

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Modellazione della reazione di
metanazione atmosferica**



Relatori

prof. Samir Bensaid
prof. Raffaele Pirone

Candidato

Alessio Tauro

Ottobre 2022

Ai miei nonni, i miei genitori e mia sorella

Indice

Indice delle figure	IV
Indice delle tabelle	VII
1 Introduzione	1
2 Overview Tecnologica	5
2.1 Produzione di idrogeno	5
2.1.1 Steam Reforming	5
2.1.2 Elettrolisi dell'acqua	6
2.2 Cattura della CO ₂	7
2.3 Metanazione classica.....	7
2.4 Metanazione atmosferica.....	8
3 Metodologia	11
3.1 Metanazione Classica	11
3.1.1 Risoluzione numerica.....	16
3.1.2 Analisi di sensitività.....	18
3.1.3 Parzializzazione della corrente di feed.....	19
3.2 Metanazione atmosferica.....	21
3.2.1 Adsorbimento.....	22
3.2.2 Equilibrio Locale.....	23
3.2.3 Cinetica di adsorbimento	24
3.2.4 Reazione di Metanazione	25
3.2.5 Bilancio Entalpico.....	26
3.2.6 Risoluzione numerica.....	27
3.3 Valutazione delle proprietà termodinamiche e di trasporto	31
3.3.1 Densità	31
3.3.2 Diffusività	32
3.3.3 Viscosità.....	32
3.3.4 Conducibilità termica.....	33
3.3.5 Capacità termica.....	34
3.3.6 Entalpia di reazione.....	34
3.3.7 Coefficiente di scambio di calore globale.....	35
3.3.8 Coefficiente di scambio di materia solido-gas.....	36
3.3.9 Coefficiente di scambio di calore solido-gas	37
4 Risultati.....	39
4.1 Modello stazionario.....	39
4.1.1 Analisi di sensitività.....	44

4.1.2	Parzializzazione della corrente di feed.....	50
4.2	Modello Transitorio.....	55
4.2.1	Teoria dell'equilibrio locale.....	57
4.2.2	Cinetica di adsorbimento	58
4.2.3	Reazione di Metanazione	66
4.2.4	Bilancio Entalpico.....	71
4.2.5	Variazione della concentrazione di idrogeno.....	74
5	Conclusioni	79
6	Prospettive future	81
7	Indice dei simboli e delle sigle utilizzate	83
8	Bibliografia	85
	Ringraziamenti	88

Indice delle figure

Figura 1.1 Trend delle temperature medie globali [1]	1
Figura 1.2 Emissioni di CO ₂ su scala globale (in gigatonnelate) [3].....	2
Figura 1.3 Prodotti ad alto valore aggiunto ottenibili da l'idrogenazione catalitica della CO ₂ [8].....	3
Figura 1.4 Time-line dei progetti di impianti PtG al 2018 [10].....	4
Figura 2.1 Principali varianti di elettrolizzatori [13]	6
Figura 2.2 Consumo di H ₂ per la riduzione del catalizzatore al variare della temperatura [14]	7
Figura 2.3 Configurazione impiantistica metanazione [14].....	8
Figura 2.4 Schema di processo proposto [17].....	9
Figura 2.5 Meccanismo di reazione proposto per le fasi di adsorbimento (Step 1) e Metanazione (Step 2) [17]	10
Figura 3.1 Reattore multi-tubo a letto fisso.	11
Figura 3.2 Profilo termico e di concentrazione lungo la coordinata radiale del pellet	11
Figura 3.3 Schema del modello computazionale del reattore	16
Figura 3.4 Schema di processo. Figura con modifiche da [18]	19
Figura 3.5 Schema di calcolo computazionale	28
Figura 3.6 Schema riassuntivo della function MATLAB	31
Figura 4.1 Profili termici gas e solido.....	40
Figura 4.2 Profili di composizione.....	40
Figura 4.3 Velocità di reazione e profilo termico	40
Figura 4.4 Conversione lungo il reattore	40
Figura 4.5 Densità media	41
Figura 4.6 Velocità superficiale	41
Figura 4.7 Viscosità della miscela	41
Figura 4.8 Capacità termica della miscela	41
Figura 4.9 Diffusività effettiva della miscela	41
Figura 4.10 Conducibilità termica della miscela	41
Figura 4.11 Profili diffusività binaria dei singoli componenti e della miscela.....	43
Figura 4.12 Profili di conducibilità termica dei singoli componenti e della miscela	43
Figura 4.13 Profili di temperatura con diverse correlazioni per il coeff. di scambio termico globale.....	43
Figura 4.14 Coeff. di scambio termico globale con diverse correlazioni	43
Figura 4.15 Profili di temperatura al variare di D_p	44
Figura 4.16 Profili di conversione al variare di D_p	44
Figura 4.17 Composizione secca finale al variare di D_p	44
Figura 4.18 Profili di temperatura al variare di D_t/D_p	45
Figura 4.19 Profili di conversione al variare di D_t/D_p	45
Figura 4.20 Composizione secca finale al variare di D_t/D_p	45
Figura 4.21 Profili di temperatura al variare di NT	47
Figura 4.22 Profili di conversione al variare di NT	47
Figura 4.23 Composizione secca finale al variare di NT	47
Figura 4.24 Profili di temperatura al variare di T_c	48
Figura 4.25 Profili di conversione al variare di T_c	48
Figura 4.26 Composizione secca finale al variare di T_c	48
Figura 4.27 Profili di temperatura al variare della frazione di catalizzatore	49
Figura 4.28 Profili di conversione al variare della frazione di catalizzatore	49
Figura 4.29 Composizione secca finale al variare della frazione di catalizzatore	49
Figura 4.30 Profili temperatura reattore 1 parzializzato	51
Figura 4.31 Profili conversione reattore 1 parzializzato	51
Figura 4.32 Composizione secca reattore 1 parzializzato.....	51

Figura 4.33 Composizione secca reattore 2 parzializzato.....	51
Figura 4.34 Profili temperatura reattore 2 parzializzato (senza condensazione).....	51
Figura 4.35 Profili conversione reattore 2 parzializzato (senza condensazione).....	51
Figura 4.36 Composizione reattore 1 parzializzato	53
Figura 4.37 Composizione secca reattore 2 parzializzato (senza condensazione).....	53
Figura 4.38 Profili temperatura reattore 2 parzializzato (senza condensazione).....	53
Figura 4.39 Profili conversione reattore 2 parzializzato (senza condensazione).....	53
Figura 4.40 Isotherme al variare di K_L	55
Figura 4.41 Profili di concentrazione di CO_2	57
Figura 4.42 Profili di concentrazione di CO_2	57
Figura 4.43 $K_L = 10^5$ plot n.1	59
Figura 4.44 $K_L = 10^5$ plot n.2	59
Figura 4.45 $K_L = 10^5$ plot n.3	59
Figura 4.46 $K_L = 10^5$ plot n.4.....	59
Figura 4.47 $K_L = 10^3$ plot n.1	60
Figura 4.48 $K_L = 10^3$ plot n.2.....	60
Figura 4.49 $K_L = 10^3$ plot n.3.....	60
Figura 4.50 $K_L = 10^3$ plot n.4.....	60
Figura 4.51 $K_L = 10^2$ plot n.1	61
Figura 4.52 $K_L = 10^2$ plot n.2.....	61
Figura 4.53 $K_L = 10^2$ plot n.3	61
Figura 4.54 $K_L = 10^2$ plot n.4.....	61
Figura 4.55 $K_L = 10$ plot n.1	62
Figura 4.56 $K_L = 10$ plot n.2.....	62
Figura 4.57 $K_L = 10$ plot n.3.....	62
Figura 4.58 $K_L = 10$ plot n.4.....	62
Figura 4.59 $K_L = 1$ plot n.1	63
Figura 4.60 $K_L = 1$ plot n.2.....	63
Figura 4.61 $K_L = 1$ plot n.3	63
Figura 4.62 $K_L = 1$ plot n.4.....	63
Figura 4.63 Profili di concentrazione in fase gas nel tempo ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$).....	64
Figura 4.64 Variazione del profilo di concentrazione nel solido prima e dopo il lavaggio ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$).....	64
Figura 4.65 Profili della velocità netta di adsorbimento ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$).....	65
Figura 4.66 $k_r = 10^{-4}$ plot n.1	67
Figura 4.67 $k_r = 10^{-4}$ plot n.2	67
Figura 4.68 $k_r = 10^{-4}$ plot n.3	67
Figura 4.69 $k_r = 10^{-4}$ plot n.4	67
Figura 4.70 $k_r = 10^{-3}$ plot n.1	68
Figura 4.71 $k_r = 10^{-3}$ plot n.2	68
Figura 4.72 $k_r = 10^{-3}$ plot n.3	68
Figura 4.73 $k_r = 10^{-3}$ plot n.4	68
Figura 4.74 $k_r = 10^{-2}$ plot n.1	69
Figura 4.75 $k_r = 10^{-2}$ plot n.2	69
Figura 4.76 $k_r = 10^{-2}$ plot n.3	69
Figura 4.77 $k_r = 10^{-2}$ plot n.4	69
Figura 4.78 $k_r = 10^{-1}$ plot n.1	70
Figura 4.79 $k_r = 10^{-1}$ plot n.2	70
Figura 4.80 $k_r = 10^{-1}$ plot n.3	70
Figura 4.81 $k_r = 10^{-1}$ plot n.4	70

Figura 4.82 Profili termici durante la fase di adsorbimento	71
Figura 4.83 Profili termici a $k_r = 10^{-4}$	72
Figura 4.84 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-4}$	72
Figura 4.85 Profili termici a $k_r = 10^{-3}$	72
Figura 4.86 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-3}$	72
Figura 4.87 Profili termici a $k_r = 10^{-2}$	73
Figura 4.88 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-2}$	73
Figura 4.89 Profili termici a $k_r = 10^{-1}$	73
Figura 4.90 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-1}$	73
Figura 4.91 Profili termici 5% H ₂	74
Figura 4.92 Velocità di reazione 5% H ₂	74
Figura 4.93 Profili termici 15% H ₂	75
Figura 4.94 Velocità di reazione 15% H ₂	75
Figura 4.95 Profili termici 30% H ₂	76
Figura 4.96 Velocità di reazione 30% H ₂	76
Figura 4.97 Profili termici 50% H ₂	76
Figura 4.98 Velocità di reazione 50% H ₂	76
Figura 4.99 Profili termici 75% H ₂	77
Figura 4.100 Velocità di reazione 75% H ₂	77
Figura 5.1 Composizione della corrente uscente (50% H ₂ nel feed)	79
Figura 5.2 Composizione della corrente uscente a seguito di rimozione (totale) di H ₂ O e N ₂	79

Indice delle tabelle

Tabella 2.1 Specifiche degli elettrolizzatori [13]	6
Tabella 3.1 Dati e condizioni operative	12
Tabella 3.2 Composizione iniziale	12
Tabella 3.3 Valori costanti cinetiche	14
Tabella 3.4 Valori analizzati D_p	18
Tabella 3.5 Valori analizzati D_t/D_p	18
Tabella 3.6 Valori analizzati NT	18
Tabella 3.7 Valori analizzati T_c	18
Tabella 3.8 Valori analizzati frazione catalizzatore	18
Tabella 3.9 Dati e condizioni operative	21
Tabella 3.10 Composizione iniziale	21
Tabella 3.11 Composizione feed reattivo	25
Tabella 3.12 Duarata simulazione fasi di processo	30
Tabella 4.1 Risultati modello stazionario	39
Tabella 4.2 Risultati sensitività D_p	44
Tabella 4.3 Risultati sensitività D_t/D_p	45
Tabella 4.4 Risultati sensitività NT	47
Tabella 4.5 Risultati sensitività T_c	48
Tabella 4.6 Risultati sensitività frazione catalizzatore	49
Tabella 4.7 Risultati sensitività parzializzazione reattore 1	50
Tabella 4.8 Risultati sensitività parzializzazione reattore 2	50
Tabella 4.9 Risultati sensitività parzializzazione reattore 1	52
Tabella 4.10 Risultati sensitività parzializzazione reattore 2 (senza condensazione)	52
Tabella 4.11 Valori di K_L analizzati	56
Tabella 4.12 Composizione Corrente Flue Gas	56
Tabella 4.13 Composizione Corrente Lavaggio	56
Tabella 4.14 Tempi simulazione	56
Tabella 4.15 Valori di K_L e k_a analizzati	58
Tabella 4.16 Valori scelti per i parametri di simulazione	64
Tabella 4.17 Valori di k_r analizzati	66
Tabella 4.18 Composizione Corrente Reazione	66
Tabella 4.19 Composizione feed reattivo	74
Tabella 4.20 Composizione feed reattivo	75
Tabella 4.21 Composizione feed reattivo	75
Tabella 4.22 Composizione feed reattivo	76
Tabella 4.23 Composizione feed reattivo	77

1 Introduzione

Da ormai alcuni decenni a questa parte, la temperatura media globale è in continuo aumento ed ha già superato di 1°C la temperatura media dei livelli preindustriali del XIX secolo e questo trend non accenna ad arrestarsi. Stando alle stime dell'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), l'aumento della temperatura media potrebbe ben presto superare la quota degli 1.5 °C con conseguenze sempre più gravi e catastrofiche che interesserebbero tutta la popolazione mondiale (*Figura 1.1*).

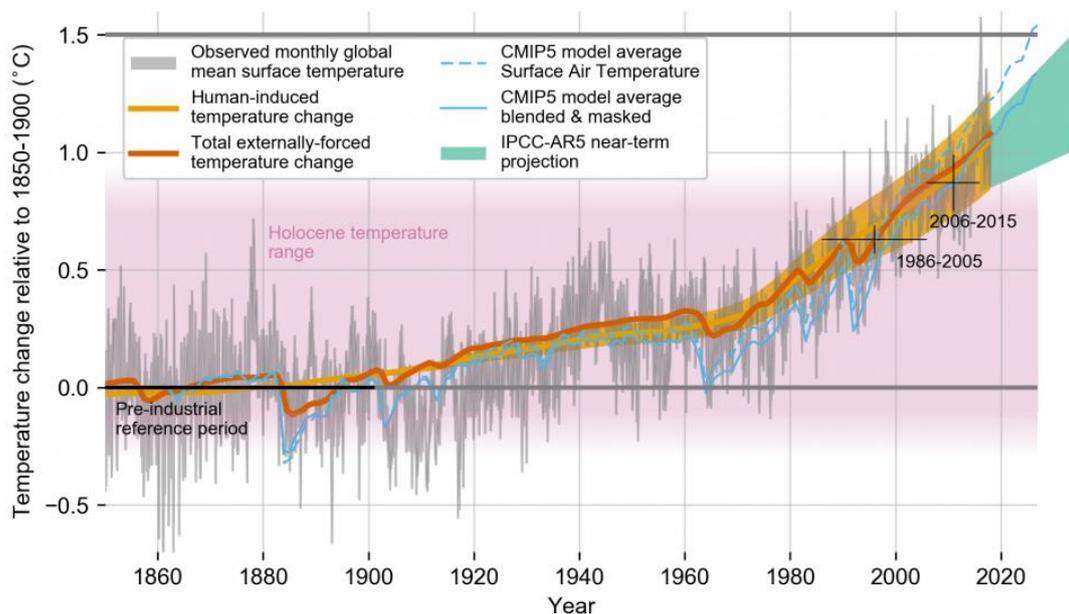


Figura 1.1 Trend delle temperature medie globali [1]

È ormai fuor di dubbio che la principale causa di questo fenomeno sia di natura antropogenica ed in particolare legata alle emissioni di Gas Serra (*Green House Gases*), composti per larga parte da anidride carbonica derivante da vari settori e ambiti, in quanto principale prodotto di combustione dei combustibili fossili, principale fonte per la produzione di energia. L'aumento continuo della domanda energetica va di pari passo con l'aumento delle emissioni in tutto il pianeta. La richiesta energetica è ormai quintuplicata rispetto ai valori degli anni '70 quando l'energia generata annualmente si attestava intorno ai 5 TWh (Terawattora) [2].

Nel solo anno 2018 si stima siano stati rilasciate 33 gigatonnellate di CO_2 che hanno avuto come conseguenza un significativo aumento della concentrazione della CO_2 atmosferica di 2,4 ppm in un singolo anno, attestandosi al di sopra dei 400 ppm, ormai praticamente doppiando i livelli preindustriali in cui si attestava intorno ai 200 ppm [3].

Negli ultimi anni le azioni politiche e sociali che mirano ad intervenire per invertire questo preoccupante trend sono state notevoli e hanno coinvolto le principali istituzioni mondiali.

Fra i più importanti documenti si annoverano per certo gli Accordi di Parigi, sottoscritti dai paesi membri dell'UNFCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*) nel 2015, che pongono degli obiettivi ambiziosi, a partire dal 2020, per la lotta ai cambiamenti climatici. Primo fra tutti quello di mantenere l'aumento della temperatura media mondiale al di sotto dei 2°C [4] e cercare di limitarlo agli 1.5 °C stimati dall'IPCC. Sempre in quest'ottica l'Unione Europea ha ratificato questi accordi siglando un *Green New Deal* che mira a ridurre le emissioni di tutto il continente di almeno il 55% entro il 2030 e diventare una economia a zero impatto climatico entro il 2050 [5] essendo riuscita a raggiungere con 3 anni di anticipo il primo target stabilito per il 2020 dagli accordi di Parigi che mirava ad una riduzione del 20% delle emissioni[6].

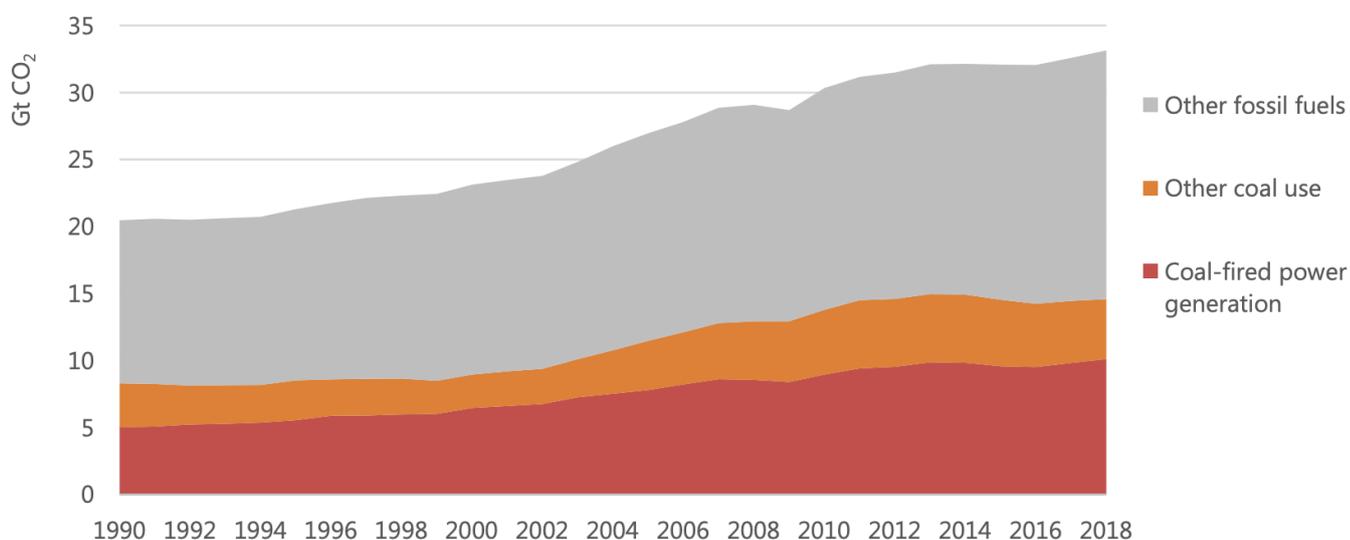


Figura 1.2 Emissioni di CO₂ su scala globale (in gigatonnelate) [3]

Anche in Italia sono state prese misure in questa direzione. Il governo italiano, nel Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), approvato nel 2021, ha stanziato 23,7 miliardi di euro per energia rinnovabile, idrogeno, rete e mobilità sostenibile di cui 680 milioni di euro per la promozione di impianti innovativi e sostenibili con l'obiettivo di produrre 490 GWh annui che permetterebbero di ridurre le emissioni di gas climalteranti stimata intorno alle 286.000 tonnellate di CO₂ [7].

