodinamico fosse minore del 1%. In questo modo la conversione di idrogeno è pressappoco completa.



**Figura 4.17:** a) miscela 1; b) miscela 2; c) miscela 3

Massa di catalizzatore necessaria per ottenere i valori limite di frazione molare di  $H_2$  in funzione della temperatura in ingresso - reattore adiabatico.



In figura 4.17 sono mostrati i grafici che rappresentano la massa di catalizzatore necessaria per ottenere la frazione molare di idrogeno desiderata nella miscela reagita, in funzione della temperatura della miscela in ingresso al reattore.

Anche in questo caso la massa di catalizzatore cresce molto rapidamente quando la temperatura diminuisce. A parità di temperatura rispetto al caso isoterma la quantità di catalizzatore risulta inferiore di circa un ordine di grandezza. Questo riscontro è coerente col fatto che nel caso adiabatico le prestazioni di conversione sono inferiori rispetto al caso isoterma.

Questo discorso si porta con sé le stesse considerazioni sulle dimensioni dei reattori del caso isoterma.

Anche per il caso adiabatico vale lo stesso procedimento per determinare le dimensioni scelte dei reattori.

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 200           | 0,43  | 4,4   | 10,15 | 3,25E+02       |
| 250           | 0,12  | 1,3   | 10,55 | 7,76E+00       |
| 300           | 0,047 | 0,50  | 10,69 | 4,30E-01       |
| 320           | 0,034 | 0,36  | 10,46 | 1,67E-01       |
| 350           | 0,024 | 0,25  | 10,55 | 5,51E-02       |
| 360           | 0,021 | 0,22  | 10,28 | 3,95E-02       |

**Tabella 4.11:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 1).



| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 200           | 0,40  | 4,2   | 10,61 | 2,58E+02       |
| 250           | 0,11  | 1,2   | 10,58 | 6,07E+00       |
| 300           | 0,043 | 0,45  | 10,36 | 3,33E-01       |
| 320           | 0,032 | 0,34  | 10,65 | 1,36E-01       |
| 350           | 0,022 | 0,23  | 10,55 | 4,30E-02       |
| 360           | 0,020 | 0,21  | 10,72 | 3,17E-02       |

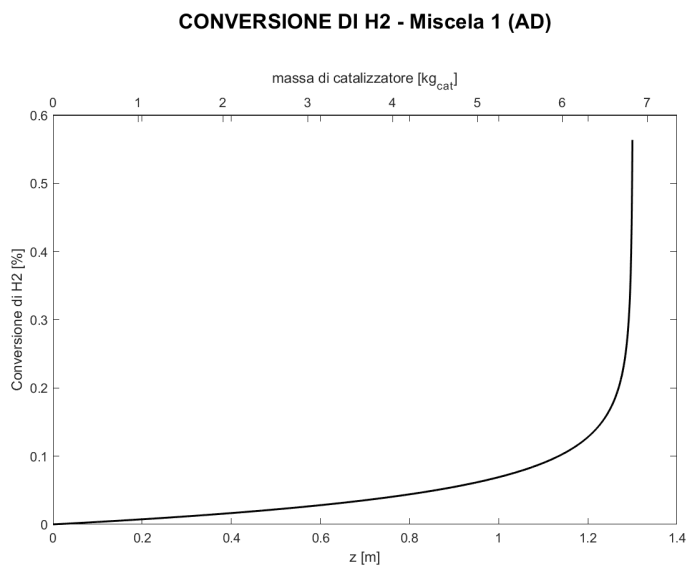
**Tabella 4.12:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 2).

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | L/D   | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|-------|----------------|
| 200           | 0,80  | 8,5   | 10,59 | 2,15E+03       |
| 250           | 0,27  | 2,9   | 10,70 | 8,36E+01       |
| 300           | 0,12  | 1,3   | 10,91 | 7,25E+00       |
| 320           | 0,091 | 0,95  | 10,46 | 3,08E+00       |
| 350           | 0,064 | 0,67  | 10,54 | 1,06E+00       |
| 360           | 0,057 | 0,60  | 10,51 | 7,67E-01       |

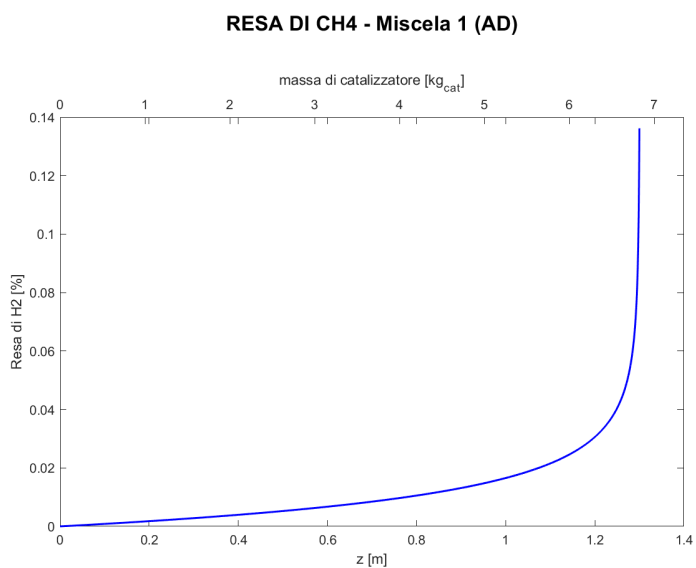
**Tabella 4.13:** Tabella contenente le dimensioni dei reattori scelte in seguito alla sensitivity analysis (reattore adiabatico; miscela 3).