Una delle strategie atte al raggiungimento di questi obiettivi consiste nella cattura selettiva della CO₂ atmosferica. Questa viene solitamente declinata in due tecnologie simili ma con concetti di base diversi: una è la *Carbon Capture and Storage* (CCS), l'altra è la *Carbon Capture and Utilization* (CCU). Come il nome stesso suggerisce, la prima mira al semplice stoccaggio della CO₂ catturata, mentre la seconda punta al riutilizzo e alla valorizzazione della CO₂, convertendola in prodotti a più alto valore aggiunto, come combustibili, polimeri e altre sostanze chimiche. La CCU risulta essere una tecnologia più allettante e indirizzata ad un'economia circolare e pertanto acquisisce sempre più interesse da parte della comunità scientifica e non solo.

Uno dei processi industriali più interessanti per il riutilizzo dell'anidride carbonica è l'idrogenazione catalitica della stessa che permette di convertirla in diversi prodotti a più alto valore aggiunto. Facendo reagire la CO_2 con idrogeno è possibile produrre svariati prodotti come idrocarburi o altri *chemicals*, di cui in **Figura 1.3** ne sono riportati alcuni esempi.

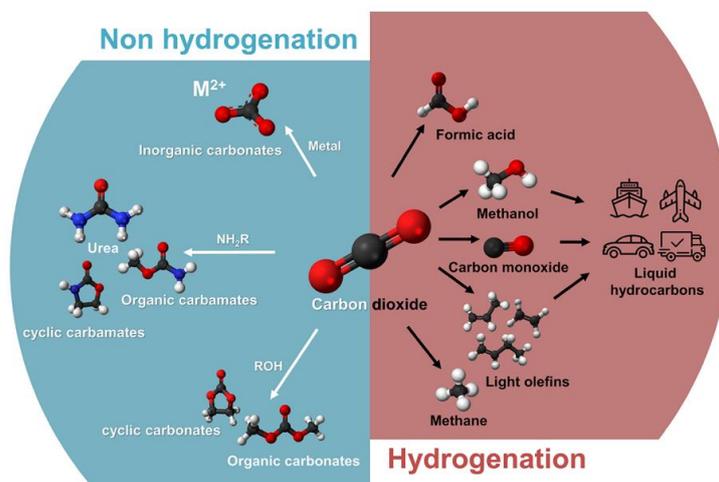
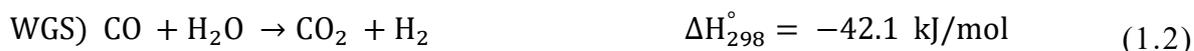


Figura 1.3 Prodotti ad alto valore aggiunto ottenibili da l'idrogenazione catalitica della CO_2 [8]

Una tecnologia che oramai affianca assiduamente quella dell'idrogenazione catalitica riguarda l'altro elemento fondamentale per la realizzazione del processo, ovvero l'idrogeno.

L'idrogeno è l'elemento chimico più abbondante nell'universo ma la sua produzione richiede discreti quantitativi di energia in quanto il metodo di produzione più utilizzato per la sua produzione passa per il processo di *Steam Reforming* (SR) del gas naturale, processo endotermico che produce un sottoprodotto quale il CO che può ulteriormente essere convertito in idrogeno mediante la reazione di *Water Gas Shift* (WGS)[9].



Prima alternativa a questa strada è quella che passa per la gassificazione di biomasse che risulta tuttavia limitata da alcuni problemi come la qualità delle biomasse trattate e la disponibilità stagionale e geografica delle stesse[9].

L'alternativa più sostenibile ed ecocompatibile, invece, passa per l'elettrolisi dell'acqua (WE).



I moderni sviluppi nella produzione di idrogeno tramite elettrolizzatori hanno portato le efficienze di questo processo a valori vicini al 70% [9], riducendo così la richiesta energetica che risulta tuttavia ancora elevata. La prima fonte di energia elettrica per l'elettrolisi, in grado di fornirne una quantità sufficiente, rimane il combustibile di natura fossile. Appare evidente come questo sia

controproducente nella lotta per la riduzione delle emissioni. Trovare un via alternativa e sostenibile per convertire la CO_2 diventa per tanto una priorità ed è in questa direzione che il concetto di *Power-to-Gas* (PtG) assume grande rilievo. Il PtG è basato fondamentalmente sull'utilizzo di energie rinnovabili, come fotovoltaico ed eolico, per alimentare gli elettrolizzatori.

L'idrogeno prodotto può essere utilizzato sia come aggiunta diretta nella rete di distribuzione (*Hydrogen Injection into the Gas Grid - HIGG*), in quanto la combustione dell'idrogeno non produce CO_2 (1.4), oppure come reagente per l'idrogenazione catalitica della CO_2 per la produzione di prodotti a più alto valore aggiunto.

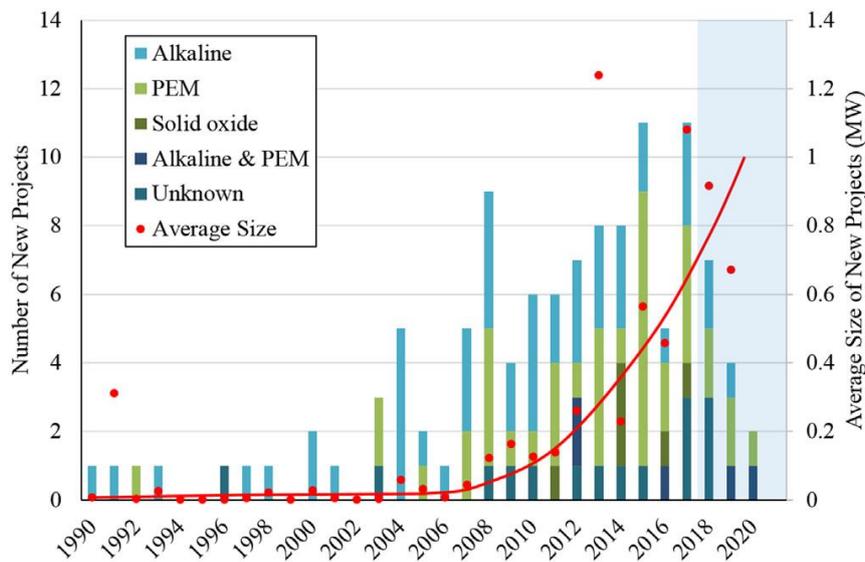


Figura 1.4 Time-line dei progetti di impianti PtG al 2018 [10].

Come mostrato in **Figura 1.3** fra i prodotti ottenibili è presente il metano, idrocarburo più semplice, molecola versatile e facile da stoccare, e componente principale del gas naturale.



La reazione di produzione del metano da CO_2 , nota come metanazione (1.5) e che verrà approfondita nel capitolo successivo, è studiata da oltre un secolo, ma i recenti sviluppi sui materiali adsorbenti, fondamentali per CCU, hanno permesso di sperimentare nuovi processi, come ad esempio la metanazione atmosferica, anch'essa descritta in maniera più approfondita più avanti, che possono rappresentare una delle chiavi di volta per permettere di rispettare i propositi e target ambiziosi dei trattati internazionali che riguardano il clima e l'ambiente.

Questo lavoro si pone l'obiettivo di creare un modello matematico che descriva la reazione di metanazione classica prima, e poi quella di metanazione atmosferica valutandone dinamica e aspetti critici al variare dei parametri principali in modo da trovare condizioni operative favorevoli da poter riprodurre su scale pilota o industriali.

2 Overview Tecnologica

La tematica di interesse di questo lavoro riguarda la produzione di metano attraverso la conversione catalitica della CO_2 utilizzando idrogeno proveniente da fonti di energia rinnovabili ed in particolare la reazione di metanazione atmosferica che permette di separare e convertire la CO_2 nello stesso reattore.

In questo capitolo sono esposte i principali metodi di produzione e di H_2 , CO_2 e CH_4 .

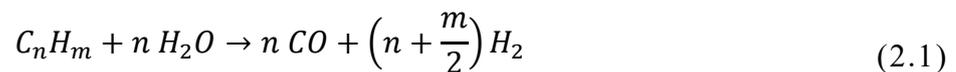
2.1 Produzione di idrogeno

L'idrogeno è l'elemento chimico più abbondante nell'universo ma la sua disponibilità e sul nostro pianeta non è così ampia ed è necessario produrlo. La sua gestione e stoccaggio sono inoltre aspetti delicati vista la sua elevata infiammabilità e la necessità di spendere grandi quantitativi energetici per poterne ridurre significativamente il volume.

A livello industriale sono possibili tre vie per la produzione di idrogeno, la prima passa per lo *Steam Reforming* (SR) (1.1), la seconda passa invece per l'elettrolisi dell'acqua (WE) (1.3), l'ultima attraverso la gassificazione del carbone. Stando all'IEA (*International Agency for Energy*), nel 2019, la produzione di idrogeno è avvenuta per il 76 % attraverso lo *Steam Reforming* e solo il 2% mediante elettrolisi [11]. Di questi due processi è proposto un breve focus nei paragrafi successivi.

2.1.1 Steam Reforming

Come detto, il metodo di produzione di idrogeno più diffuso passa per la reazione di *Reforming* degli idrocarburi. La (1.1) riporta la reazione di *Reforming* per il metano, ma il processo può essere applicato ad un generico idrocarburo secondo la (2.1).



Un qualunque idrocarburo o una loro miscela può essere usata come reagente a seconda della disponibilità e del costo delle materie prime. La fonte più utilizzata è il gas naturale on generale a idrocarburi leggeri che garantiscono costi di pretrattamento inferiori [12].

Il processo è endotermico ed è accoppiato con la *WGS* (1.2) che aumenta la resa del processo.

Il calore totale necessario alla reazione è fornito da un riscaldamento indiretto, prodotto dalla reazione di ossidazione, con reattori di *reforming* secondario. Per raggiungere la massima resa possibile è necessario trovare un compromesso fra le condizioni di equilibrio fra le due reazioni. Questo è possibile, in un reattore tubolare, garantendo alte temperature alla fine del reattore, eccesso di vapore e basse pressioni. La reazione è solitamente condotta a 800-900 °C e 15-30 bar. Il rapporto vapore/carbonio, S/C (*Steam to Carbon*), varia fra 2,5 e 6. La reazione è solitamente catalizzata da Nickel. La corrente prodotta viene poi purificata mediante *Pressure Swing Absorption* o processi a membrana per ottenere idrogeno puro.

2.1.2 Elettrolisi dell'acqua

L'alternativa più sostenibile allo *SR* passa per l'elettrolisi dell'acqua secondo la (1.3). Applicando corrente elettrica, l'acqua si dissocia producendo idrogeno e ossigeno rispettivamente al catodo e all'anodo dell'elettrolizzatore. Questa strada di produzione diviene molto interessante dal punto di vista della lotta alle emissioni se ad alimentare l'elettrolizzatore è una fonte di energia rinnovabile come può essere l'energia eolica o quella solare. In questo modo la produzione di idrogeno non richiederebbe più un costo energetico elevato (necessario a raggiungere i 900°C dello *Steam Reforming*) e ridurrebbe le emissioni (generate per raggiungere i 900°C). I principali tipi di elettrolizzatori si dividono in 3 categorie: ossidi solidi (*SOE*), a membrana a scambio di protoni (*PEM*) e alcalini. Le principali caratteristiche delle 3 tipologie sono riportate nella **Tabella 2.1**.

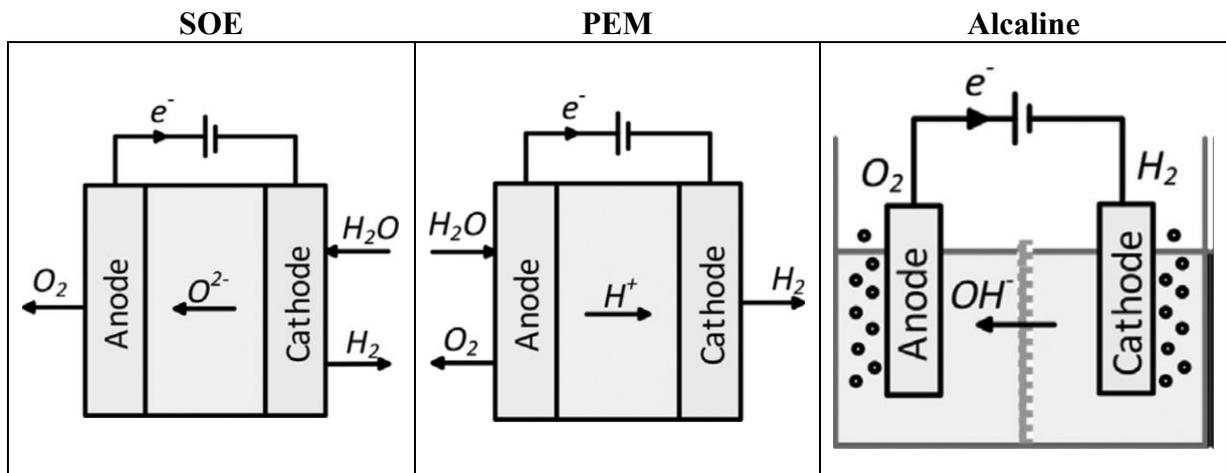


Figura 2.1 Principali varianti di elettrolizzatori [13]

Tabella 2.1 Specifiche degli elettrolizzatori [13]

	SOE	PEM	Alcaline
Reazione al catodo	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$
Reazione all'anodo	$O^{2-} \rightarrow 1/2 O_2 + 2e^-$	$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^-$	$2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2 O_2 + 2e^-$
Temperatura (°C)	500-1000	50-90	60-90
Pressione (bar)	<30	15-30	2-10
Purezza idrogeno	99,9 %	99,999%	>99,8 %
Vantaggi	<ul style="list-style-type: none"> Basso consumo energetico Economico Alta efficienza 	<ul style="list-style-type: none"> Design compatto Design semplice Alta purezza 	<ul style="list-style-type: none"> Economico Alta durabilità
Svantaggi	<ul style="list-style-type: none"> Instabilità dell'elettrodo Problemi di sicurezza 	<ul style="list-style-type: none"> Costoso Scarsa durabilità 	<ul style="list-style-type: none"> Corrosività dell'elettrodo Bassa densità di corrente

2.2 Cattura della CO₂

L'altro elemento necessario allo svolgimento della reazione di metanazione è la CO₂ che deve essere separata dalla sua corrente di provenienza, generalmente un gas di combustione, prima di essere rilasciata in atmosfera.

Il metodo di separazione principalmente utilizzato per la separazione della CO₂ da una corrente gassosa consiste nell'assorbimento chimico, processo in cui si utilizza un solvente dotato di una certa affinità con la molecola che si vuole separare. Essendo la CO₂ una molecola caratterizzata da un pH inferiore a 7, quindi acida, occorre utilizzare un solvente a carattere basico. I solventi usati più di frequente sono le etanolammine (MEA, DEA o TEA), caratterizzate però da alti costi energetici per la rigenerazione (3-4 MJ/kg CO₂) o soluzioni di basi forti come NaOH o KOH, caratterizzate però da problemi dovuti all'aggressività del solvente che causa corrosione alle apparecchiature di processo. L'alternativa all'assorbimento chimico è l'adsorbimento, in cui non si utilizza un liquido come mezzo di separazione ma un solido. L'adsorbimento può essere fisico, se non sono coinvolte reazioni chimiche e i legami formati fra adsorbente e CO₂ sono legami deboli (di tipo Van Der Waal), oppure chimico in cui si instaura un legame forte. Nel caso dell'adsorbimento fisico il desorbimento può avvenire facendo variare la temperatura (TSA) o la pressione (PSA) del sistema. Un tipico esempio di adsorbimento fisico è rappresentato dalle zeoliti, solidi dotati di una struttura altamente porosa e con elevata superficie, in grado di catturare molecole di piccole dimensioni come appunto la CO₂. L'adsorbimento chimico, o chemisorbimento, coinvolge perlopiù metalli alcalini in grado di formare carbonati con la CO₂. La via dell'adsorbimento, pur essendo meno praticata e garantendo volumi minori di CO₂ ottenibili, ricopre un ruolo di grande interesse nel settore in quanto comporta dei costi di gestione molto più bassi rispetto all'assorbimento.

2.3 Metanazione classica

La reazione di metanazione (1.5), o reazione di *Sabatier*, prende il nome dal chimico francese *Paul Sabatier*, vincitore del premio Nobel del 1912 per la chimica.

La reazione è fortemente esotermica e caratterizzata dalla riduzione del numero di moli, e per questo termodinamicamente favorita ad alte pressioni.

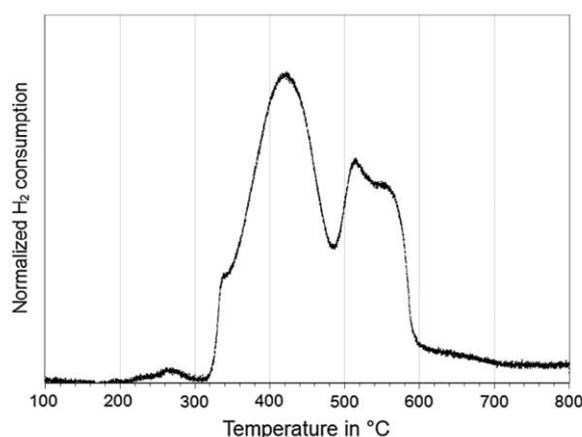


Figura 2.2 Consumo di H₂ per la riduzione del catalizzatore al variare della temperatura [14]

L'aspetto più critico della reazione riguarda la temperatura e la necessità di non superare i 500°C per evitare disattivazione catalitica. Sono tuttavia disponibili catalizzatori che possono operare a temperature di 600-700 °C, senza però poter garantire la stessa selettività e conversione di Rutenio e Nickel che sono le principali scelte per la realizzazione di questo processo [14].

Il Rutenio è caratterizzato da una maggiore attività, ma il suo costo elevato (120 volte in più) fanno propendere per il Nickel per impianti su scala industriale. Oltre a questioni economiche, il Nickel è più selettivo verso il metano rispetto al Rutenio. Questa maggiore selettività garantisce inoltre un maggior controllo sulla composizione del SNG prodotto che, prima di essere immesso in rete, deve rispettare dei limiti legislativi di sottoprodotti. [15]. Altro step da tenere in considerazione riguarda l'attivazione del catalizzatore, in quanto inizialmente presente sottoforma di ossido metallico che necessita di riduzione. La riduzione avviene in ambiente ricco di idrogeno a temperature fra i 300 e i 600 °C ed è determinante per le proprietà del catalizzatore stesso. Secondo Doesburg e altri [16], una riduzione a basse temperature aumenta la selettività verso idrocarburi a più alto peso molecolare (ideale per una reazione di Fisher-Tropsch) mentre a più alte temperature si favorisce la selettività verso il metano.

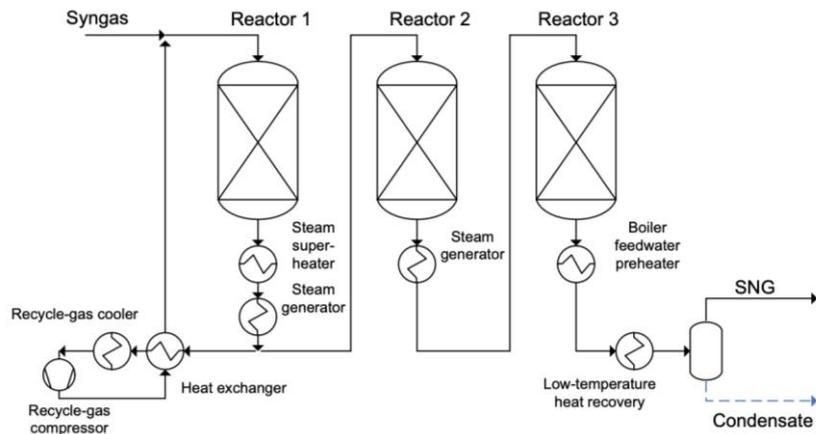


Figura 2.3 Configurazione impiantistica metanazione [14]

Per questo motivo la scelta della configurazione reattoristica ricopre un ruolo punto molto importante nella realizzazione di un impianto di metanazione.

La principale configurazione reattoristica consiste in un letto fisso in cui la fase reattiva passa lato tubo, dove è collocato il catalizzatore, mentre il refrigerante passa lato mantello. Generalmente i profili termici di questa configurazione sono caratterizzati da un hot-spot nella parte iniziale nel reattore stesso. Per limitare gli effetti termici si è soliti usare più reattori in serie con inter-refrigerazione e rimozione della condensa (Figura 2.3).

2.4 Metanazione atmosferica

Gli sviluppi e i progressi riguardanti i materiali in grado di adsorbire preferenzialmente la CO_2 ad alte temperature, come ad esempio ossidi di metalli alcalini, hanno permesso di aprire nuovi scenari per la realizzazione del processo di metanazione. Come riportato da Farrauto e altri [17] è possibile creare un catalizzatore bi-funzionale (DFM - *Dual Functional Material*) in grado di adsorbire e convertire all'interno dello stesso reattore l'anidride carbonica.

Il sito attivo per l'adsorbimento è caratterizzato da ossido di calcio (CaO) in grado di chemisorbire la CO_2 formando carbonato di calcio a temperature fra 500 e 900 °C secondo la (2.2).



Il processo di adsorbimento avviene solitamente prevede un looping di adsorbimento/desorbimento, ovvero carbonatazione/decomposizione e può essere accoppiato con la reazione di metanazione per creare un vero e proprio loop reattivo. In questo caso il sito attivo responsabile della reazione è il rutenio. La realizzazione di un processo ciclico¹ permette di usare come feed un fumo di combustione senza necessità di separare la CO_2 a monte, riducendo per tanto i costi del processo.

Come si nota dalla **Figura 2.4** le fasi principali del ciclo sono 2, adsorbimento e reazione, intervallate da una fase di lavaggio con un inerte, in questo caso azoto.

Alla fine della prima fase il letto catalitico sarà saturo e si potrà successivamente provvedere all'invio di idrogeno per permettere la conversione di CO_2 a metano.

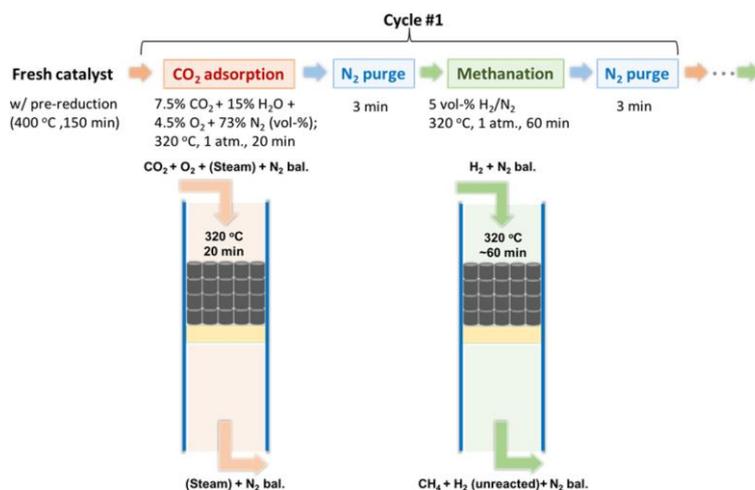


Figura 2.4 Schema di processo proposto [17]

Nella figura è riportata una concentrazione di idrogeno del 5%, dato coerente con una prova di laboratorio in quanto le bombole di idrogeno sono mantenute al 95% circa di inerte (azoto o argon).

Il meccanismo di reazione proposto (**Figura 2.5**) vede nel primo step la formazione del carbonato di calcio e la contemporanea formazione dell'ossido metallico del rutenio. Questo step di ossidazione del rutenio necessita di una successiva riduzione per rendere il rutenio attivo (come già discusso nel paragrafo precedente). La riduzione del rutenio avviene in presenza di idrogeno, che entra nel reattore durante la fase di reazione. Pertanto, prima di poter convertire anidride carbonica e poter produrre metano è necessario ridurre il rutenio consumando parte dell'idrogeno inviato e conseguentemente abbassando leggermente la resa totale del processo.

¹ La reazione prende anche il nome di metanazione ciclica

Altro vantaggio di questo processo è la pressione alla quale avviene in quanto, come il nome stesso suggerisce, avviene a pressione atmosferica. Questo permette di utilizzare il fumo di combustione senza alcun trattamento e permette di sfruttare il suo calore sensibile per scaldare il reattore. Il catalizzatore risulta altamente selettivo (100%) verso il metano. Questo processo permette in sostanza di ottenere metano ad elevata purezza, partendo da CO_2 non pura e senza passare da una separazione con etanolammine. Per questi motivi la reazione di metanazione atmosferica potrebbe segnare una chiave di volta all'interno dell'industria energetica e ricoprire un ruolo importante per i processi *Power-to-Gas*.

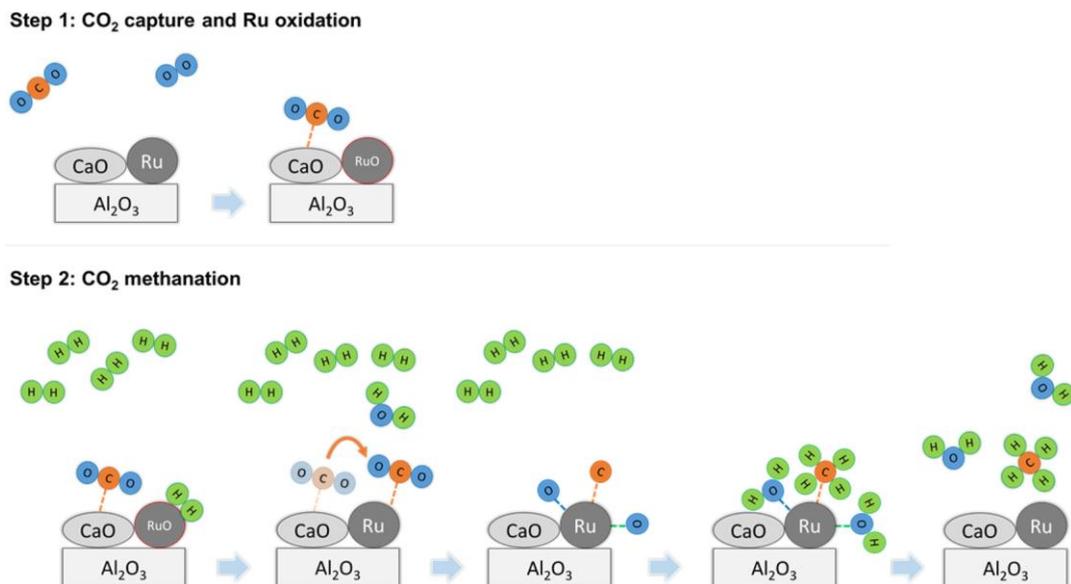


Figura 2.5 Meccanismo di reazione proposto per le fasi di adsorbimento (Step 1) e Metanazione (Step 2) [17]

Nei capitoli successivi sono presentati i modelli numerici e i relativi risultati ottenuti sullo studio della reazione di metanazione.

3 Metodologia

3.1 Metanazione Classica

Come primo approccio al problema è stato creato un modello stazionario e monodimensionale in ambiente MATLAB che descrivesse la reazione classica di metanazione, o reazione di *Sabatier*, in cui H_2 e CO_2 reagiscono in presenza di Nickel ad alta temperatura e pressione per produrre CH_4 .



Come si evince dalla (3.1) la reazione comporta una riduzione del numero di moli e di conseguenza è favorita termodinamicamente ad alte pressioni (10-30 bar). Le temperature alle quali è solitamente condotta la reazione si aggirano intorno ai 250-350 °C, range di temperature che garantisce un corretto funzionamento del catalizzatore. Come evidenziato sempre dalla (3.1) la reazione è fortemente esotermica ed è pertanto necessario porre particolare attenzione al controllo termico della reazione per evitare temperature troppo alte che potrebbero danneggiare il catalizzatore stesso.

La configurazione reattoristica solitamente utilizzata per questo tipo di processo consiste in un reattore fixed-bed multi-tubo in cui il catalizzatore è collocato lato tubo, mentre lato mantello un refrigerante garantisce il controllo termico.

La configurazione scelta è pertanto quella appena esposta ipotizzando di utilizzare come refrigerante acqua che evapora, garantendo così uno scambio di solo calore latente e potendo assumere il refrigerante a temperatura costante.

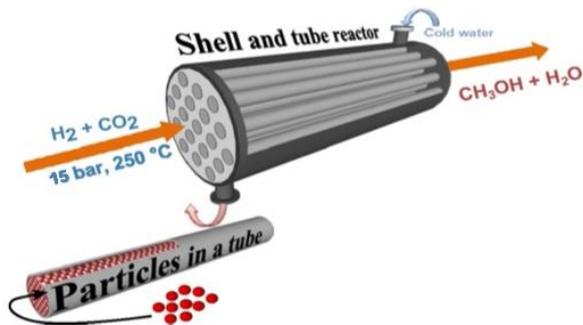


Figura 3.1 Reattore multi-tubo a letto fisso.

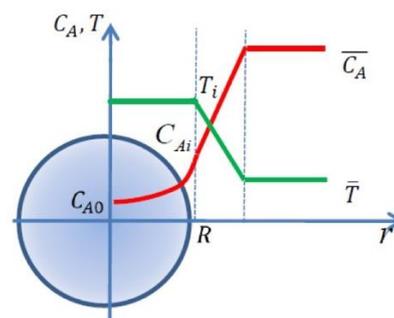


Figura 3.2 Profilo termico e di concentrazione lungo la coordinata radiale del pellet

Il catalizzatore è stato ipotizzato sottoforma di pellet sferici ed è stata valutata la temperatura all'interfaccia fra gas e solido, considerando il profilo termico all'interno del pellet piatto e pari al valore di interfaccia (pellet isoterma **Figura 3.2**).

Le condizioni operative sono state scelte in modo da poter effettuare un confronto con altri modelli simili presenti in letteratura [18] e sono di seguito riportate:

Tabella 3.1 Dati e condizioni operative

Parametro	Valore	Unità
Temperatura (T)	250	°C
Pressione (P)	15	bar
Diametro Pellet (D_p)	5	mm
Rapporto Tubo/Pellet (D_t/D_p)	10	-
Numero Tubi (NT)	40	-
Temp. Refrigerante (T_c)	230	°C
Porosità del Letto (ε_0)	0,4	-
Coeff. scambio termico lato mantello (α_{out})	5000	W/(m ² K)
Densità Pellet (ρ_p)	1300	kg/m ³
Conducibilità termica Pellet (λ_p)	0.15	W/(mK)
Porosità Pellet (ε_i)	0.3	-
Tortuosity (τ_i)	2.5	-

I dati relativi a ρ_p , λ_p [19], ε_i , τ_i [20], e sono stati ritrovati in letteratura.

Di seguito è riportata la composizione iniziale della miscela reattiva pari a quella stechiometrica.

Tabella 3.2 Composizione iniziale

Portate molari Feed (mol/s)			
H ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
40	10	0	0

Le equazioni per i bilanci di materia e di calore sono riportate di seguito.

Bilancio di materia su scala del reattore (bilancio macrocinetico):

$$\dot{m} d\left(\frac{C_A}{\rho}\right) = R_A S \Delta x \quad (3.2)$$

Bilancio di calore su scala del reattore (bilancio macrocinetico):

$$\dot{m} \hat{C}_P \frac{dT}{\Delta x} = R_A (-\Delta H_r) S - U P_b (T - T_c) \quad (3.3)$$

Bilancio di materia su scala del catalizzatore (bilancio microcinetico):

$$-R_A = k_G a (C_A - C_{Ai}) = \eta (1 - \varepsilon_0) |R_{Ai}| \quad (3.4)$$

Bilancio di calore su scala del catalizzatore (bilancio microcinetico):

$$-R_A(-\Delta H_r) = h_f a (T_{int} - T) \quad (3.5)$$

Infine, le perdite di carico lungo il reattore sono state valutate risolvendo l'equazione di Ergun [20]:

$$\frac{dP}{\Delta x} = f \frac{\rho v^2}{D_p} \quad (3.6)$$

dove:

$$f = \frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0^3} \left[1,75 + \frac{150(1 - \varepsilon_0)}{Re_p} \right] \quad (3.7)$$

Per poter descrivere la reazione catalizzata da un solido è necessario utilizzare una relazione che descriva la velocità di reazione, tenendo conto delle resistenze al trasporto di materia dovute alla diffusione in un mezzo poroso e del meccanismo di reazione.

La relazione utilizzata è quella proposta da Koschany [21], del tipo Langmuir-Hinshelwood, basata sul chemisorbimento dissociativo di idrogeno e anidride carbonica. Il catalizzatore con cui è stata effettuata l'analisi è Ni-Al con supporto di Idrotalcite.

L'espressione della cinetica di reazione intrinseca è di seguito riportata:

$$r = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0.5} p_{CO_2}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{CO_2} p_{CH_4}^4 K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0.5} + K_{mix} p_{CO_2}^{0.5} \right)^2} \quad (3.8)$$

Le costanti cinetiche sono considerate del tipo Arrhenius mentre le costanti di adsorbimento sono del tipo van't Hoff:

$$k = k_{0,ref} \exp \left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right) e \quad (3.9)$$

$$K_x = K_{x,0,ref} \exp \left(\frac{\Delta H_x}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

I parametri delle espressioni precedenti e relativi alla temperatura di riferimento (T_{ref}) pari a 555 K sono riportati nella **Tabella 3.3**

Tabella 3.3 Valori costanti cinetiche

$k_{0,555K}$	$3.46e-4 \pm 4.1e-5$	$\text{mol bar}^{-1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
E_A	77.5 ± 6.9	kJ mol^{-1}
$A_{\text{OH},555K}$	0.50 ± 0.05	$\text{bar}^{-0.5}$
ΔH_{OH}	22.4 ± 6.4	kJ mol^{-1}
$A_{\text{H}_2,555K}$	0.44 ± 0.08	$\text{bar}^{-0.5}$
ΔH_{H_2}	-6.2 ± 10.0	kJ mol^{-1}
$A_{\text{mix},555K}$	0.88 ± 0.10	$\text{bar}^{-0.5}$
ΔH_{mix}	-10.0 ± 5.7	kJ mol^{-1}

Dovendo sostituire la (3.8) nella (3.4) si otterrebbe un sistema di 4 equazioni non lineari le cui 4 incognite sarebbero le concentrazioni all'interfaccia di tutte le specie coinvolte nella reazione. Per semplificare il modello la cinetica intrinseca di reazione (3.8) è stata approssimata *localmente* con una cinetica irreversibile del primo ordine, di modo da poter risolvere i bilanci di materia in maniera analitica e non per via numerica:

$$r \approx k' C_A \quad (3.10)$$

dove k' è una costante cinetica fittizia.

Per una cinetica di reazione di questo tipo è possibile esprimere in maniera semplice la velocità di reazione effettiva:

$$r_{eff} = \eta r \quad (3.11)$$

dove η è l'*effectiveness* definita come segue:

$$\eta = \frac{3}{\phi^3} \left(\frac{\phi}{\tanh(\phi)} - 1 \right) \quad (3.12)$$

Per una cinetica di reazione del primo ordine e irreversibile, come ricavato nella (3.10) è possibile esprimere il modulo di Thiele (ϕ) in maniera semplice [18]:

$$\phi = \frac{D_p}{2} \sqrt{\frac{r}{D_e P_{\text{CO}_2}} \frac{RT}{RT}} \quad (3.13)$$

dove D_e è la diffusività effettiva definita dalla (3.58).

Sostituendo la (3.10) nella (3.4) è possibile definire una costante di reazione pseudo-omogenea (K_0) in modo da poter riscrivere la velocità di reazione riferita al volume di reattore (R_A) come segue:

$$R_A = -K_0 C_A \quad (3.14)$$

dove

$$K_0 = \left(\frac{1}{k_G a} + \frac{1}{k' \eta (1 - \varepsilon_0) \rho_p} \right)^{-1} \quad (3.15)$$

In questo modo è possibile sostituire la (3.14) nei bilanci (3.2) e (3.3) per poterli risolvere numericamente.

3.1.1 Risoluzione numerica

Il reattore è stato modellato come un PFR (*Plug Flow Reactor*) ideale di cui la coordinata assiale (z) è stata discretizzata usando un passo di discretizzazione, Δz , pari ad 1 mm. Il reattore è stato così suddiviso in ipotetici volumi equivalenti di forma cilindrica (**Figura 3.3**) all'interno dei quali temperatura, pressione e composizione, e conseguentemente tutte le proprietà termodinamiche e di trasporto, sono considerate costanti. Il volume del reattore è così suddiviso in N celle di calcolo equivalenti.

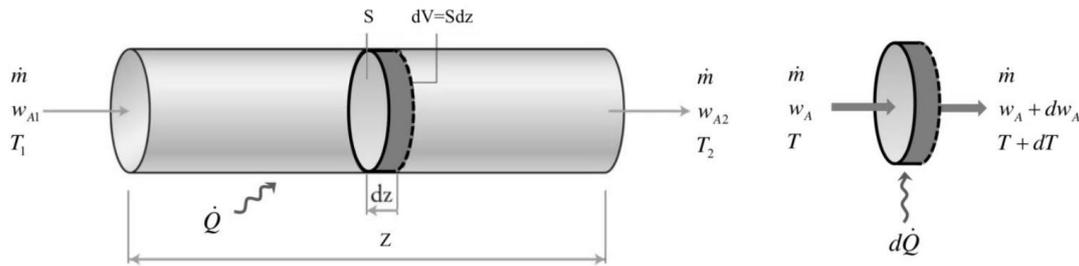


Figura 3.3 Schema del modello computazionale del reattore

A seguito di questa ipotesi è dunque possibile risolvere, cella per cella, le tre equazioni di bilancio rimaste (3.3) (3.5) e (3.2). La prima equazione ad essere risolta è la (3.5):

$$R_A(T_{int}) \Delta H_r(T) + h_f(T) a (T_{int} - T) = 0 \quad (3.16)$$

Poiché la velocità di reazione R_A è funzione della temperatura di interfaccia solida T_{int} è possibile risolvere numericamente la (1.2) assumendo che per la generica i -esima cella del dominio spaziale la temperatura sia T_i , l'equazione diventa:

$$R_A(T_{int}) \Delta H_r(T_i) + h_f(T_i) a (T_{int} - T_i) = f(T_{int}) = 0 \quad (3.17)$$

La (3.17) è un'equazione non lineare nella sola incognita T_{int} ed è risolvibile numericamente e pertanto il valore di T_{int} è stato valutato mediante la *function*, già implementata in MATLAB, **fzero**, fornendo come approssimazione iniziale della soluzione il valore di T_i .

Noto il valore di T_{int} nella i -esima cella è dunque possibile risolvere la (3.2) e la (3.3) in quanto funzioni rispettivamente della concentrazione della CO_2 (C_A) e della temperatura di bulk (T).

Per risolvere le equazioni differenziali è stato applicato un metodo di Eulero esplicito [22] per cui una generica derivata prima di una funzione $y(x)$ può essere approssimata con un rapporto incrementale con una opportuna condizione iniziale:

$$\begin{cases} y'(x) = f(x, y(x)) \\ y(0) = \alpha \end{cases} \quad (3.18)$$

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x_{n+1}) - y(x_n)}{x_{n+1} - x_n}$$

da cui:

$$y_{n+1} = dx (f(x, y(x))) + y_n$$

In questo modo è possibile riscrivere e risolvere i due bilanci come segue:

$$C_{i+1} = \frac{R_A(T_{int}) S \rho_i}{\dot{m}} \Delta z + C_i \quad \text{per } i = 0, 1 \dots N \quad (3.19)$$

con $C_A(0) = C_{A0}$ ovvero la concentrazione iniziale di CO_2

$$T_{i+1} = \frac{R_A(T_{int})(-\Delta H_r(T_i)) S - U_i P_b (T_i - T_c)}{\dot{m} \hat{C}_{p,i}(T_i)} \Delta z + T_i \quad \text{per } i = 0, 1 \dots N \quad (3.20)$$

con $T(0) = T_0$ pari alla temperatura iniziale della miscela reattiva.

Infine, è stata risolta, in maniera del tutto analoga l'equazione (3.6) per il calcolo delle perdite di carico lungo il reattore.