Nelle tabelle 4.11, 4.12 e 4.13 sono riportati le dimensioni decise (diametro e lunghezza) per i reattori adiabatici.

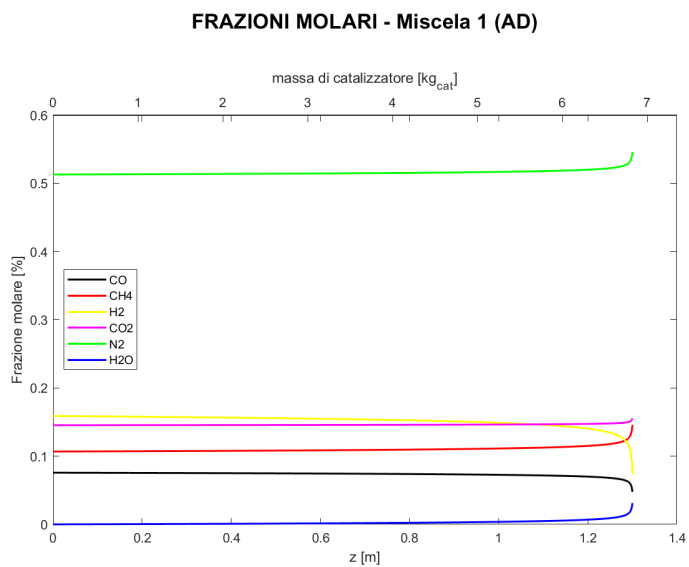
Di seguito, come nel caso isoterma, sono presentati dei grafici ottenuti dal modello implementato su MATLAB, che rappresentano i profili di conversione dell'idrogeno, la resa di metano e le frazioni molari in funzione della coordinata assiale e della massa di catalizzatore. Viene presentato un caso per ogni miscela.



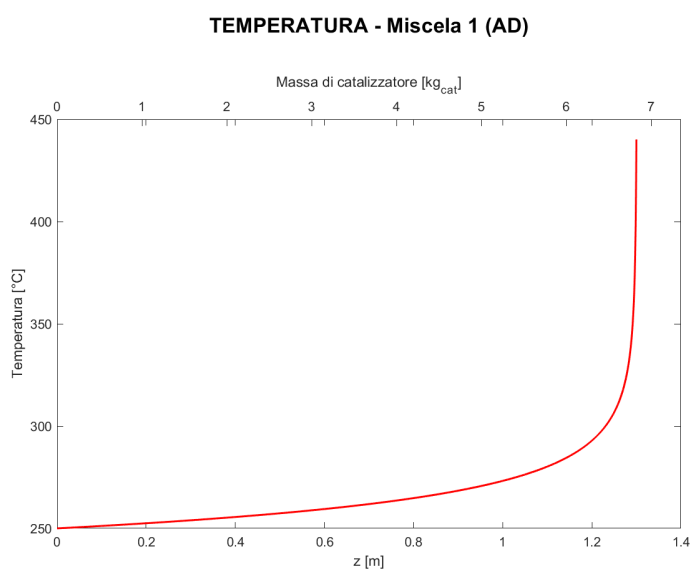
**Figura 4.18:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



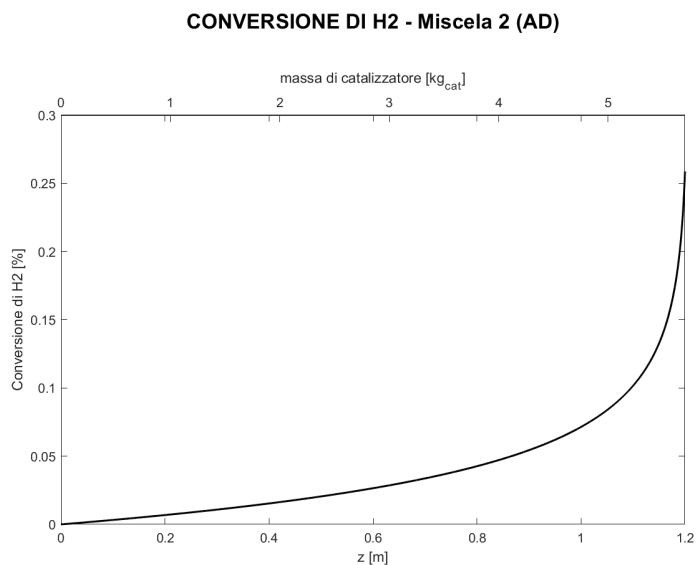
**Figura 4.19:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



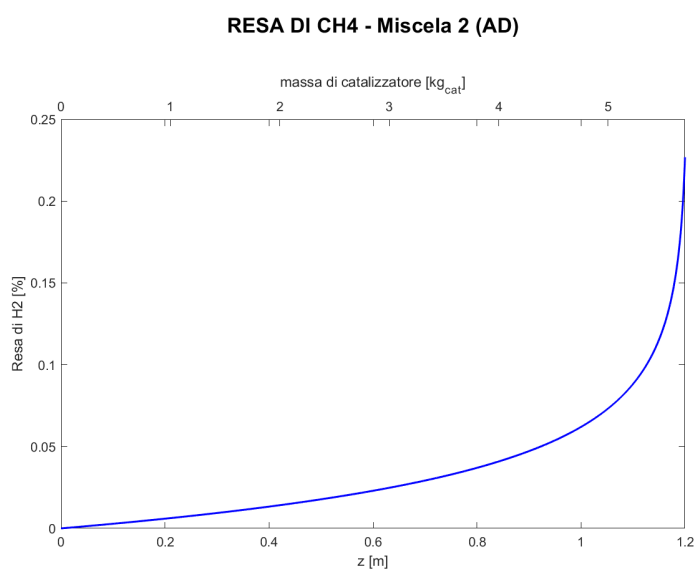
**Figura 4.20:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



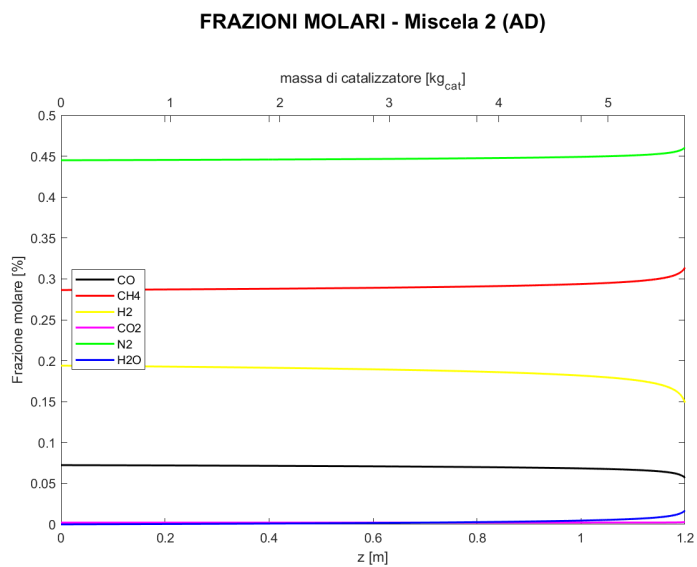
**Figura 4.21:** Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



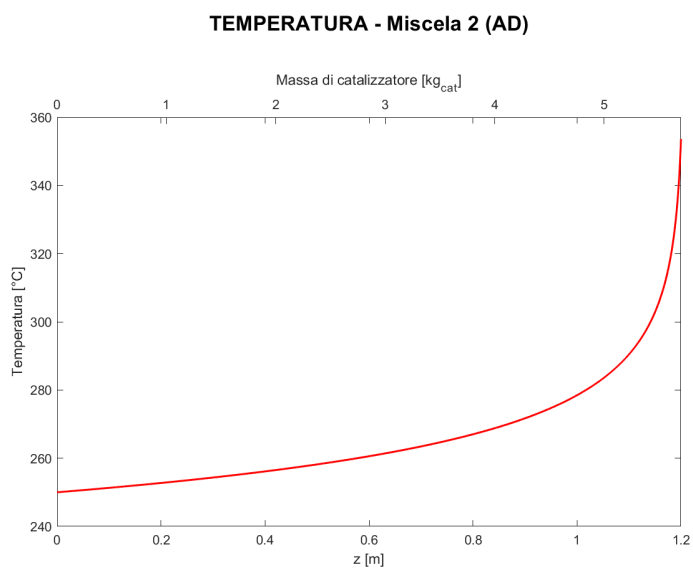
**Figura 4.22:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico.



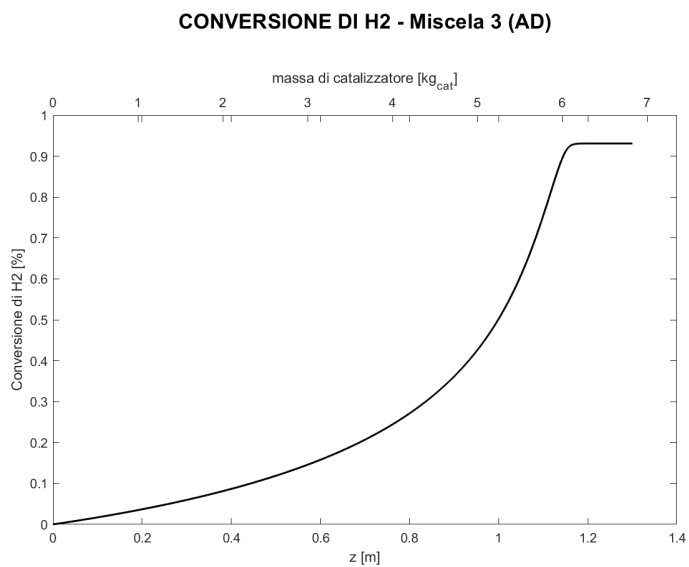
**Figura 4.23:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico.