La simulazione è stata ottenuta con i dati riportati nella **Tabella 3.1**e i risultati sono presentati e discussi nella sezione 4.1.

3.1.2 Analisi di sensitività

A seguito dei risultati ottenuti dalla simulazione effettuata con i dati della **Tabella 3.1** si è proceduto ad una analisi dei risultati al variare di alcuni parametri operativi con lo scopo di cercare valori dei parametri stessi che permettessero di moderare il pesante effetto termico della reazione, abbassando il picco di temperatura raggiunto lungo il reattore per salvaguardare la stabilità e funzionalità del catalizzatore. Una temperatura limite può essere fissata a 450 °C circa [18].

I parametri oggetto di questa analisi sono riportati nelle tabelle di seguito al pari dei valori scelti per l'analisi:

Tabella 3.4 Valori analizzati D_p

Diametro Pellet	D_p [mm]				
	4	4.5	5	5.5	6

Tabella 3.5 Valori analizzati D_t/D_p

Rapporto Tubo/Pellet	D_t/D_p [-]				
	6	7	8	9	10

Tabella 3.6 Valori analizzati NT

Numero di Tubi	NT [-]				
	20	30	40	50	60

Tabella 3.7 Valori analizzati T_c

Temp. Refrigerante	T_c [°C]				
	210	220	230	240	250

Tabella 3.8 Valori analizzati frazione catalizzatore

Frazione catalizzatore	m/m [%]				
	40	55	70	85	100

I risultati di questa analisi sono presentati e discussi nella sezione 4.1.1.

3.1.3 Parzializzazione della corrente di feed

Visto il difficile e delicato controllo termico per questa reazione, una delle configurazioni impiantistiche più utilizzate ed analizzate in letteratura [18][14] consiste in un sistema composto da due o tre reattori di metanazione in serie ai quali viene mandata solo una frazione della corrente totale di CO_2 da trattare, in modo da poter mitigare, e meglio controllare, gli effetti termici.

La configurazione valutata consiste in due reattori in serie ai quali è frapposta una condensazione e rimozione dell'acqua prodotta dalla reazione di metanazione.

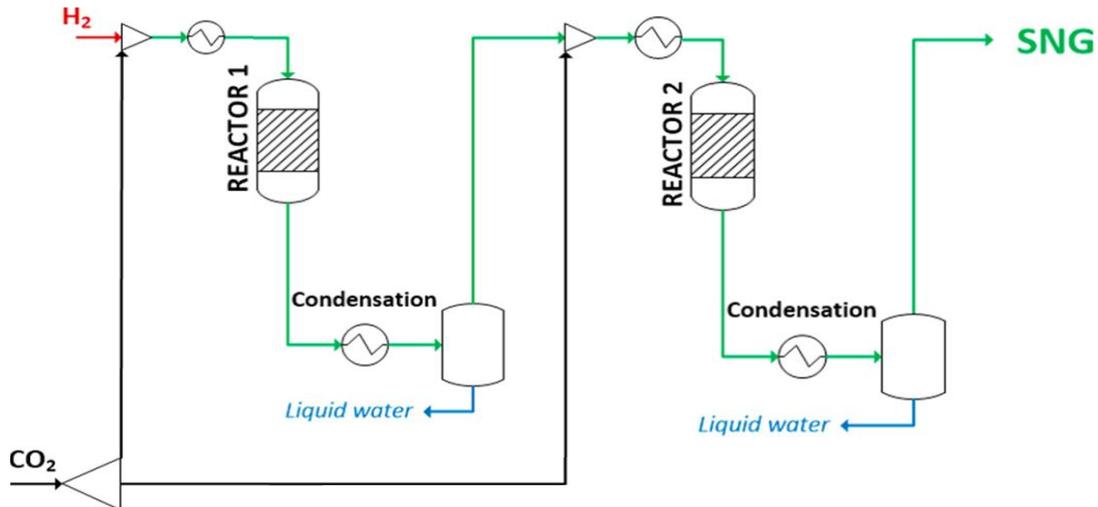


Figura 3.4 Schema di processo. Figura con modifiche da [18]

La corrente entrante di CO_2 viene splittata in due correnti secondo un fattore χ definito come segue:

$$\chi = \frac{\text{moli di } CO_2 \text{ in ingresso al reattore 1}}{\text{moli di } CO_2 \text{ totali}} \quad (3.21)$$

La corrente di H_2 inviata al primo reattore è in proporzioni stechiometriche rispetto alle moli totali di CO_2 da trattare.

Oltre alla configurazione presentata nella **Figura 3.4**, una soluzione simile che non prevede la condensazione e rimozione di acqua a cavallo dei due reattori è stata valutata.

I risultati di questa analisi sono presentati e discussi nella sezione 4.1.2.

3.2 Metanazione atmosferica

La metanazione atmosferica è stata modellata, sempre in ambiente MATLAB, con un modello monodimensionale, questa volta transitorio, dovendo analizzare la dinamica del processo.

Il modello in questo caso non prevede la valutazione della temperatura all'interfaccia solida ed è pertanto *pseudo-omogeneo*. La tipologia di reattore è la stessa descritta nel paragrafo 3.1.

La corrente da trattare è fissata con la stessa composizione, temperatura e pressione riportata da Farrauto [17] e riportata in seguito. Il catalizzatore, come già descritto nel paragrafo 2.4 è un DFM composto da un supporto di allumina (Al_2O_3) sul quale sono disperse le due fasi attive: l'ossido di calcio (CaO) per una quota del 10% della massa totale del DFM e rutenio (Ru) con una frazione massica del 5%. La densità particellare (ρ_p) è stata calcolata a partire dalla densità scheletrica (ρ_s) del DFM a sua volta calcolata come media pesata dei singoli componenti costituenti il pellet. Il valore di porosità del pellet (ε_i), così come gli altri parametri operativi sono stati mantenuti costanti rispetto al modello stazionario e riportati di seguito. La portata molare totale è pari a 0,1 mol/s .

Tabella 3.9 Dati e condizioni operative

Parametro	Valore	Unità
Temperatura (T)	320	$^{\circ}C$
Pressione (P)	1	atm
Diametro Pellet (D_p)	5	mm
Rapporto Tubo/Pellet (D_t/D_p)	10	-
Numero Tubi (NT)	60	-
Temp. Refrigerante (T_c)	320	$^{\circ}C$
Porosità del Letto (ε_0)	0,4	-
Coeff. scambio termico lato mantello (α_{out})	5000	$W/(m^2K)$
Densità Pellet (ρ_p)	1300	kg/m^3
Conducibilità termica Pellet (λ_p)	0.15	$W/(mK)$
Porosità Pellet (ε_i)	0.3	-
Tortuosity (τ_i)	2.5	-
Capacità termica Pellet (C_s)	1063	$J/(kgK)$

Tabella 3.10 Composizione iniziale

Composizione Feed Flue Gas (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
-	7,5 %	15 %	-	73 %	4,5 %	0,1

Il processo nel suo complesso consiste in una operazione ciclica composta da due fasi principali: la prima in cui si invia la corrente di gas prodotto di combustione in cui si ottiene l'adsorbimento della CO_2 sui siti attivi dell'ossido di calcio; la seconda in cui si invia idrogeno per permettere conversione della CO_2 e la conseguente produzione di metano. Le due fasi sono alternate ad una fase di lavaggio del reattore utilizzando una corrente di inerte come ad esempio azoto.

La definizione dei bilanci e le relazioni utilizzate per modellare le due fasi è riportata nei paragrafi a seguire.

3.2.1 Adsorbimento

Il primo elemento necessario alla modellazione di un fenomeno di adsorbimento è certamente un'isoterma di adsorbimento. Una delle isoterme più utilizzate è quella di Langmuir [23] caratterizzata dalla seguente struttura:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_t}{1 + K_L C_t} \quad (3.22)$$

dove q_e (mol_{CO_2}/kg_{ads}) è la capacità di adsorbimento del materiale all'equilibrio e dipende da q_{max} che rappresenta il massimo valore che q_e può assumere, C_t che è la concentrazione in fase gassosa dei componenti adsorbiti e K_L (m^3/mol), costante di equilibrio del fenomeno. Solitamente K_L è funzione anche della temperatura con una legge di tipo Arrhenius.

La modellazione è impostata come uno studio parametrico del processo analizzando gli effetti della variazione dei principali parametri del modello.

A temperatura ambiente un valore attendibile per q_{max} è di circa $17 mol/kg_{ads}$ [24], [25], nonché un valore vicino al massimo carico di CO_2 che il CaO può contenere dettato dalla stechiometria della reazione di formazione del carbonato di calcio. A temperatura più alta il valore di equilibrio di q tende a ridursi ed un valore attendibile a $320^\circ C$ può essere pari a $3 mol/kg_{ads}$ [26].

Il valore della costante K_L è stato fatto variare fra un massimo di $10^5 (m^3/mol)$ ed un minimo di $10^{-1} (m^3/mol)$. I bilanci di materia sono di seguito riportati.

Per un generico componente "k" non adsorbito il bilancio di materia [27] è:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial C_k}{\partial t} + v \frac{\partial C_k}{\partial z} + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0) \frac{\partial C'_k}{\partial t} = 0 \quad (3.23)$$

Dove C è la concentrazione del soluto nella fase fluida esterna alle particelle e C' è la concentrazione del soluto nella fase fluida interna alle particelle.

Per un generico componente "k" adsorbito il bilancio di materia è invece:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial C_k}{\partial t} + v \frac{\partial C_k}{\partial z} + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0) \frac{\partial C'_k}{\partial t} + \rho_s (1 - \varepsilon_i) (1 - \varepsilon_0) \sigma_{ad} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3.24)$$

dove σ_{ad} è la frazione in massa di ossido di calcio nel DFM pari al 10 % [17].

L'unico componente adsorbito è la CO_2 in quanto è stato trascurato l'adsorbimento competitivo di acqua e azoto. Pertanto, la (3.24) è il bilancio in fase gassosa dell'anidride carbonica.

La prima ipotesi semplificativa consiste nell'ipotizzare che $C' = C$ per tutti i componenti, trascurando i fenomeni di trasporto all'interfaccia e all'interno della particella.

In una prima fase il bilancio di entalpia non viene risolto in quanto si ipotizza il processo a temperatura costante pari a $320^\circ C$.

3.2.2 Equilibrio Locale

Per risolvere la (3.24) è necessario accoppiare una relazione che descriva la cinetica di adsorbimento e che valuti dunque il termine $\partial q / \partial t$.

In prima approssimazione è stata utilizzata la *teoria dell'equilibrio locale* [27] secondo cui si approssima il valore di q pari al valore di equilibrio:

$$q = q_e \quad (3.25)$$

La (3.25) diventa pertanto il bilancio della CO_2 in fase solida.

Il termine differenziale viene poi risolto passando per l'isoterma di adsorbimento:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{dq^*}{dC} \right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.26)$$

Il bilancio diventa:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0) + \rho_s(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_0)\sigma_{ad} \frac{dq_e}{dC} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3.27)$$

Definiamo v_c ovvero la velocità di avanzamento della MTZ

$$v_c = \frac{v}{\left(\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0) + \rho_s(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_0)\sigma_{ad} \frac{dq_e}{dC} \right)} \quad (3.28)$$

Per sistemi diluiti l'isoterma è approssimabile ad una retta e quindi:

$$\frac{dq_e}{dC} \approx \frac{q_{max}}{C_0} \quad (3.29)$$

Che porta alla forma finale del bilancio:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0) + \rho_s(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_0)\sigma_{ad} \frac{q_{max}}{C_0} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3.30)$$

3.2.3 Cinetica di adsorbimento

Come poi analizzato nel paragrafo 4.2.1 questa cinetica risulta poco adatta a descrivere il chemisorbimento sull'ossido di calcio ed è stata dunque modificata la relazione che descrive la cinetica di adsorbimento.

È stata ipotizzata una cinetica di tipo Langmuir [23] così definita:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C_t (q_{max} - q) - k_d q \quad (3.31)$$

Dove k_a ($m^3/(mol \cdot s)$) e k_d (1/s) sono le costanti cinetiche relative rispettivamente ad adsorbimento e al desorbimento.

Quando si raggiunge l'equilibrio, ovvero $\partial q / \partial t = 0$, la relazione porta all'isoterma (3.22):

$$0 = k_a C_t (q_{max} - q) - k_d q$$

$$0 = \frac{k_a}{k_d} C_t (q_{max} - q) - k_d q$$

Definendo il rapporto fra le due costanti cinetiche:

$$K_L = \frac{k_a}{k_d} \quad (3.32)$$

$$0 = K_L C_t q_{max} - K_L C_t q - q$$

$$q(1 + K_L C_t) = K_L C_t q_{max}$$

$$q = \frac{K_L C_t q_{max}}{(1 + K_L C_t)} = \frac{q_{max} K_L C_t}{1 + K_L C_t}$$

Il bilancio di materia della CO_2 in fase solida, in questo caso, si ottiene risolvendo la (3.31).

Lo studio parametrico ha coinvolto il valore di K_L e il valore di k_a mentre il valore di k_d è calcolato con la (3.32).

Al termine della fase di adsorbimento è sempre prevista una fase di lavaggio del reattore con una corrente di azoto.

Le perdite di carico non vengono calcolate e considerate trascurabili viste le basse portate molari e conseguentemente le velocità superficiali dei gas coinvolti.

I risultati sono presentati e discussi nel paragrafo 4.2.2.

3.2.4 Reazione di Metanazione

A seguito della fase di adsorbimento viene inviata una portata di idrogeno, come riportato in **Tabella 3.11**, per poter convertire in metano l'anidride carbonica precedentemente adsorbita.

Tabella 3.11 Composizione feed reattivo

Composizione Feed Reattivo (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
5%	-	-	-	95 %	-	0,5

La cinetica di reazione è assunta del tipo:

$$r = k_r \cdot C_{H_2} \cdot q \quad (3.33)$$

dove $k_r \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$ è una costante cinetica utilizzata come parametro dell'analisi.

La velocità di reazione calcolata con la (3.33) è assunta velocità di reazione *effettiva* e quindi si ipotizza che la costante cinetica inglobi un termine di *effectiveness*.

Il bilancio di materia delle specie coinvolte nella reazione diventa dunque:

$$v \frac{\partial C_k}{\partial z} + (\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0)) \frac{\partial C_k}{\partial t} = v_k \rho_p (1 - \varepsilon_0) \sigma_r r \quad (3.34)$$

dove σ_r è la frazione in massa di rutenio nel DFM pari al 5 % [17].

La (3.34) **non** viene applicata alla CO_2 in fase gassosa in quanto le molecole coinvolte nella reazione sono solo quelle già adsorbite sul solido.

Il bilancio di CO_2 viene modificato tenendo conto della sottrazione di moli consumate nella reazione:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a C_t (q_{max} - q) - k_d q - r \frac{\sigma_r}{\sigma_{ad}} \quad (3.35)$$

L'analisi viene effettuata al variare del parametro k_r .

I risultati sono presentati e discussi nel paragrafo 3.2.4.

3.2.5 Bilancio Entalpico

Infine, viene aggiunto il bilancio entalpico in cui l'entalpia di reazione è la stessa utilizzata nel modello stazionario mentre l'entalpia di adsorbimento è estrapolata da dati di letteratura [28] con $\Delta H_{ads} \approx 200 \text{ kJ/mol}$, valore paragonabile con l'entalpia di reazione della formazione del carbonato di calcio (2.2).

$$C_{p,m} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{p,g} v \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{A U}{V} (T - T_C) - \Delta H_{ads} \Delta q (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_{ad} - \Delta H_r r (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_r \quad (3.36)$$

Nell'ipotesi di sistema pseudo-omogeneo non è necessario risolvere il bilancio di calore su scala del pellet ma è necessario definire un $C_{p,m}$ medio del letto catalitico [29]:

$$C_{p,m} = \varepsilon_0 \cdot \rho_g \cdot C_{p,g} + (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot C_{p,s} \quad (3.37)$$

L'effetto della temperatura è trascurato sui termini relativi all'adsorbimento mentre il termine reattivo è riscritto secondo una legge di Arrhenius in cui l'energia di attivazione E_A è assunta pari a quella di una reazione di metanazione su Rutenio [30].

$$k_r^* = k_\infty e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.38)$$

dove k_∞ è calcolato come

$$k_\infty = k_r e^{\frac{E_A}{RT_0}} \quad (3.39)$$

I risultati sono presentati e discussi nel paragrafo 4.2.4.

3.2.6 Risoluzione numerica

Il reattore è stato modellato come un PFR ideale in maniera analoga a quanto descritto nel paragrafo 3.1.1 suddividendo il volume totale del reattore in piccoli volumi cilindrici all'interno dei quali le proprietà di trasporto e termodinamiche sono assunte costanti e valuta con la *function* creata per il modello stazionario.

Le equazioni differenziali sono risolte mediante un metodo delle differenze finite (FDM) [22] di tipo implicito. Una griglia computazionale viene creata dividendo i domini spaziali e temporali con passi pari a 1 mm (Δz) e 2 s (Δt). Per una generica cella “ i ” del dominio spaziale e un generico istante temporale “ j ” i termini differenziali sono approssimati con dei rapporti incrementali.

$$\frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta z} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (3.41)$$

I bilanci vengono riscritti ed inseriti in un generico punto “ i,j ” del reticolo computazionale.

$$v \frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta z} + (\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0)) \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = \nu_k \rho_p (1 - \varepsilon_0) \sigma_r r_{i,j} \quad (3.42)$$

Definendo due variabili ausiliarie:

$$\frac{v}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0)) \Delta z} \Delta t = \delta$$

$$\frac{\nu_k \rho_p (1 - \varepsilon_0) \sigma_r}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_0))} \Delta t = \gamma_k$$

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} + \delta (C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}) - \gamma_k r_{i,j} = 0$$

$$C_{i,j+1} + \delta C_{i,j+1} = C_{i,j} + \delta C_{i-1,j+1} + \gamma_k r_{i,j}$$

Il bilancio finale diventa:

$$C_{i,j+1} = \frac{C_{i,j} + \delta C_{i-1,j+1} + \gamma_k r_{i,j}}{1 + \delta} \quad (3.43)$$

Di seguito è riportato un'immagine esemplificativo dello schema di calcolo utilizzato che permette di ottenere un algoritmo incondizionatamente stabile.

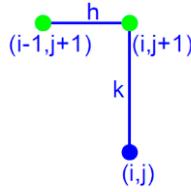


Figura 3.5 Schema di calcolo computazionale

Lo stesso metodo è applicato anche ai bilanci di CO_2 in fase gas e nel solido.

$$\frac{\partial q}{\partial t} \approx \frac{q_{i,j+1} - q_{i,j}}{\Delta t} = k_a C_{i,j+1} (q_{max} - q_{i,j+1}) - k_d q_{i,j+1} \quad (3.44)$$

$$q_{i,j+1} = k_a C_{i,j+1} (q_{max} - q_{i,j+1}) \Delta t - k_d q_{i,j+1} \Delta t + q_{i,j}$$

$$q_{i,j+1} + k_a C_{i,j+1} \Delta t q_{i,j+1} + k_d q_{i,j+1} \Delta t = k_a C_{i,j+1} \Delta t q_{max} + q_{i,j}$$

$$q_{i,j+1} (1 + k_a C_{i,j+1} \Delta t + k_d \Delta t) = k_a C_{i,j+1} \Delta t q_{max} + q_{i,j}$$

$$q_{i,j+1} = \frac{k_a C_{i,j+1} \Delta t q_{max} + q_{i,j}}{1 + k_a C_{i,j+1} \Delta t + k_d \Delta t} \quad (3.45)$$

In fase gas:

$$v \frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta z} + (\varepsilon_0 + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0)) \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \rho_p (1 - \varepsilon_0) [k_a C_{i,j+1} (q_{max} - q_{i,j+1}) - k_d q_{i,j+1}] = 0 \quad (3.46)$$

$$\frac{v}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0))} \frac{C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1}}{\Delta z} + \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} + \frac{\rho_p}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0))} (1 - \varepsilon_0) [k_a C_{i,j+1} (q_{max} - q_{i,j+1}) - k_d q_{i,j+1}] = 0$$

Definendo due variabili ausiliarie:

$$\frac{v}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0))} \frac{\Delta t}{\Delta z} = \delta$$

$$\frac{\rho_p}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_i (1 - \varepsilon_0))} \Delta t = \beta$$

Le due equazioni (3.45) e (3.46) diventano:

$$\begin{cases} \delta(C_{i,j+1} - c_{i-1,j+1}) + C_{i,j+1} - c_{ij} + \beta [k_a C_{i,j+1} (q_{max} - q_{i,j+1}) - k_d q_{i,j+1}] = 0 \\ q_{i,j+1} = \frac{k_a C_{i,j+1} \Delta t q_{max} + q_{i,j}}{1 + k_a C_{i,j+1} \Delta t + k_d \Delta t} \end{cases}$$

Sostituendo la (3.45) nella (3.46) si ottiene un'equazione non lineare che viene risolta numericamente mediante la *function fzero* di MATLAB.

Infine, il bilancio entalpico viene risolto in maniera analoga.

$$\frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1}}{\Delta z} \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} c_{p,m} \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} + \rho_g c_{p,g} v \frac{T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1}}{\Delta z} = \\ = -\frac{A U}{V} (T_{i,j+1} - T_c) + (-\Delta H_{ads}) q (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_{ad} + (-\Delta H_r) r (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_r \end{aligned} \quad (3.49)$$

Definendo alcune variabili ausiliarie:

$$\alpha_T = c_{p,m} \frac{\Delta z}{\Delta t}$$

$$\beta_T = \rho_g c_{p,g} v$$

$$\gamma_T = \frac{A U}{V} \cdot \Delta z$$

$$\dot{g} = [(-\Delta H_{ads}) q (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_{ad} + (-\Delta H_r) r (1 - \varepsilon_0) \rho_p \cdot \sigma_r] \Delta z$$

$$\alpha_T (T_{i,j+1} - T_{i,j}) + \beta_T (T_{i,j+1} - T_{i-1,j+1}) = -\gamma_T \cdot (T_{i,j+1} - T_c) + \dot{g}$$

$$\alpha_T T_{i,j+1} + \beta_T T_{i,j+1} + \gamma_T T_{i,j+1} = \alpha_T T_{i,j} + \beta_T T_{i,j+1} + \gamma_T T_c + \dot{g}$$

$$T_{i,j+1} = \frac{\alpha_T T_{i,j} + \beta_T T_{i,j+1} + \gamma_T T_C + \dot{g}}{\alpha_T + \beta_T + \gamma_T} \quad (3.50)$$

Un'ipotesi semplificativa è stata applicata alla portata volumica del gas è costante e pari a quella in ingresso ad ogni istante a meno della portata di CO_2 sottratta dalla fase gas che comporta una portata massica non costante.

$$\dot{V}_{i,j+1,CO_2} = X_{i,j+1,CO_2} \cdot \frac{(\dot{V}_{1,j+1,tot} - \dot{V}_{1,j,CO_2})}{1 - X_{i,j+1,CO_2}} \quad (3.51)$$

$$\dot{V}_{i,j+1,tot} = (\dot{V}_{1,j+1,tot} - \dot{V}_{1,j,CO_2}) + \dot{V}_{i,j+1,CO_2} \quad (3.52)$$

$$v_{i,j+1} = \frac{\dot{V}_{i,j+1,tot}}{S} \quad (3.53)$$

La simulazione è effettuata su un reattore avente lunghezza di 25 centimetri al fine di limitare il costo computazionale dell'algoritmo.

I tempi simulati per ogni fase del ciclo che compone il processo sono riportati nella tabella di seguito.

Tabella 3.12 Durata simulazione fasi di processo

<i>Fase</i>	<i>Durata (min)</i>
<i>Adsorbimento</i>	<i>10</i>
<i>Lavaggio</i>	<i>1</i>
<i>Reazione</i>	<i>15</i>

3.3 Valutazione delle proprietà termodinamiche e di trasporto

Il primo passo necessario per la realizzazione del modello è stato quello di creare una *function* in ambiente MATLAB che permettesse di valutare le proprietà termodinamiche e di trasporto della miscela reattiva, non potendole considerare costanti e pari al valore iniziale vista la variazione non trascurabile di temperatura, pressione e composizione lungo la coordinata assiale del reattore. Per questo scopo la *function* è stata strutturata in modo da ricevere in input, oltre ad una serie di dati iniziali fissati a priori come condizioni e parametri operativi (**Tabella 3.1** e **Tabella 3.9**), i valori proprio di temperatura, pressione e composizione (come portate molari) di ogni singola cella risolta dal modello. A partire da questi valori sono state calcolate le proprietà necessarie usando correlazioni sia teoriche che empiriche ritrovate in letteratura come sintetizzato in **Figura 3.6**.

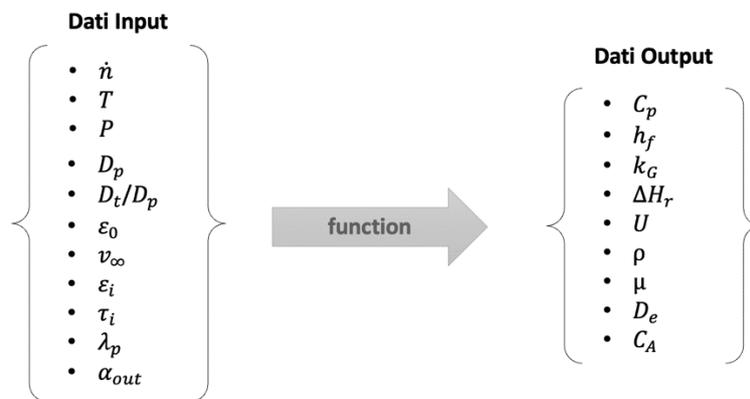


Figura 3.6 Schema riassuntivo della function MATLAB

3.3.1 Densità

La densità (ρ) dei singoli componenti è valutata considerandoli dei gas ideali ed utilizzando pertanto la legge di stato dei gas ideali:

$$\rho = \frac{P}{RT} MW \quad (3.54)$$

La densità della miscela (ρ_{mix}) invece è stata valutata come media pesata sulle frazioni molari delle densità dei singoli componenti:

$$\rho_{mix} = \sum_{k=1}^n \frac{P_k}{RT} MW_k \quad (3.55)$$

3.3.2 Diffusività

La diffusività dei singoli componenti, definita come diffusività binaria (D_{AB}) relativa ad un componente chiave, in questo caso CO_2 , è valutata con la relazione di Fuller [31] dove i valori V_A e V_B sono tabellati:

$$D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2}[V_A^{1/3} + V_B^{1/3}]} \quad (3.56)$$

$$\text{dove } M_{AB} = 2[(1/MW_A) + (1/MW_B)]^{-1}$$

La diffusività media della miscela (D_{Am}) è stata poi valutata con l'equazione di Wilke [31]:

$$D_{Am} = \left(\sum_{k=1}^n \frac{X_k}{D_{Ak}} \right)^{-1} \quad (3.57)$$

Infine, la diffusività effettiva (D_e) è valutata come segue:

$$D_e = \frac{D_{Am} \cdot \varepsilon_i}{\tau_i} \quad (3.58)$$

3.3.3 Viscosità

La viscosità dei singoli componenti (μ) è valutata con una relazione polinomiale da letteratura [31] i cui coefficienti (b_k) sono tabellati:

$$\mu = \sum_{k=0}^6 b_k \tau^k \quad \text{dove } \tau = T(K)/1000 \quad (3.59)$$

La viscosità della miscela (μ_{mix}) è valutata con l'equazione di Reichenberg [32]:

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^n H_{i,j} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n H_{i,j} H_{i,k} K_j K_k \right) \quad (3.60)$$

dove

$$K_i = \frac{X_i \mu_i}{X_i + \mu_i \sum_{k=1 \neq i}^n X_i H_{i,k} [3 + (2M_k/M_i)]};$$

$$H_{i,j} = \left[\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot (C_i + C_j)^2 \frac{[1 + 0.36 T_{r,i,j}(T_{r,i,j} - 1)]^{1/6} F_{R,i,j}}{T_{r,i,j}^{1/2}};$$

$$C_i = \frac{M_i^{\frac{1}{4}}}{(\mu_i U_i)^{\frac{1}{2}}}; \quad U_i = \frac{[1 + 0.36 T_{r,i}(T_{r,i} - 1)]^{\frac{1}{6}} F_{R,i}}{T_{r,i}^{\frac{1}{2}}};$$

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}}; \quad F_{r,i} = \frac{T_{r,i}^{3,5} + (10\mu_{r,i})^7}{T_{r,i}^{3,5} [1 + (10\mu_{r,i})^7]};$$

$$\mu_{r,i} = 52.46 \frac{\mu_i^2 P_{c,i}}{T_{c,i}^2}; \quad T_{r,i,j} = \frac{T}{(T_{c,i} T_{c,j})^{\frac{1}{2}}};$$

$$F_{r,i,j} = \frac{T_{r,i,j}^{3,5} + (10\mu_{r,i,j})^7}{T_{r,i,j}^{3,5} [1 + (10\mu_{r,i,j})^7]}; \quad \mu_{r,i,j} = (\mu_{r,i} \mu_{r,j})^{1/2};$$

dove $P_{c,i}$ e $T_{c,i}$ sono rispettivamente pressione e temperatura critica dell'“i-esimo” componente.

3.3.4 Conducibilità termica

La conducibilità termica dei singoli componenti (λ) è valutata con una relazione polinomiale da letteratura [31] i cui coefficienti (c_k) sono tabellati:

$$\lambda = \sum_{k=0}^6 c_k \tau^k \quad \text{dove} \quad \tau = T(K)/1000 \quad (3.61)$$

La conducibilità termica della miscela è valutata con l'equazione di Wassiljeva [32]:

$$\lambda_{mix} = \sum_{k=1}^n \frac{X_k \lambda_k}{\sum_{j=1}^n X_k A_{kj}} \quad (3.62)$$

3.3.5 Capacità termica

La capacità termica dei singoli componenti (C_p) è valutata con una relazione polinomiale da letteratura [20] i cui coefficienti (C_j) sono tabellati:

$$C_p = C_1 + C_2 \left(\frac{C_3}{T \sinh(C_3/T)} \right)^2 + C_4 \left(\frac{C_5}{T \sinh(C_5/T)} \right)^2 \quad (3.63)$$

Il valore medio della miscela è invece valutato come media pesata della composizione della miscela stessa:

$$\tilde{C}_{p,mix} = \sum_{k=1}^n \tilde{C}_{p,k} X_k \quad (3.64)$$

oppure:

$$\hat{C}_{p,mix} = \sum_{k=1}^n \hat{C}_{p,k} W_k \quad (3.65)$$

3.3.6 Entalpia di reazione

L'entalpia di reazione al variare della temperatura è valutata mediante l'equazione di Shomate[33] :

$$H^o - H_{298}^o = At + Bt^2/2 + Ct^3/3 + Dt^4/4 - E/t + F - H \quad \text{dove } t = T(K)/1000 \quad (3.66)$$

e successivamente:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \sum_{k=1}^n \nu_k (H_k^o - H_{k,298}^o) \quad (3.67)$$

3.3.7 Coefficiente di scambio di calore globale

Per la valutazione del coefficiente di scambio termico (U) sono state utilizzate e confrontate due diverse correlazioni ritrovate in letteratura. A partire dalla definizione dei numeri adimensionati di Reynolds (Re) e Prandtl (Pr) è possibile valutare il numero di Nusselt (Nu).

$$Re = \frac{\rho v D_t}{\mu} \quad (3.68)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (3.69)$$

dove le grandezze precedentemente espresse sono riferite alla miscela.

La prima è la correlazione di Leva [20] dove:

$$Nu = \frac{\alpha_i D_t}{\lambda} = 3,5 Re^{0,7} e^{\frac{-4,6 D_p}{D_t}} \quad (3.70)$$

e successivamente:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_{out}} \frac{A_{in}}{A_{out}} \quad (3.71)$$

dove A_{in} e A_{out} sono le superfici di scambio interna (lato tubo) ed esterna (lato mantello).

La seconda invece è la correlazione di Martin e Nills [34] in cui:

$$Nu = \frac{\alpha_i D_t}{\lambda} = \left(1,3 + \frac{5}{D_t/D_p}\right) \frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + 0,19 Re^{0,75} Pr^{0,33} \quad (3.72)$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_{eff}} + \frac{1}{\alpha_{out}} \quad (3.73)$$

Nella (1.2) il termine α_{eff} descrive il trasporto di calore nel letto fisso ed è definito come segue

$$\frac{1}{\alpha_{eff}} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{D_t}{8 \Lambda_r^{eff}} \quad (3.74)$$

dove

$$\frac{\Lambda_r^{eff}}{\lambda} = \frac{\lambda_{bed}}{\lambda} + \frac{Pe}{8}$$

dove Pe è il numero di Peclet:

$$Pe = \frac{v \rho C_p D_p}{k} \quad (3.75)$$

$$\frac{\lambda_{bed}}{\lambda} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon_0} + \sqrt{1 - \varepsilon_0 k_c}$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \left(\frac{k_p}{B} \right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{N} \right)$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_p}; \quad k_p = \frac{\lambda_p}{\lambda}; \quad B = 1,25 \left(\frac{1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \right)^{10/9}$$

La sostanziale differenza fra la (3.70) e la (3.72) sta nella presenza del numero di Prandtl nella seconda relazione. Quest'ultima risulta preferibile quando si valuta lo scambio termico che coinvolge una miscela ricca di idrogeno poiché la conducibilità termica dell'idrogeno risulta nettamente superiore a quella degli altri componenti della miscela come poi discusso nel paragrafo 4.1 .

3.3.8 Coefficiente di scambio di materia solido-gas

Per la valutazione del coefficiente di scambio di materia solido-gas (k_G) è stata utilizzata la relazione riportata da Bird [35]:

$$k_G = \frac{Sh D_{am}}{D_p} \quad (3.76)$$

dove Sh è il numero di Sherwood:

$$Sh = 2 + 0,991(Re Sc)^{1/3} \quad (3.77)$$

dove Sc è il numero di Schmidt:

$$Sc = \frac{\mu_{mix}}{\rho_{mix} D_{AB}} \quad (3.78)$$

3.3.9 Coefficiente di scambio di calore solido-gas

Per la valutazione del coefficiente di scambio di calore solido-gas (h_f) è stata utilizzata la relazione riportata da Bird [35]:

$$h_f = \frac{C_p \dot{m}}{S} J_H Pr^{-\frac{2}{3}} \quad (3.79)$$

dove

$$J_H = 2,19 Re^{-2/3} + 0,78 Re^{-0,281} \quad (3.80)$$

4 Risultati

4.1 Modello stazionario

In questa sezione sono presentati i risultati ottenuti con il modello descritto nel **paragrafo 3.1**.

Nella **Tabella 4.1** sono presentati i risultati più significativi ottenuti dalla simulazione del modello stazionario e, a seguire, alcuni grafici che mostrano i profili dei principali parametri coinvolti.

Il primo risultato presentato, e certamente fra i più importanti da analizzare, riguarda il profilo termico lungo la coordinata assiale del reattore. Come mostrato in **Figura 4.1** il profilo della temperatura presenta un repentino aumento nella parte iniziale raggiungendo un picco che supera i 700 °C, ben al di sopra della temperatura, solitamente considerata limite per evitare degradazione e perdita di attività del catalizzatore, pari a 550 °C[18]. Come diretta conseguenza di quanto detto prima, la composizione all'interno del reattore cambia bruscamente in prossimità della rapida variazione di temperatura come si nota dalla **Figura 4.2**.

Tabella 4.1 Risultati modello stazionario

Risultati		
Conversione		93,7 %
Temperatura massima	Pellet	721 °C
	Gas	698 °C
Perdite di carico		629 mbar

Il picco di temperatura, molto brusco e localizzato nella prima parte del reattore, ci porta alla conclusione che la maggior parte della reazione di metanazione avvenga appunto nella prima parte del reattore e tutta la restante parte del volume reattivo sia necessaria a fornire uno scambio termico sufficiente a portare la temperatura a valori al di sotto dei 300 °C.

Ipotesi confermata dalla **Figura 4.3** in cui si nota come la velocità di reazione aumenti e decresca con un picco molto stretto e rimanga a valori prossimi allo zero per tutto il resto della coordinata assiale. Allo stesso modo la conversione della reazione (**Figura 4.4**), definita come rapporto fra moli di metano prodotte e moli di anidride carbonica inviate, raggiunga i 2/3 del suo valore finale nel primo terzo del reattore. Il picco di temperatura risulta leggermente spostato in avanti rispetto al picco della velocità di reazione. Questo avviene a causa dell'inerzia termica della reazione che continua a causare un aumento della temperatura anche se la velocità di reazione si riduce. L'aumento di temperatura si arresta quando si raggiunge l'equilibrio termico fra il calore generato dalla reazione e il calore sottratto dal sistema di raffreddamento. Negli ultimi 2/3 del reattore la reazione continua ad avvenire, se pur a velocità a più bassa, portando la conversione, e conseguentemente la composizione, al valore finale che si attesta a quasi il 94%.

Nei grafici successivi sono presentati i profili dei principali parametri termodinamici e di trasporto valutati con le correlazioni descritte nel **paragrafo 3.3**.

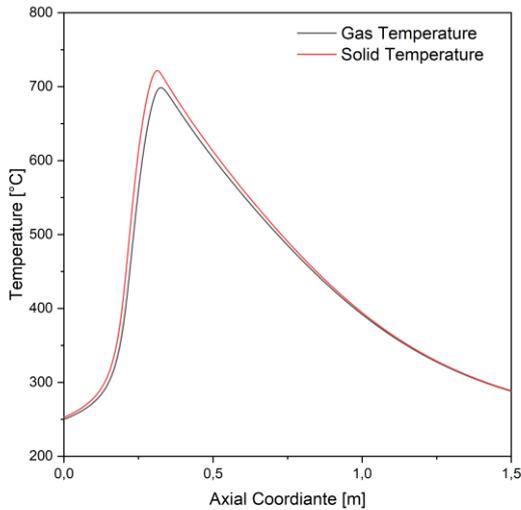


Figura 4.1 Profili termici gas e solido

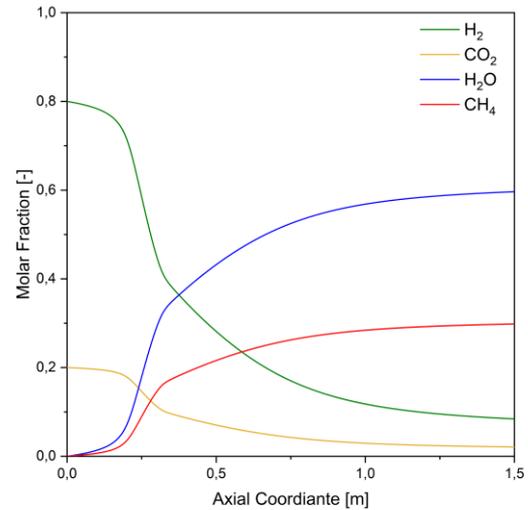


Figura 4.2 Profili di composizione

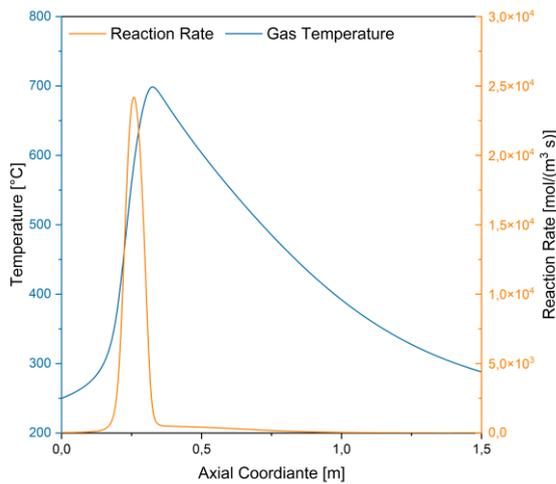


Figura 4.3 Velocità di reazione e profilo termico

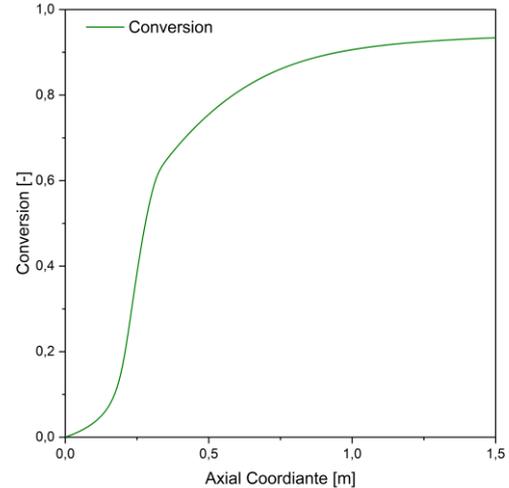


Figura 4.4 Conversione lungo il reattore

Ricordando che la struttura della *function* creata si basa sui valori di input quali pressione, temperatura e composizione, appare chiaro che le variazioni dei parametri valutati in questo modo dipendano dal variare dei tre elementi appena citati. Potendo considerare trascurabile, o quantomeno comunque marginale, il contributo dovuto alla riduzione di pressione (**Tabella 4.1**), i due principali elementi che determinano la variazione dei parametri sono quindi temperatura e composizione. I grafici di seguito riportano anche al loro interno il profilo di temperatura della fase gassosa nel reattore. Analizzandoli nel dettaglio è possibile individuare quale dei due contributi abbia un effetto maggiore in questa variazione. Guardando ad esempio la **Figura 4.5** e la **Figura 4.6** si può notare come, oltre ad avere un andamento uguale e contrario, in quanto la velocità superficiale è proporzionale all'inverso della densità, i due picchi (negativo il primo e positivo il secondo) coincidano con il picco di temperatura a significare che la variazione di temperatura ricopra un ruolo maggioritario in nella variazione di queste proprietà. Un discorso analogo può essere fatto in merito alla **Figura 4.7** e alla **Figura 4.8** che riportano l'andamento di viscosità (μ_{mix}) e capacità termica ($C_{P,mix}$).