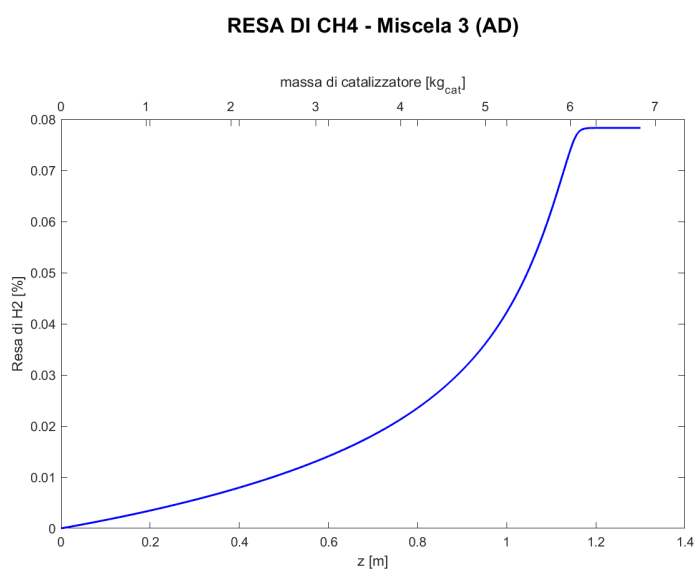
**Figura 4.24:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico.



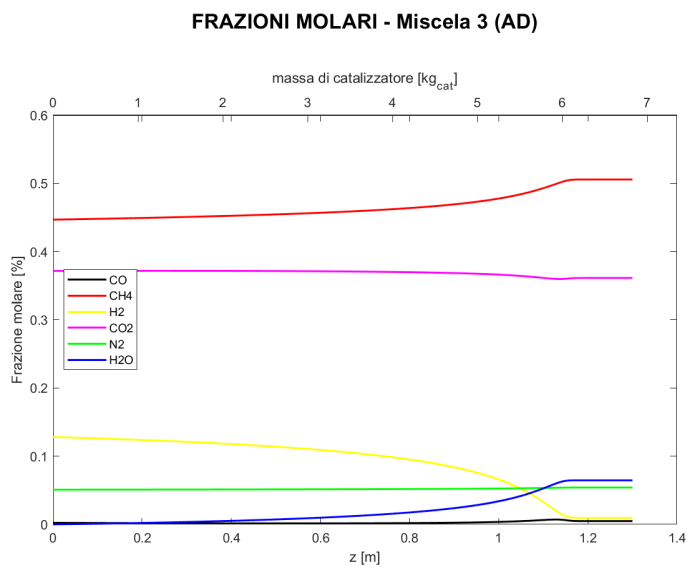
**Figura 4.25:** Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 2;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,11m$ ; reattore adiabatico.



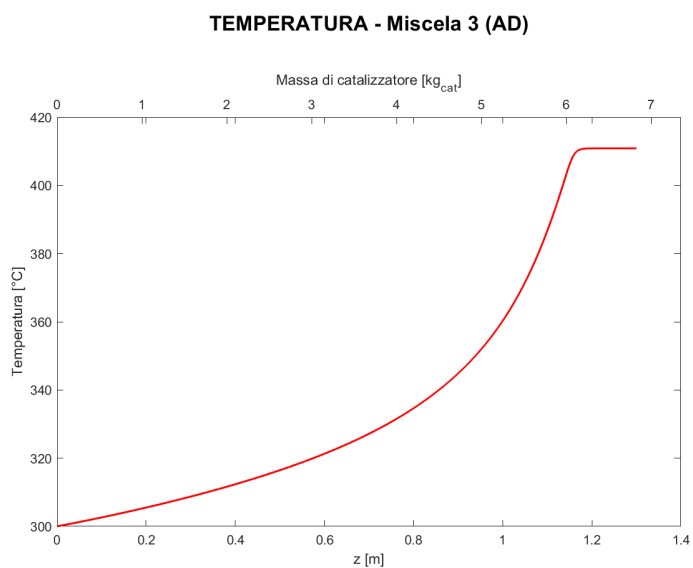
**Figura 4.26:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



**Figura 4.27:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



**Figura 4.28:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.



**Figura 4.29:** Temperatura della miscela in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 3;  $T_{in} = 300^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; reattore adiabatico.

Una differenza evidente che si nota osservando i grafici dei profili di conversione di  $H_2$ , resa di  $CH_4$  e frazioni molari in reattori adiabatici rispetto a quelli isotermi è che le pendenze dei profili aumentano sempre più man mano che si avvanza nel reattore. Ciò è dovuto all'aumentare della temperatura che comporta una cinetica sempre più veloce.

### 4.3 Reattori adiabatici interrefrigerati

Nonostante le prestazioni ottenibili inferiori ai reattori isotermi, i reattori adiabatici sono indubbiamente più pratici da realizzare. Per questo motivo vale la pena approfondire la trattazione.

Si è studiata la soluzione che prevede l'impiego di più reattori adiabatici in serie adoperando delle refrigerazioni tra un reattore e l'altro. In questo modo la miscela gassosa all'ingresso del reattore viene raffreddata e riportata sempre alla stessa temperatura iniziale. Così facendo, un numero teoricamente infinito di reattori e refrigerazioni permetterebbe di ottenere le stesse conversioni dei reattori isotermi. Pertanto, fissati i valori delle dimensioni dei reattori, esisterà un numero di reattori sufficiente per raggiungere i limiti di frazione molare di idrogeno usati per il caso isoterma (tabella 4.4). Per le analisi cinetiche sono stati presi i valori intermedi come nel caso isoterma.

Per le simulazioni sono stati usati reattori aventi lunghezza almeno dieci volte superiore al diametro e tali per cui, entro la fine del singolo reattore, le reazioni riuscissero a svilupparsi completamente.