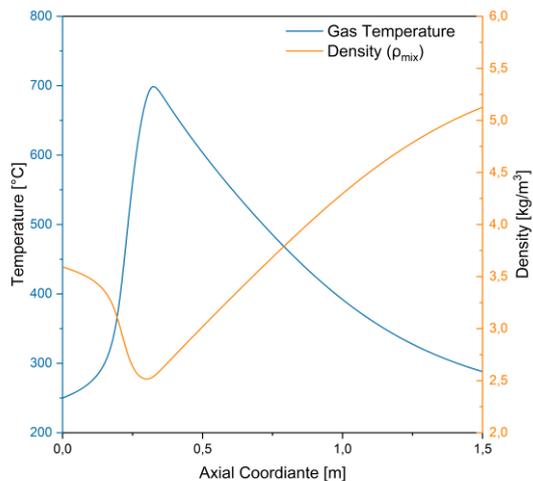


Figura 4.5 Densità media

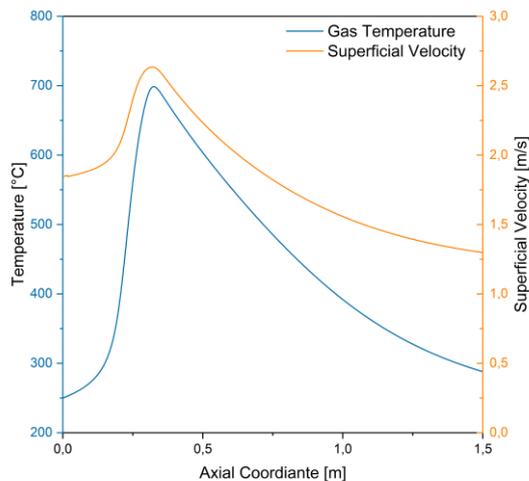


Figura 4.6 Velocità superficiale

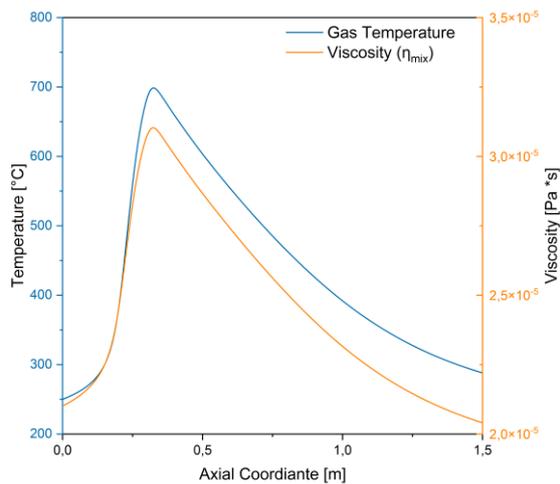


Figura 4.7 Viscosità della miscela

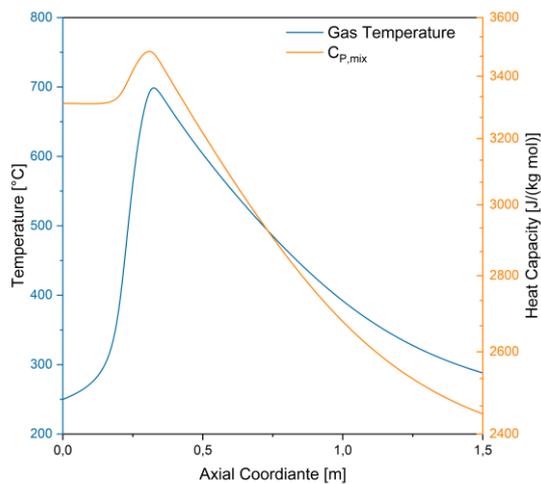


Figura 4.8 Capacità termica della miscela

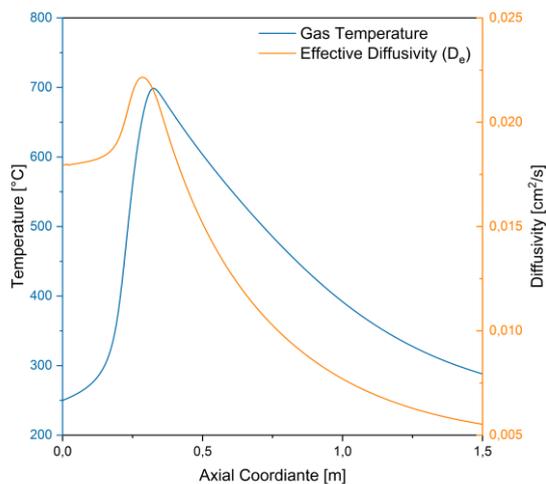


Figura 4.9 Diffusività effettiva della miscela

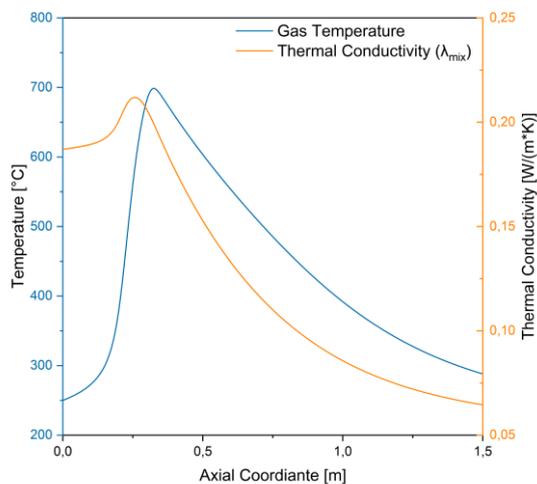


Figura 4.10 Conducibilità termica della miscela

Andando ad osservare gli ultimi due grafici invece (**Figura 4.9** e **Figura 4.10**), si può notare come il picco di queste due proprietà non risulti allineato con il picco di temperatura ma piuttosto risulta allineato con il picco della velocità di reazione. Risulta quindi evidente che l'effetto della variazione di composizione della miscela abbia un effetto più marcato. La principale spiegazione di questo è da ricercarsi nella grande quantità di idrogeno presente nel feed (80 %) che si dimezza nel primo terzo di reattore. La diffusività binaria² (rispetto a CO_2) e la conducibilità termica dell'idrogeno risultano molto maggiori rispetto ai corrispettivi degli altri componenti della miscela. La scomparsa dell'idrogeno comporta dunque un'importante variazione della diffusività effettiva e della conducibilità termica della miscela come mostrato in **Figura 4.11** e **Figura 4.12**.

Un'ulteriore analisi, che in parte è correlata alla conducibilità termica dell'idrogeno, è stata riservata alle due diverse correlazioni utilizzate per la valutazione del coefficiente globale di scambio termico³. Come già descritto dettagliatamente nel paragrafo 3.3.7, la principale differenza fra le due correlazioni sta nella presenza (o meno) del numero adimensionato di Prandtl nella relazione utilizzata per stimare il numero di Nusselt. Il numero di Prandtl infatti, contiene anche la conducibilità termica della miscela ed in caso di un gas ricco di idrogeno, come in questo caso, la correlazione di Martin e Nills risulta più accurata e più corretta.

Come mostrato dalla **Figura 4.13** e **Figura 4.14** il coefficiente di scambio termico, calcolato con Martin e Nills, risulta maggiore nella zona di raffreddamento e minore nella prima sezione, rispetto a quello calcolato con la correlazione di Leva. Un maggior coefficiente di scambio termico si traduce con una miglior trasmissione del calore e conseguentemente un raffreddamento più rapido.

L'effetto sulla temperatura non è tuttavia visibile nella zona in cui si ha un repentino riscaldamento poiché l'inerzia termica della miscela gassosa è lenta in questa zona e il riscaldamento dovuto alla reazione molto rapido.

² Diffusività binaria e diffusività effettiva sono direttamente proporzionali e legate dalla (3.58)

³ Tutti i risultati presentati sono stati prodotti utilizzando la correlazione di Martin & Nills.

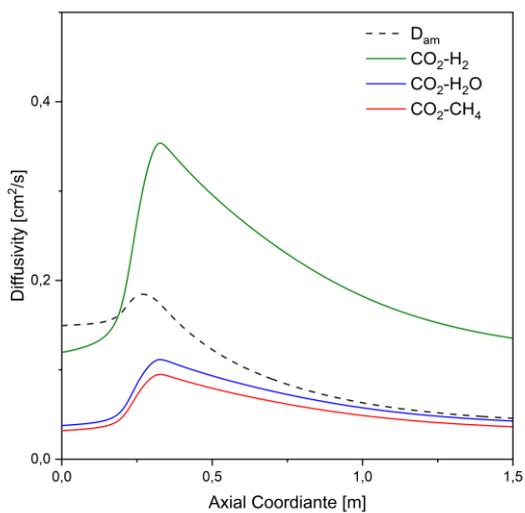


Figura 4.11 Profili diffusività binaria dei singoli componenti e della miscela

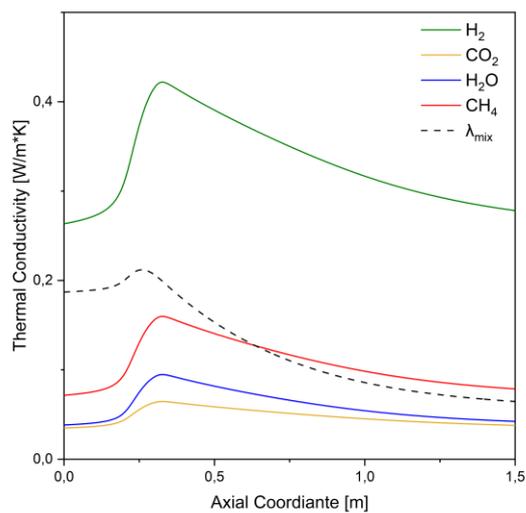


Figura 4.12 Profili di conducibilità termica dei singoli componenti e della miscela

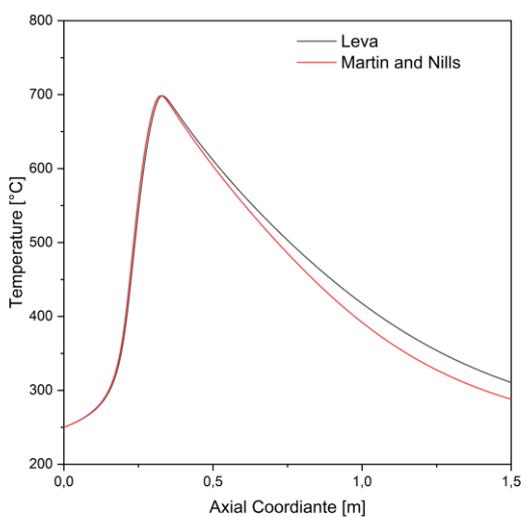


Figura 4.13 Profili di temperatura con diverse correlazioni per il coeff. di scambio termico globale

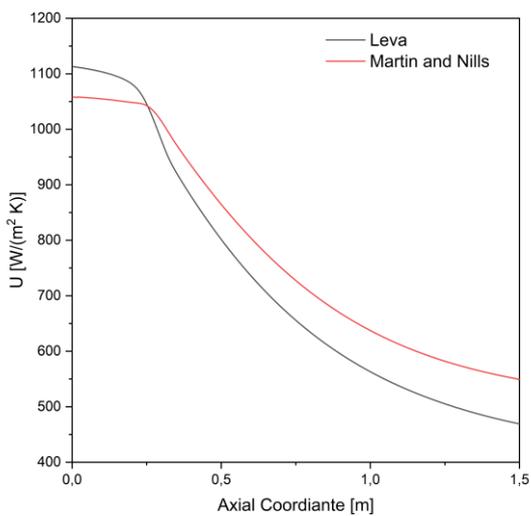


Figura 4.14 Coeff. di scambio termico globale con diverse correlazioni

4.1.1 Analisi di sensitività

- D_p

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti variando il diametro del pellet di catalizzatore.

Tabella 4.2 Risultati sensitività D_p

Diametro Pellet	D_p [mm]					
	4	4.5	5	5.5	6	
Conversione [%]	94.3	93.9	93.4	92.9	92.3	
Temperatura massima [°C]	Pellet	740.6	731.8	721.7	709.92	696.5
	Gas	720.4	710.1	698.6	685.7	671.1
Perdite di carico [mbar]	760	748	667	601	546	

La variazione del diametro del pellet reattivo comporta una modesta variazione dei profili termici poiché la superficie utile alla reazione si riduce all'aumentare del diametro delle particelle rallentando la reazione producendo picchi di temperatura più bassi e riducendo la conversione.

Inoltre va considerato che il diametro del tubo non varia mentre varia il rapporto D_t/D_p e un rapporto minore garantisce una superficie di scambio termico maggiore e quindi temperature più basse.

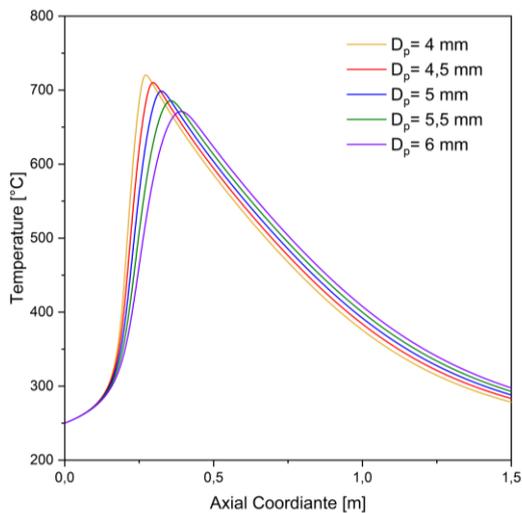


Figura 4.15 Profili di temperatura al variare di D_p

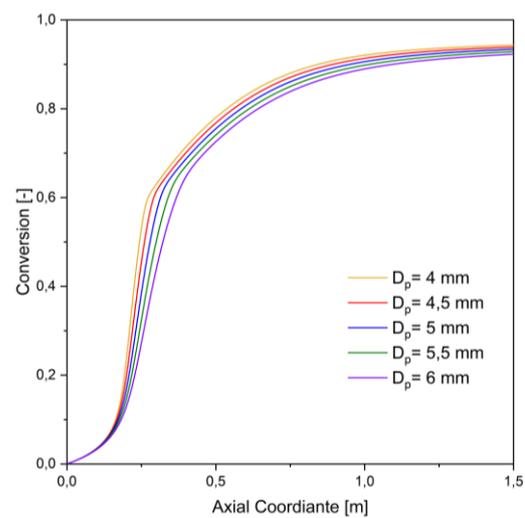


Figura 4.16 Profili di conversione al variare di D_p

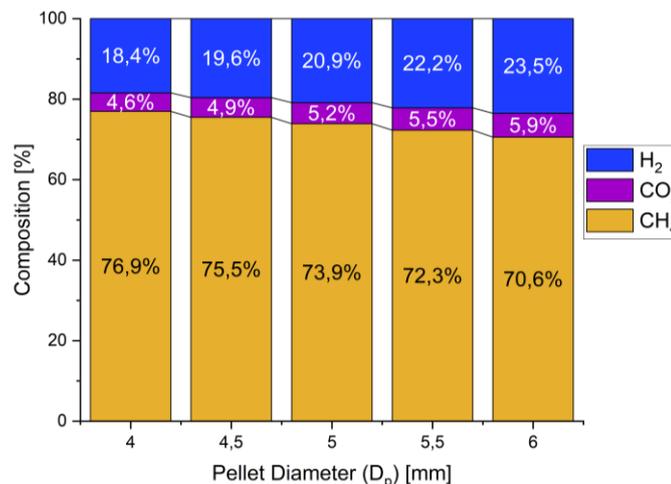


Figura 4.17 Composizione secca finale al variare di D_p

• D_t/D_p

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti variando il rapporto fra il diametro del pellet e del tubo.

Tabella 4.3 Risultati sensitività D_t/D_p

Rapporto Tubo/Pellet	D_t/D_p [-]				
	6	7	8	9	10
Conversione [%]	11.0	69.4	89.1	91.8	93.4
Temperatura Pellet massima [°C]	252.0	487.2	628.1	688.9	721.7
Perdite di carico [mbar]	4103	2304	1498	986	667

In questo caso si nota un effetto molto più marcato della variazione del parametro. Mantenendo costante il diametro del pellet la variazione del rapporto D_t/D_p consiste sostanzialmente in una variazione del diametro del tubo. Un tubo più piccolo comporta una superficie di scambio maggiore e pertanto un miglior controllo termico. Di contro, un tubo più piccolo, senza variare il numero dei tubi, comporta un'area di passaggio minore e di conseguenza una velocità superficiale maggiore che porta le perdite di carico a valori molto più alti di casi visti in precedenza e non trascurabili.

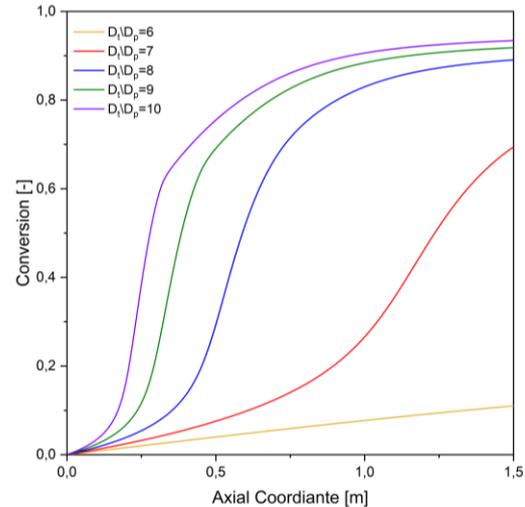
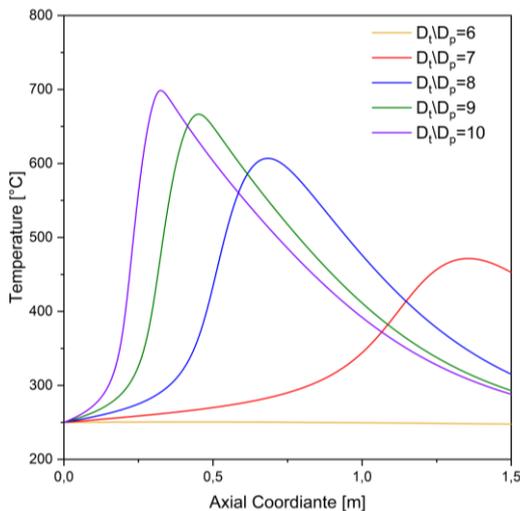


Figura 4.18 Profili di temperatura al variare di D_t/D_p **Figura 4.19** Profili di conversione al variare di D_t/D_p

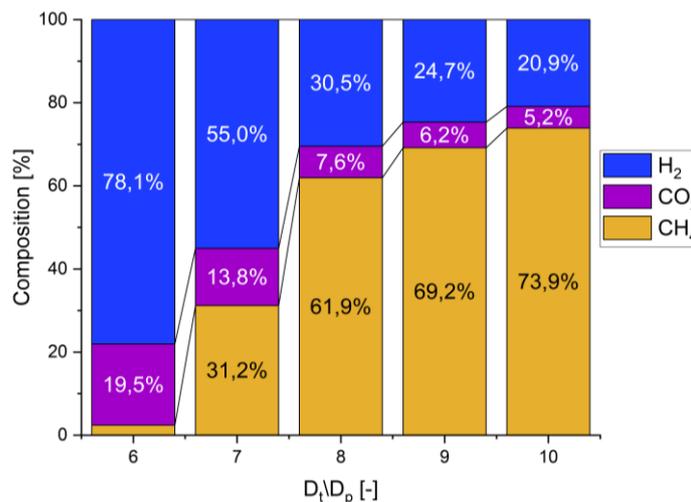


Figura 4.20 Composizione secca finale al variare di D_t/D_p

Si giunge inoltre al caso limite, per $D_t/D_p = 6$, in cui il raffreddamento è talmente favorito da non rendere sufficiente l'intera lunghezza del reattore per far partire la reazione. Non risulta tuttavia favorevole neanche il caso con $D_t/D_p = 7$ poiché la corrente in uscita contiene oltre il 55% di idrogeno che dovrebbe essere separato e ciò comporterebbe ulteriori costi. Un reattore più lungo migliorerebbe la situazione ma aumenterebbe comunque i costi. Inoltre valori di D_t/D_p minori di 10 sono sconsigliati [18] in quanto possibile causa di fenomeni di *channeling* che all'interno del modello non sono considerati.