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | $z_{eq}$ [m] | $z_{eq}/L$ | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|--------------|------------|----------------|
| 200           | 0,43  | 4,4   | 10,8         | 2,46       | 9,75E+02       |
| 250           | 0,12  | 1,3   | 3,11         | 2,39       | 2,33E+01       |
| 300           | 0,047 | 0,50  | 2,09         | 4,17       | 2,15E+00       |

**Tabella 4.14:** Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di  $y_{H_2}$  desiderato; miscela 1, reattori adiabatici interrefrigerati).



---

| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | $z_{eq}$ [m] | $z_{eq}/L$ | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|--------------|------------|----------------|
| 200           | 0,40  | 4,2   | 19,10        | 4,55       | 1,29E+03       |
| 250           | 0,11  | 1,2   | 6,61         | 5,51       | 3,64E+01       |

**Tabella 4.15:** Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di  $y_{H_2}$  desiderato; miscela 2, reattori adiabatici interrefrigerati).

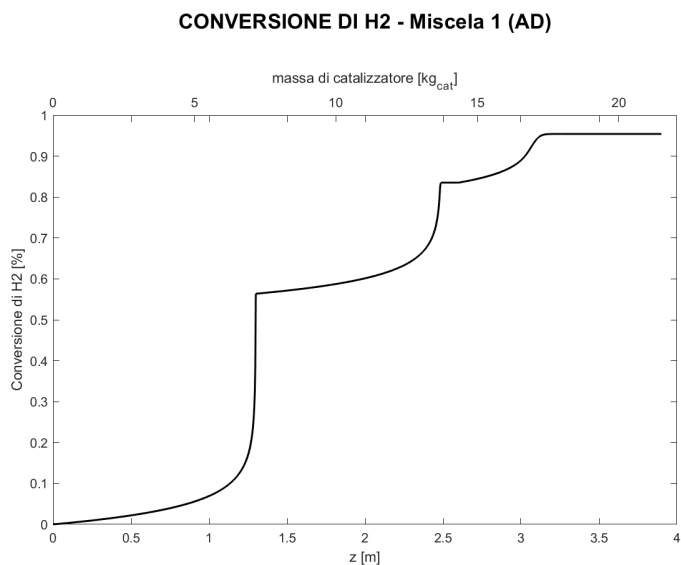
| $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | $z_{eq}$ [m] | $z_{eq}/L$ | $m_{cat}$ [kg] |
|---------------|-------|-------|--------------|------------|----------------|
| 200           | 0,80  | 8,5   | 8,09         | 0,95       | 2,15E+03       |
| 250           | 0,27  | 2,9   | 2,70         | 0,93       | 8,36E+01       |
| 300           | 0,12  | 1,3   | 1,16         | 0,89       | 7,25E+00       |
| 320           | 0,091 | 0,95  | 1,22         | 1,28       | 6,16E+00       |
| 350           | 0,064 | 0,67  | 1,10         | 1,64       | 2,12E+00       |
| 360           | 0,057 | 0,60  | 1,03         | 1,72       | 1,53E+00       |

**Tabella 4.16:** Tabella contenente i reattori per cui si raggiunge il valore di  $y_{H_2}$  desiderato; miscela 1, reattori adiabatici interrefrigerati).

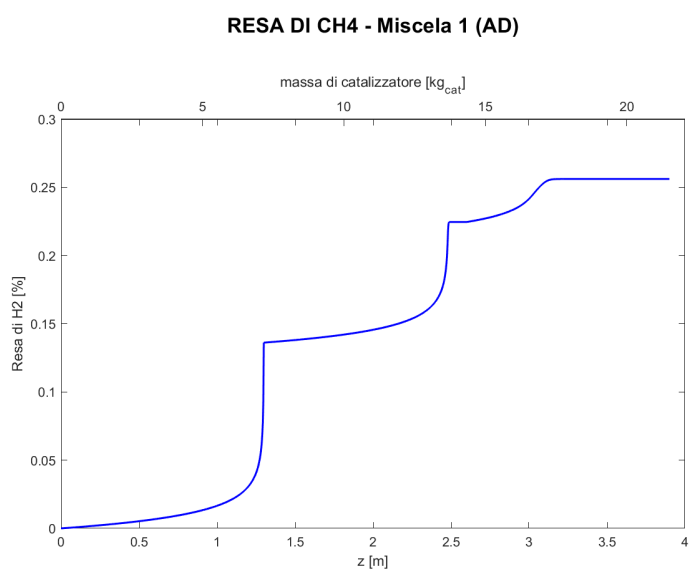
Nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16 sono riportati i dati dei reattori adiabatici che, in seguito ad opportune interrefrigerazioni, permettono di arrivare ai valori obiettivo di frazione molare di idrogeno.

Si noti che per la miscela 3, come osservabile anche in tabella 4.10, quando la temperatura in ingresso è minore di  $310^{\circ}C$  allora è sufficiente un solo reattore adiabatico.

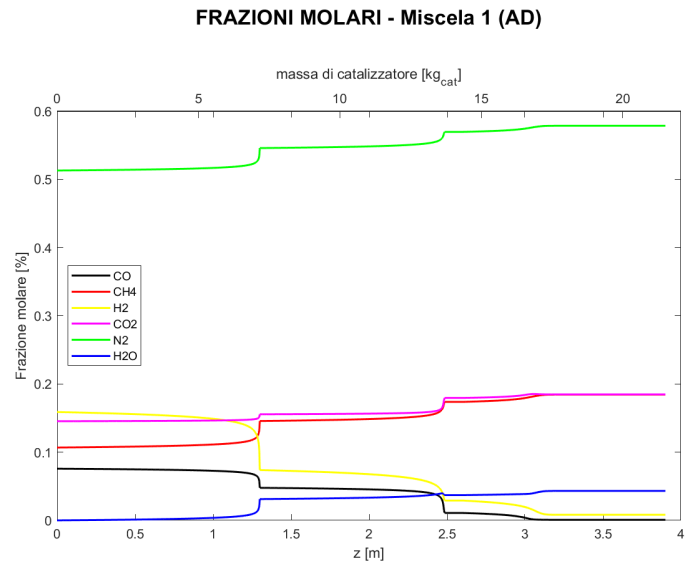
In queste tabelle il valore  $z_{eq}$  si riferisce al valore della coordinata assiale  $z$  al quale si raggiunge l'equilibrio considerando i reattori come se fossero uniti uno con l'altro. In questo modo il rapporto  $z_{eq}/L$  è indicativo del numero di reattori necessari alla completa conversione dei reagenti.



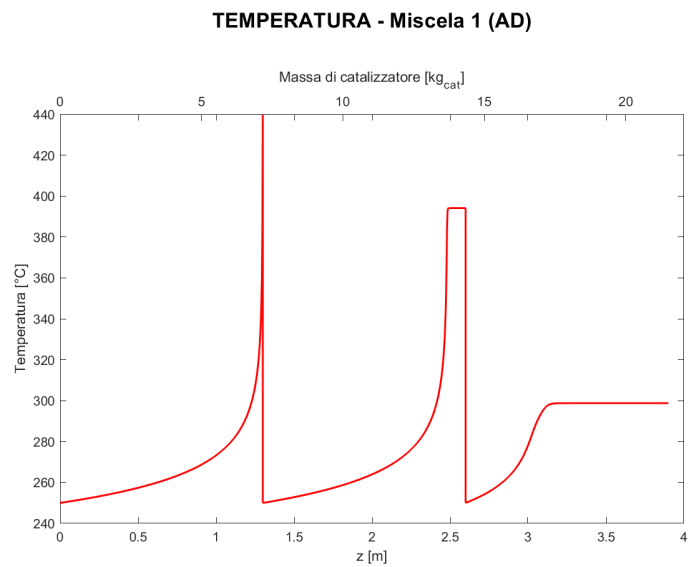
**Figura 4.30:** Conversione di H<sub>2</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati.



**Figura 4.31:** Resa di CH<sub>4</sub> in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati.



**Figura 4.32:** Frazioni molari in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati.



**Figura 4.33:** Temperatura in funzione della coordinata assiale ( $z$ ) e della massa di catalizzatore. Miscela 1;  $T_{in} = 250^{\circ}C$ ;  $D = 0,12m$ ; 3 reattori adiabatici interrefrigerati.

Nelle immagini precedenti sono rappresentati i profili di conversione di  $H_2$ , resa di  $CH_4$ , frazioni molari e temperatura che sviluppa la miscela 1 lungo il suo percorso in 3 reattori adiabatici interrefrigerati.

## 4.4 Configurazioni scelte

In questa sezione sono riportati i reattori e le configurazioni in base all'ottimizzazione secondo i seguenti criteri:

1. I parametri di simulazione ( $T_{in}$ ,  $D$ ,  $L$ ) devono essere tali da raggiungere la frazione molare di idrogeno obiettivo.
2. La massa di catalizzatore necessaria deve essere la minore possibile.
3. Le dimensioni dei reattori devono essere le minori possibili. Questa condizione equivale ad usare la temperatura in ingresso disponibile maggiore.

Questi criteri sono stati considerati nell'ordine in cui sono scritti, per cui criteri scritti prima hanno priorità su quelli successivi.

### 4.4.1 Reattori isotermi

| Miscela | $T_{in}$ [°C] | $D$ [m] | $L$ [m] | $m_{cat}$ [kg] |
|---------|---------------|---------|---------|----------------|
| 1       | 310           | 0,10    | 1,1     | 4,51E+00       |
| 2       | 290           | 0,20    | 2,1     | 3,39E+01       |
| 3       | 360           | 0,10    | 1,1     | 4,04E+00       |

**Tabella 4.17:** Reattori scelti nel caso isoterma per le miscele 1, 2 e 3.).

### 4.4.2 Reattori adiabatici e interrefrigerati

Per i reattori interrefrigerati, come vincolo prioritario è stato considerato il numero di reattori. Per cui le configurazioni con un minore numero di reattori sono stati valutate migliori.

| Miscela | $T_{in}$ [°C] | D [m] | L [m] | $m_{cat}$ [kg] | $n_{reattori}$ |
|---------|---------------|-------|-------|----------------|----------------|
| 1       | 250           | 0,12  | 1,3   | 2,33E+01       | 3              |
| 2       | 200           | 0,40  | 4,2   | 1,29E+03       | 5              |
| 3       | 300           | 0,12  | 1,3   | 7,25E+00       | 1              |