• **NT**

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti variando il numero di tubi.

Tabella 4.4 Risultati sensitività *NT*

Numero di Tubi	NT [-]					
	20	30	40	50	60	
Conversione [%]	86.7	91.6	93.4	94.5	95.2	
Temperatura massima [°C]	Pellet	655.2	700.0	721.7	735.1	744.5
	Gas	637.0	678.9	698.6	710.4	744.5
Perdite di carico [mbar]	2127	1088	667	453	328	

La variazione del numero di tubi ha come principale effetto quello di far variare l'area di passaggio totale e quindi la velocità superficiale del gas. Un numero di tubi maggiore comporta dunque un tempo di permanenza nel reattore maggiore portando la conversione oltre il 95%. Riducendo il numero di tubi si ottiene un effetto opposto che riduce la temperatura ma porta le perdite di carico a valori eccessivamente alti senza tralasciare che la corrente uscente contiene per 1/3 idrogeno.

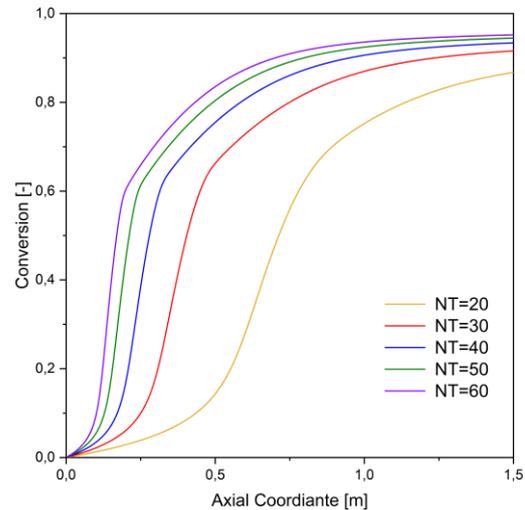
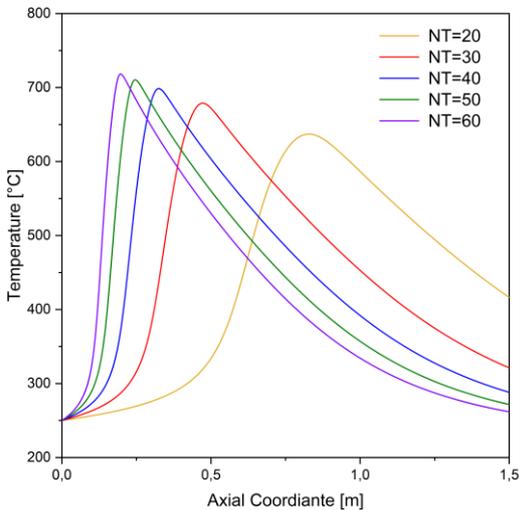


Figura 4.21 Profili di temperatura al variare di *NT*

Figura 4.22 Profili di conversione al variare di *NT*

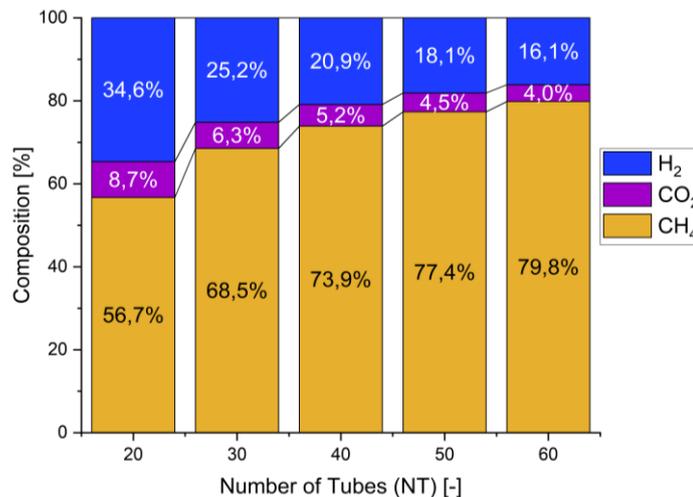


Figura 4.23 Composizione secca finale al variare di *NT*

- T_c

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti variando la temperatura del refrigerante.

Tabella 4.5 Risultati sensitività T_c

Temp. Refrigerante	T_c [°C]					
	210	220	230	240	250	
Conversione [%]	92.9	93.2	93.4	93.6	93.8	
Temperatura massima [°C]	Pellet	700.6	712.7	721.7	728.9	735.1
	Gas	678.3	689.9	698.6	705.7	711.8
Perdite di carico [mbar]	678	673	667	660	653	

In questo caso l'effetto della variazione del parametro porta a variazioni limitate. Riducendo la temperatura del refrigerante si riduce la temperatura raggiunta nel reattore con effetto analogo sulla conversione risultando tuttavia limitato in quanto la temperatura varia di non più di 20 °C pur essendo doppia la variazione totale di T_c .

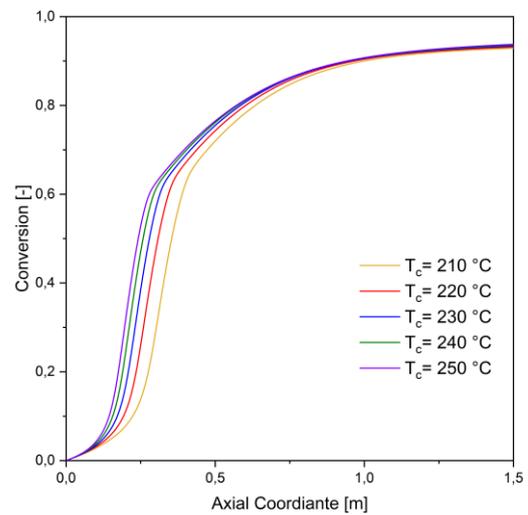
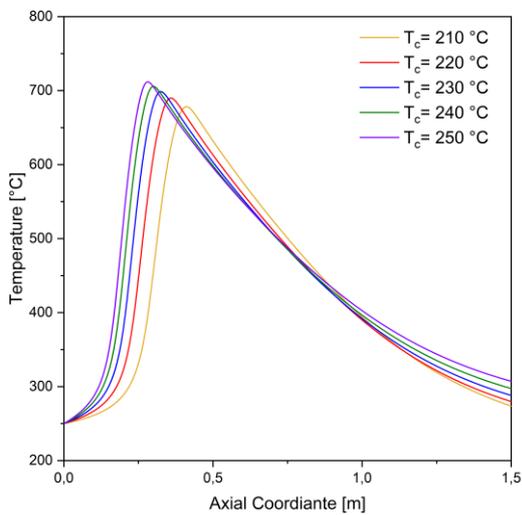


Figura 4.24 Profili di temperatura al variare di T_c

Figura 4.25 Profili di conversione al variare di T_c

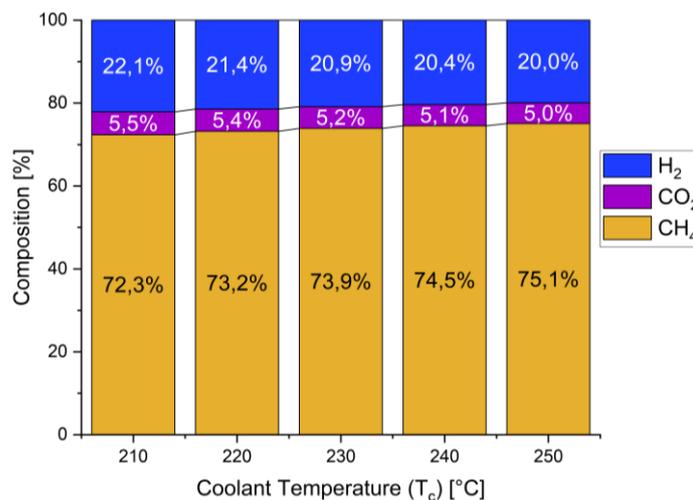


Figura 4.26 Composizione secca finale al variare di T_c

• *Frazione catalizzatore*

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti variando la frazione di catalizzatore.

Tabella 4.6 Risultati sensitività frazione catalizzatore

Frazione catalizzatore	m/m [%]					
	40	55	70	85	100	
Conversione [%]	41.1	90.5	92.0	92.8	93.4	
Temperatura massima [°C]	Pellet	438.5	672.3	699.2	713.0	721.7
	Gas	419.4	653.1	678.3	690.8	698.6
Perdite di carico [mbar]	583	624	648	660	667	

Si ipotizza di miscelare le particelle di catalizzatore con particelle di inerte (es. quarzo). Andando a diluire la massa presente lato tubo nel reattore, dividendola fra parte reattiva e parte inerte, si riesce a porre un freno cinetico alla reazione, ad abbassarne la velocità e di conseguenza la temperatura e la conversione. Nel caso più estremo, il reattore non è sufficientemente lungo e non contiene una quantità di catalizzatore sufficiente per innescare la reazione.

Una soluzione interessante per provare a sfruttare questo freno cinetico potrebbe essere un reattore suddiviso in sezioni in cui si alternano zone reattive e zone di inerti.

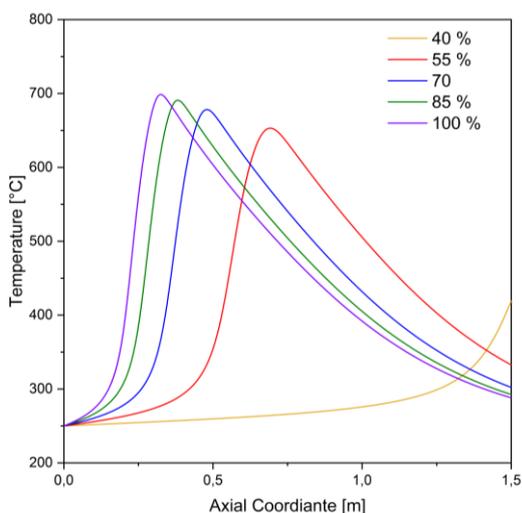


Figura 4.27 Profili di temperatura al variare della frazione di catalizzatore

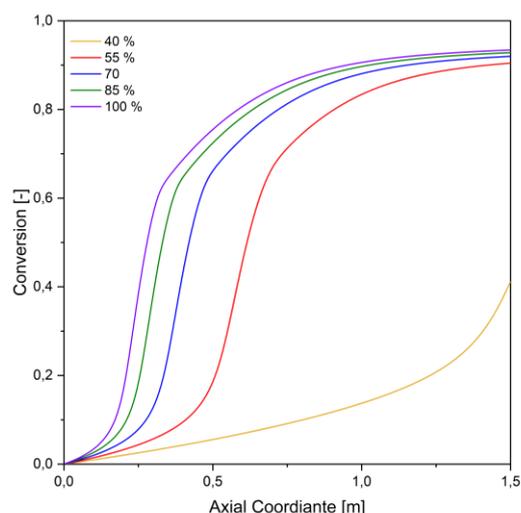


Figura 4.28 Profili di conversione al variare della frazione di catalizzatore

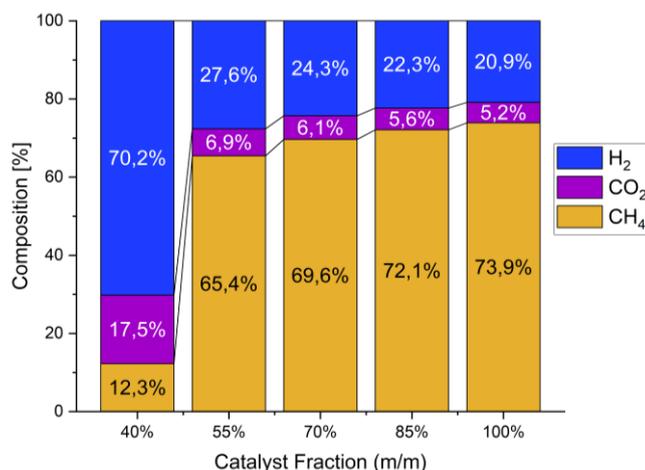


Figura 4.29 Composizione secca finale al variare della frazione di catalizzatore

4.1.2 Parzializzazione della corrente di feed

In questa sezione sono descritti i risultati ottenuti dalle ipotesi esposte nel paragrafo 3.1.3.

- **Condensazione intermedia**

Tabella 4.7 Risultati sensitività parzializzazione reattore 1

Reattore 1					
Parzializzazione	χ [-]				
	0.2	0.4	0.6	0.8	
Conversione [%]	92.7	99.0	99.4	98.8	
Temperatura massima [°C]	Pellet	300.0	444.9	577.0	675.9
	Gas	297.3	436.5	56.1	657.6
Perdite di carico [mbar]	181	291	416	545	

Tabella 4.8 Risultati sensitività parzializzazione reattore 2

Reattore 2 *					
Parzializzazione	χ [-]				
	0.2	0.4	0.6	0.8	
Conversione [%]	95,1	95,6	96,3	97,2	
Temperatura massima [°C]	Pellet	695.5	650.0	574.9	451.2
	Gas	677.2	632.6	557.3	431.9
Perdite di carico [mbar]	499	348	219	116	

Ricordando che la frazione di parzializzazione è definita dalla (3.21), si nota come riducendo la quantità di CO_2 nel primo reattore, quindi lavorando con un eccesso di idrogeno, si possano controllare le temperature in maniera migliore rispetto alle sensitività precedenti e portando ad una conversione pressoché completa della CO_2 che, come si nota dalla **Tabella 3.1** è sostanzialmente assente all'uscita dal primo reattore. Nel secondo reattore si ha invece la conversione della restante portata di CO_2 che genera dei profili termici con andamento opposto rispetto al primo reattore.

Appare abbastanza evidente come le due configurazioni più estreme (0.2 e 0.8) comportino in almeno uno dei due reattori un profilo termico praticamente piatto, quindi una conversione più bassa rispetto alle altre simulazioni. Se però in un reattore si ha un profilo termico piatto, nell'altro reattore il picco termico sarà inevitabilmente più severo, rendendo pertanto non efficace questa modifica al fine di limitare la temperatura al di sotto dei 550 °C.

Le due soluzioni intermedie appaiono invece più interessanti in quanto si mitiga l'effetto termico. In letteratura un valore ottimale per questa analisi risulta essere 0.39 [18], valore confermato da queste simulazioni. Nelle configurazioni industriali si consuma l'eccesso di idrogeno in uscita dal secondo reattore con un terzo reattore in modo da portare la concentrazione di idrogeno al di sotto dei limiti di legge per il gas da immettere in rete. Questo terzo reattore non è stato simulato.

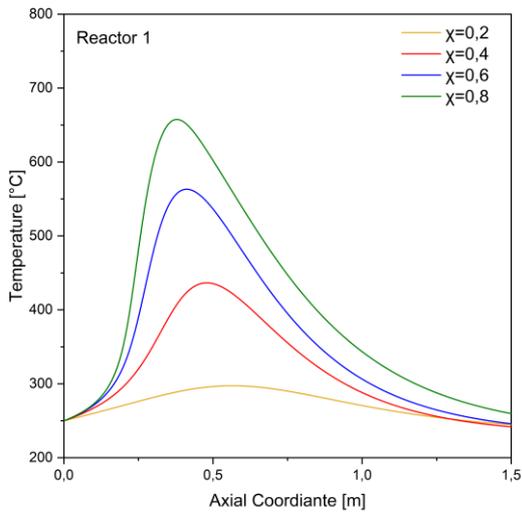


Figura 4.30 Profili temperatura reattore 1 parzializzato

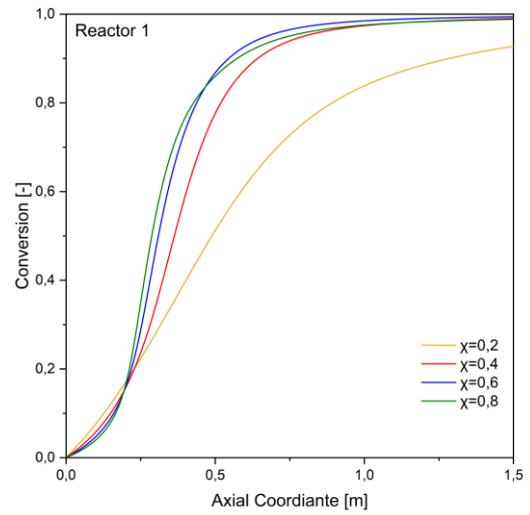


Figura 4.31 Profili conversione reattore 1 parzializzato

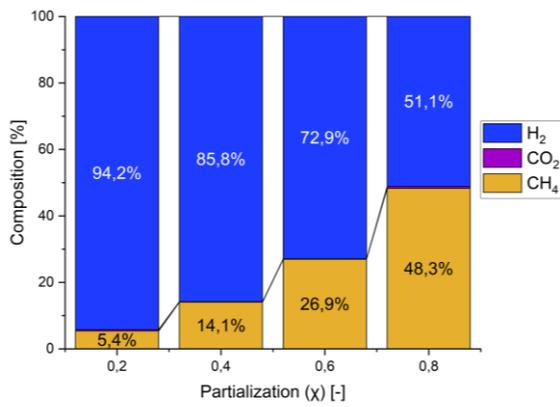


Figura 4.32 Composizione secca reattore 1 parzializzato

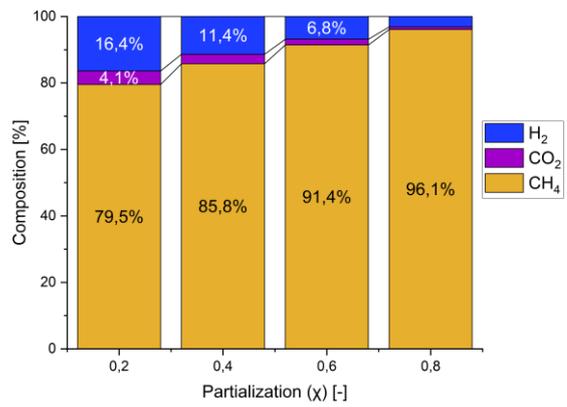


Figura 4.33 Composizione secca reattore 2 parzializzato

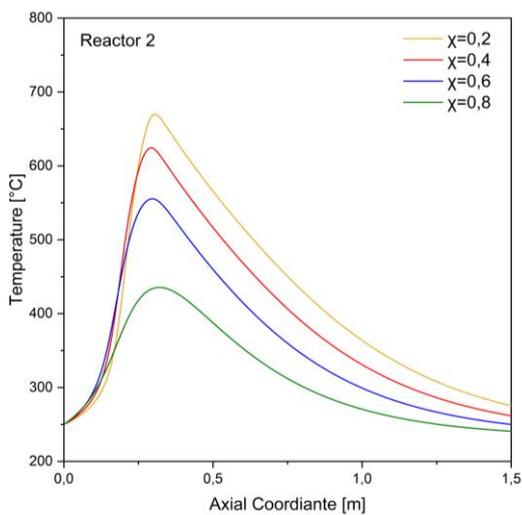


Figura 4.34 Profili temperatura reattore 2 parzializzato (senza condensazione)

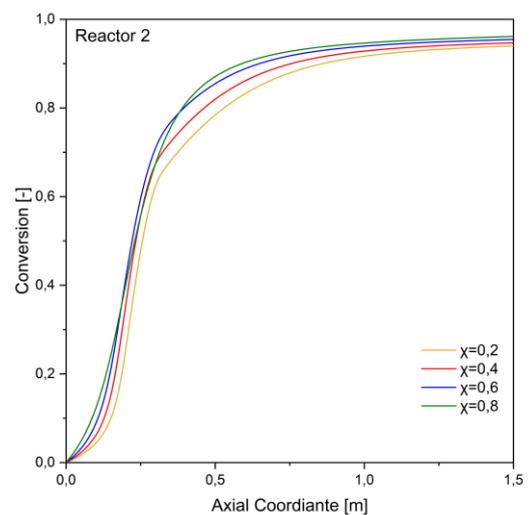


Figura 4.35 Profili conversione reattore 2 parzializzato (senza condensazione)

- **Senza condensazione intermedia**

Tabella 4.9 Risultati sensitività parzializzazione reattore 1

Reattore 1					
Parzializzazione		χ [-]			
		0.2	0.4	0.6	0.8
Conversione [%]		92.7	99.0	99.4	98.8
Temperatura massima [°C]	Pellet	300.0	444.9	577.0	675.9
	Gas	297.3	436.5	56.1	657.6
Perdite di carico [mbar]		181	291	416	545

Tabella 4.10 Risultati sensitività parzializzazione reattore 2 (senza condensazione)

Reattore 2					
Parzializzazione		χ [-]			
		0.2	0.4	0.6	0.8
Conversione [%]		92.0	86.6	62.5	35.9
Temperatura massima [°C]	Pellet	616.2	459.9	314.1	256.4
	Gas	599.3	449.6	310.2	255.1
Perdite di carico [mbar]		596	527	463	424

I risultati relativi al reattore 1 sono gli stessi della simulazione precedente⁴.