**Tabella 4.18:** Reattori scelti nel caso adiabatico per le miscele 1, 2 e 3.).

## Capitolo 5

# Conclusioni

In questa tesi magistrale è stato esaminato il processo di metanazione per 3 miscele provenienti da processi di conversione termochimica di biomasse. L'analisi si è occupata di reattori isotermi e adiabatici variando le condizioni operative per ottimizzare la conversione di gas di sintesi in metano. È stato possibile effettuare delle simulazioni con MATLAB basandosi sul modello proposto da Xu e Froment (10), che include le reazioni di metanazione di CO e CO<sub>2</sub> e il water gas shift. Le simulazioni sono state effettuate considerando temperature della miscela in ingresso al reattore tra 150 e 360°C.

I risultati delle analisi termodinamiche hanno mostrato che temperature più basse permettono una maggiore conversione dell'idrogeno e, in generale, migliori miscele risultanti in termini di concentrazione di metano. Dalle analisi cinetiche, tuttavia, risulta che per lavorare a temperature basse servono grandi quantità di catalizzatori e dimensioni dei reattori elevate. Ciò è dovuto al fatto che la cinetica di reazione è favorita a temperature maggiori.

Nei reattori adiabatici, è stato osservato che l'incremento di temperatura all'interno del reattore limita le prestazioni ottenibili rispetto a quelli isotermi. Per le miscele 1 e 2 questo peggioramento delle prestazioni è tale da non permettere di raggiungere i valori obiettivo di frazione molare di idrogeno contenuto nella miscela reagita. Per questo motivo sono state studiate le configurazioni che includono più reattori adiabatici collegati in serie in mezzo ai quali il gas subisce una refrigerazione.

È stata quindi eseguita un'ottimizzazione secondo i criteri riportati nella sezione "*Configurazioni scelte*".

Nell'ottica di approfondire il lavoro di questa tesi può essere interessante studiare i risultati ottenibili con altri valori di grado di vuoto e densità del catalizzatore, cioè come si comporterebbero le miscele con altri catalizzatori.

Può essere interessante anche effettuare un'analisi economica vera e propria per capire quali sono i punti cruciali nella progettazione di impianti di questo tipo.

Uno degli obiettivi del progetto in cui è inserito il lavoro di questa tesi è ottenere gas naturale liquefatto (GNL). La liquefazione del gas naturale è un procedimento con vincoli stringenti sulle concentrazioni delle specie presenti, infatti la presenza di impurità può intaccare lo svolgimento del processo oltre che rendere il GNL incompatibile con gli standard richiesti. È quindi necessario che la miscela sia il più pura di metano possibile. Entrando nel merito delle miscele risultanti dei processi di metanazione indagati in questa tesi vanno fatte alcune considerazioni. È necessario rimuovere la quasi totalità di componenti presenti diversi dal metano. Rimuovere l'H<sub>2</sub>O è relativamente semplice in quanto si può fare con processi di disidratazione e, in ogni caso, non è presente in grandi quantità; il CO è presente in quantità infime che potrebbero essere tollerate; CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> invece sono presenti in quantità piuttosto importanti ma la loro rimozione non è banale. Ciononostante è cruciale che vengano rimossi, in particolare la CO<sub>2</sub> perché può causare problemi nel processo di liquefazione.

Il tipo di tecnologia studiata in questa tesi può trovare impiego in diverse applicazioni. Un approccio interessante è rappresentato dall'integrazione della metanazione con le fonti rinnovabili. Ad esempio, citando un'applicazione in ambito "Power-to-gas" (PtG), si potrebbe integrare la metanazione con H<sub>2</sub> derivante dall'elettrolisi dell'acqua sfruttando energia elettrica derivante da fonti rinnovabili. Ciò permetterebbe di lavorare in condizioni stechiometriche e quindi di consumare interamente CO e CO<sub>2</sub> contenuti nelle miscele, aumentando di gran lunga la resa di CH<sub>4</sub>. Ottenere una miscela di metano più "pura", cioè meno diluita da altre specie non è da sottovalutare. Infatti, separare le specie all'interno della miscela non è sempre semplice, per cui, la possibilità di convertirle in metano è un ottimo risultato.

# Nomenclature

|                    |   |
|--------------------|---|
| $\bar{h}_k$        | Entalpia molare della specie k [ $\frac{kJ}{kmol}$ ]  |
| $\bar{h}_{form,k}$ | Entalpia molare di formazione della specie k [ $\frac{kJ}{kmol}$ ]                              |
| $\bar{h}_{in,i}$   | Entalpia molare in ingresso della specie i [ $\frac{kJ}{kmol}$ ]                                |
| $\bar{h}_{out,i}$  | Entalpia molare in uscita della specie i [ $\frac{kJ}{kmol}$ ]                                  |
| $\bar{h}_{sens,k}$ | Entalpia molare della specie k [ $\frac{kJ}{kmol}$ ]  |
| $\bar{s}_j$        | Entropia molare della specie j [ $\frac{kJ}{kmol \cdot K}$ ]                                    |
| $\epsilon$         | Grado di vuoto [-]  |
| $dz$               | Altezza della cella [ $m$ ]   |
| $H^\circ$          | Entalpia molare standard [ $\frac{kJ}{mol}$ ]   |
| $H_{298,15}^\circ$ | Entalpia molare standard a 298,15 K [ $\frac{kJ}{mol}$ ]  |
| $K$                | Temperatura [ $K$ ]   |
| $K_1$              | Costante di equilibrio della reazione 3.1 [ $bar^{1/2}$ ]                                       |
| $k_1$              | Coefficiente di velocità della reazione 3.1 [ $\frac{kmol \cdot bar^{1/2}}{kg_{cat} \cdot h}$ ] |
| $K_2$              | Costante di equilibrio della reazione 3.2 [-]   |
| $k_2$              | Coefficiente di velocità della reazione 3.2 [ $\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}$ ]                 |
| $K_3$              | Costante di equilibrio della reazione 3.3 [ $bar^{1/2}$ ]                                       |



## NOMENCLATURE

---

|             |   |
|-------------|---|
| $k_3$       | Coefficiente di velocità della reazione 3.3 $[\frac{kmol \cdot bar^{1/2}}{kg_{cat} \cdot h}]$ |
| $K_{CO_2}$  | Costante di adsorbimento per $CO_2$ $[bar^{-1}]$  |
| $K_{CO}$    | Costante di adsorbimento per $CO$ $[bar^{-1}]$  |
| $K_{H_2O}$  | Costante di adsorbimento per $H_2O$ $[-]$   |
| $K_{H_2}$   | Costante di adsorbimento per $H_2$ $[bar^{-1}]$   |
| $m_{cat}$   | Massa di catalizzatore $[kg]$   |
| $n_p$       | Numero di prodotti  |
| $n_r$       | Numero di reagenti  |
| $n_{in,i}$  | Portata molare in ingresso della specie $i$ $[\frac{kmol}{h}]$                                |
| $n_{out,i}$ | Portata molare in uscita della specie $i$ $[\frac{kmol}{h}]$                                  |
| $p_{CH_4}$  | Pressione parziale di $CH_4$ $[bar]$  |
| $p_{CO_2}$  | Pressione parziale di $CO_2$ $[bar]$  |
| $p_{CO}$    | Pressione parziale di $CO$ $[bar]$  |
| $p_{H_2O}$  | Pressione parziale di $H_2O$ $[bar]$  |
| $p_{H_2}$   | Pressione parziale di $H_2$ $[bar]$   |
| $R$         | Costante universale dei gas $[\frac{kJ}{kmol \cdot K}]$                                       |
| $r_1$       | Velocità della reazione 3.1 $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                                 |
| $r_2$       | Velocità della reazione 3.2 $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                                 |
| $r_3$       | Velocità della reazione 3.3 $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                                 |
| $r_{CH_4}$  | Velocità di formazione di $CH_4$ $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                            |
| $r_{CO_2}$  | Velocità di formazione di $CO_2$ $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                            |
| $r_{CO}$    | Velocità di formazione di $CO$ $[\frac{kmol}{kg_{cat} \cdot h}]$                              |

## NOMENCLATURE

---

$r_{H_2O}$  Velocità di formazione di  $H_2O$  [ $\frac{kmol}{kg_{cat}\cdot h}$ ]

$r_{H_2}$  Velocità di formazione di  $H_2$  [ $\frac{kmol}{kg_{cat}\cdot h}$ ]

$\rho_{cat}$  Densità del catalizzatore [ $\frac{kg}{m^3}$ ]

$S$  Area della sezione del reattore [ $m^2$ ]

$S^\circ$  Entropia molare standard a 298,15 K [ $\frac{J}{mol\cdot K}$ ]

$T_r$  Temperatura di riferimento [ $K$ ]

$V_{cella}$  Volume della cella [ $m^3$ ]

# Bibliografia

- [1] International Energy Agency. Key world energy statistics, 2021. URL <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021>.
- [2] International Energy Agency, 2021. URL <https://www.iea.org/regions/europe/natural-gas>.
- [3] International Energy Agency. World energy outlook 2023, 2023. URL <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023?language=it>. Licenza CC BY 4.0.
- [4] Institute for Energy Economics and Financial Analysis. Global lng outlook 2024-2028, 2024.
- [5] Patrizia Frontera, Anastasia Macario, Marco Ferraro, and PierLuigi Antonucci. Supported catalysts for co2 methanation: A review. *Catalysts*, 7(2), 2017. doi: 10.3390/catal7020059.
- [6] Jiajian Gao, Yingli Wang, Yuan Ping, Dacheng Hu, Guangwen Xu, Fangna Gu, and Fabing Su. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.*, 2:2358–2368, 2012. doi: 10.1039/C2RA00632D.
- [7] Woo Jin Lee, Chaoen Li, Hermawan Prajitno, Jiho Yoo, Jim Patel, Yunxia Yang, and Seng Lim. Recent trend in thermal catalytic low temperature co2 methanation: A critical review. *Catalysis Today*, 368:2–19, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.017>.
- [8] Carlos V. Miguel, Miguel A. Soria, Adélio Mendes, and Luis M. Madeira. Direct co2 hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust

- streams – a thermodynamic study. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 22:1–8, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.11.010>.
- [9] National Institute of Standards and Technology. Chemistry webbook. URL <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [10] Jianguo Xu and Gilbert F. Froment. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE JOURNAL*, 35:88–96, 1989. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>.