In questo caso, la presenza dell'acqua nella corrente in ingresso tende ad agire come un freno per la reazione in quanto la presenza di un prodotto della reazione tende a spostare l'equilibrio più verso i reagenti rispetto al caso precedente.

Appare abbastanza evidente come le due configurazioni più estreme (0.2 e 0.8) comportino in almeno uno dei due reattori un profilo termico praticamente piatto, quindi una conversione più bassa rispetto alle altre simulazioni. Se però in un reattore si ha un profilo termico piatto, nell'altro reattore il picco termico sarà inevitabilmente più severo, rendendo pertanto non efficace questa modifica al fine di limitare la temperatura al di sotto dei 550 °C.

Le due soluzioni intermedie appaiono invece più interessanti in quanto si mitiga l'effetto termico. In letteratura un valore ottimale per questa analisi risulta essere 0.39 [36], valore confermato da queste simulazioni. Nelle configurazioni industriali si consuma l'eccesso di idrogeno in uscita dal secondo reattore con un terzo reattore in modo da portare la concentrazione di idrogeno al di sotto dei limiti di legge per il gas da immettere in rete. Questo terzo reattore non è stato simulato.

⁴ La **Figura 4.36** riporta gli stessi risultati della **Figura 4.32** ma senza rimozione di acqua.

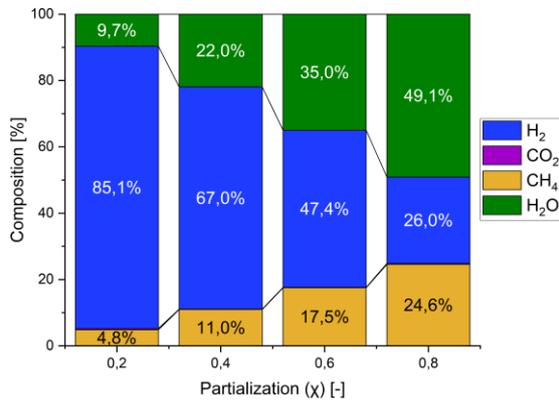


Figura 4.36 Composizione reattore 1 parzializzato

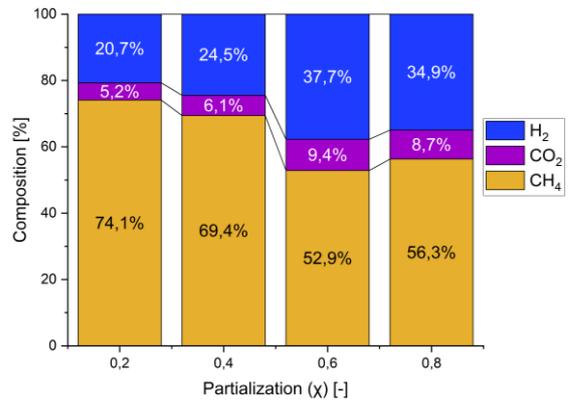


Figura 4.37 Composizione secca reattore 2 parzializzato (senza condensazione)

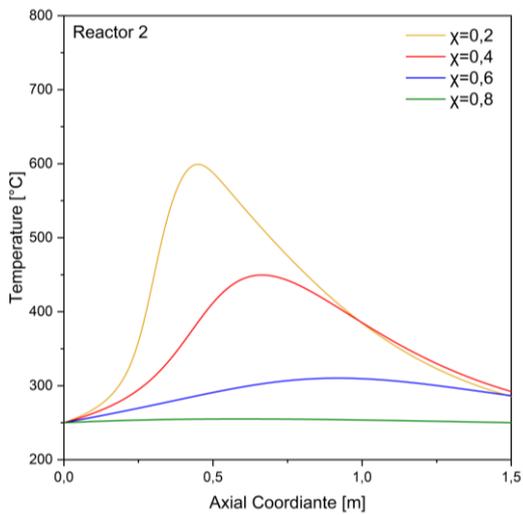


Figura 4.38 Profili temperatura reattore 2 parzializzato (senza condensazione)

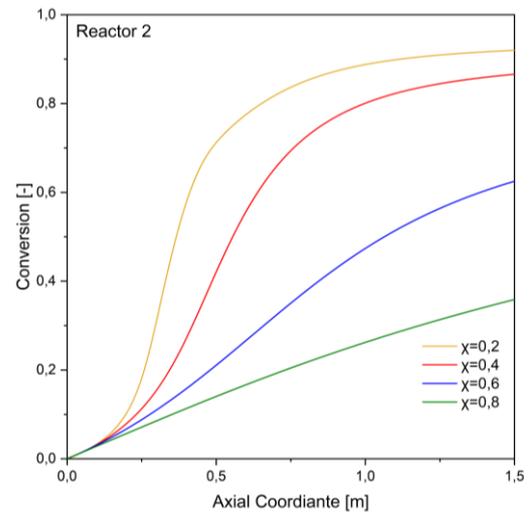


Figura 4.39 Profili conversione reattore 2 parzializzato (senza condensazione)

4.2 Modello Transitorio

In questa sezione sono invece presentati i risultati relativi al modello presentato nella sezione 3.2. La prima analisi riguarda la forma assunta dall'isoterma di adsorbimento, assunta di tipo Langmuir, descritta dalla (3.22). La **Figura 4.40** mostra come per alti valori della costante di equilibrio l'isoterma tenda al valore asintotico, sin da subito, per bassi valori di concentrazione. In questo caso si parla di *isoterma favorevole* in quanto il solido tenda a raggiungere sempre la condizione di equilibrio e quindi di saturazione secondo il valore calcolato con la stechiometria della reazione di formazione del carbonato di calcio (2.2). Per valori più bassi di K_L si nota come siano necessarie concentrazioni più alte di CO_2 per raggiungere il valore asintotico⁵. Nei casi a valori di K_L più basso si parla infatti di *isoterma sfavorevole* [27]. L'asse verticale indica il valore di concentrazione iniziale di CO_2 considerato nel modello e pertanto il valore di q corrispondente è il massimo valore raggiungibile all'interno del modello.

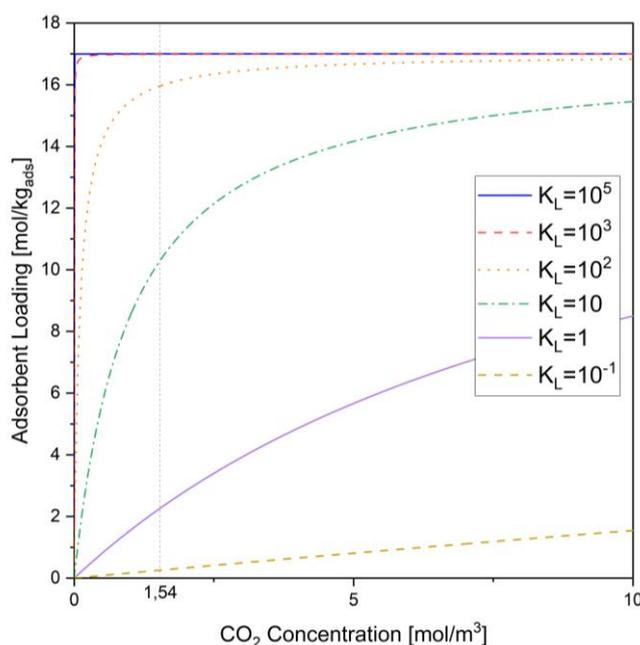


Figura 4.40 Isoterme al variare di K_L

I valori di capacità di adsorbimento (q) presentati in **Figura 4.40** sono espressi in mol/kg_{ads} e quindi riferiti alla sola massa attiva per l'adsorbimento, in questo caso CaO , mentre nei prossimi grafici sarà espresso in mol/kg_{DFM} , quindi riferito a tutta la massa del catalizzatore di cui il solo 10 % è ossido di calcio.

⁵ L'isoterma tende sempre al valore asintotico per $C_{CO_2} \rightarrow \infty$ ma in questo caso l'asse delle ascisse si ferma solo a $10 mol/m^3$ per una più semplice analisi delle differenze fra le varie curve.

A seguito di questa prima analisi si è proceduto ad un'analisi più approfondita della fase di adsorbimento, valutando l'avanzamento dei profili di concentrazione di CO_2 in fase gas e nel solido a vari istanti temporali e al variare di K_L . I valori presi in considerazione, riportati in **Tabella 4.11**, escludono i valori al di sotto di 1 in quanto indicativi di un adsorbimento non favorevole.

Tabella 4.11 Valori di K_L analizzati

$K_L (m^3/mol)$				
10^5	10^3	10^2	10	1

La simulazione prevede una prima fase di adsorbimento ed una successiva fase di lavaggio del reattore con azoto. Composizioni, portate e tempi di simulazione sono riportati di seguito.

Tabella 4.12 Composizione Corrente Flue Gas

Composizione Feed Flue Gas (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
-	7,5 %	15 %	-	73 %	4,5 %	0,1

Tabella 4.13 Composizione Corrente Lavaggio

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
-	-	-	-	100%	-	0,1

Tabella 4.14 Tempi simulazione

<i>Fase</i>	<i>Durata (min)</i>
<i>Adsorbimento</i>	<i>10</i>
<i>Lavaggio</i>	<i>1</i>

4.2.1 Teoria dell'equilibrio locale

Di seguito sono riportati i risultati relativi alla modellazione con una cinetica di adsorbimento di equilibrio locale. Viene presentato il risultato della simulazione per $K_L = 10^2 \text{ (m}^3/\text{mol)}$, significativo di tutti gli altri valori. Come mostrato in **Figura 4.41** la concentrazione di CO_2 assume un profilo sigmoidale che si muove lungo la coordinata assiale man mano che il solido si satura. La zona in cui la concentrazione varia è definita *Mass Transfer Zone* (MTZ) ed è, idealmente, l'unica zona in cui avviene trasporto di materia fra solido e gas. Le zone che precede la MTZ è saturata e la concentrazione si porta al valore di equilibrio che dipende dall'isoterma. la zona successiva non è ancora interessata dallo scambio di materia in quanto non vi è ancora CO_2 . Questo modello descrive un adsorbimento pressoché istantaneo in quanto il solido si satura non appena abbia ricevuto una sufficiente quantità di CO_2 . Di contro, anche il desorbimento sarà altrettanto veloce in quanto, non essendoci CO_2 nella corrente di lavaggio, il valore di equilibrio diventa istantaneamente nullo. Come si nota dalla **Figura 4.42** questo comporta un desorbimento completo del solido, non auspicabile e non compatibile con un chemisorbimento. Per questo motivo il modello che si basa sulla teoria dell'equilibrio locale non è adatto a descrivere questo caso.

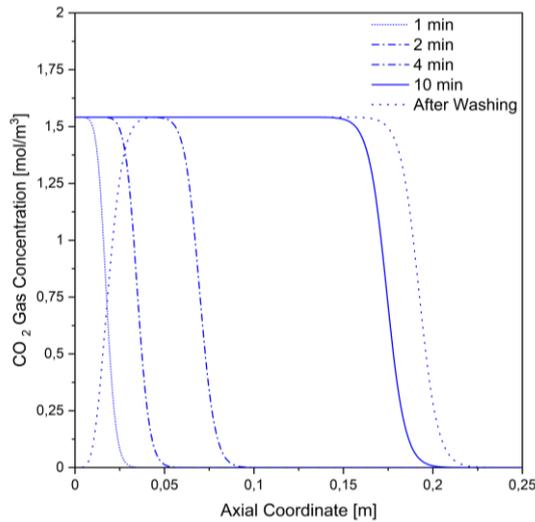


Figura 4.41 Profili di concentrazione di CO_2 in fase gas a diversi istanti temporali a $K_L = 10^2$

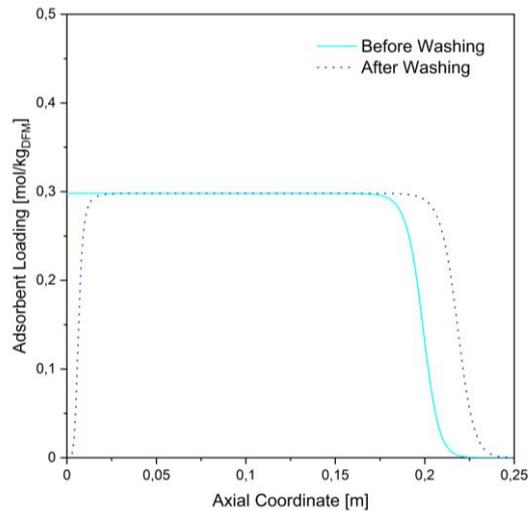


Figura 4.42 Profili di concentrazione di CO_2 in fase solida prima e dopo lavaggio a $K_L = 10^2$

4.2.2 Cinetica di adsorbimento

La successiva analisi ha riguardato il modello descritto nel paragrafo 3.2.3.

Lo studio parametrico in questo caso ha riguardato sia il parametro relativo alla costante di equilibrio K_L e della costante cinetica di adsorbimento k_a , il valore di k_a è definito dal vincolo imposto dalla (1.2). I valori di K_L valutati sono i medesimi del paragrafo precedente. I valori di k_a , e i conseguenti valori di k_d sono riportati nella **Tabella 4.15**.

Tabella 4.15 Valori di K_L e k_a analizzati

k_d (1/s)		K_L (m^3/mol)				
		10^5	10^3	10^2	10	1
k_a ($\frac{m^3}{mol \cdot s}$)	10^{-1}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
	10^{-2}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
	10^{-3}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
	10^{-4}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
	10^{-5}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}

Per ogni valore di K_L analizzato sono riportati i grafici relativi a:

1. concentrazione di CO_2 in fase gas a fine adsorbimento (10 minuti)
2. concentrazione di CO_2 nel solido a fine adsorbimento (10 minuti)
3. concentrazione di CO_2 in fase gas a fine lavaggio (1 minuto)
4. concentrazione di CO_2 nel solido a fine lavaggio (1 minuto)

La didascalia dei grafici successivi fa riferimento a quanto riportato sopra.

- $K_L = 10^5 \left(\frac{m^3}{mol} \right)$

Dalla **Figura 4.43** si notano diversi trend al variare di k_a . Per il valore più alto, pari a 0.1 ($m^3/(mol \cdot s)$), si nota come il profilo di adsorbimento sia sostanzialmente piatto, segno di un adsorbimento molto veloce, che raggiunge il valore di equilibrio, che in questo caso coincide con q_{max} ¹. Per il valore di k_a successivo il profilo risulti più spanciato che identifica un adsorbimento più lento, senza, tuttavia, trascinare CO_2 fuori dal reattore senza che questa rimanga adsorbita sul solido. Analogamente, nella **Figura 4.44**, si nota come nel solido il profilo di adsorbimento abbia un andamento identico a quello in fase gassosa per i due valori di k_a più alti.

Da notare inoltre come la quantità di CO_2 nel solido sia pressoché identica per questi valori di k_a (valutando l'area sottesa alle due curve). Diverso il discorso che riguarda i due valori più bassi di k_a in quanto, in questi due casi, l'adsorbimento non è sufficientemente veloce da impedire alla CO_2 di arrivare all'uscita del reattore. In questi due casi sarà necessario inviare una portata di CO_2 molto maggiore rispetto ai casi precedenti per saturare il letto adsorbente, che si saturerà con un profilo più piatto e quindi più omogeneo lungo la coordinata assiale.

Nei due grafici successivi (**Figura 4.45** e **Figura 4.46**), si valuta quello che succede dopo la fase di lavaggio. Il grafico relativo alla concentrazione in fase gassosa è sostanzialmente un grafico vuoto poiché la CO_2 , presente nel reattore nel momento in cui inizia il lavaggio, viene immediatamente adsorbita e non ne rimane alcuna traccia in fase gassosa. Il profilo di CO_2 nel solido, invece, risulta identico a quello precedente, al netto di un piccolo aumento, dovuto appunto alla CO_2 presente nel gas prima del lavaggio che si adsorbe. Il fatto che la CO_2 nel solido non subisca modifiche è dovuto ad un desorbimento molto lento e sfavorito cinematicamente (il valore più alto di k_d è infatti 10^{-6} 1/s).

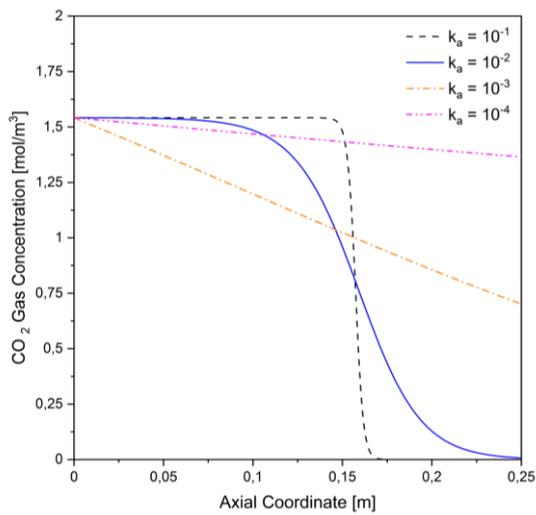


Figura 4.43 $K_L = 10^5$ plot n.1

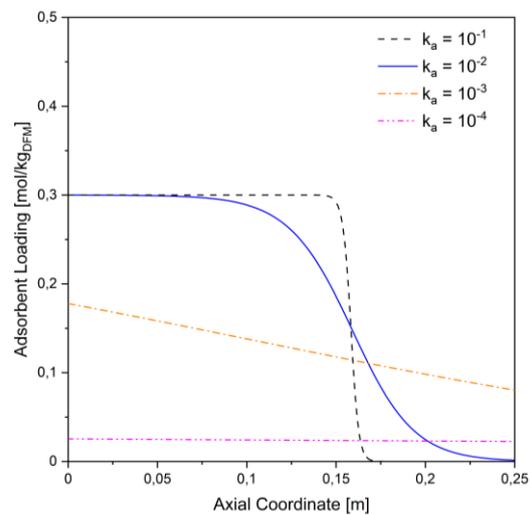


Figura 4.44 $K_L = 10^5$ plot n.2

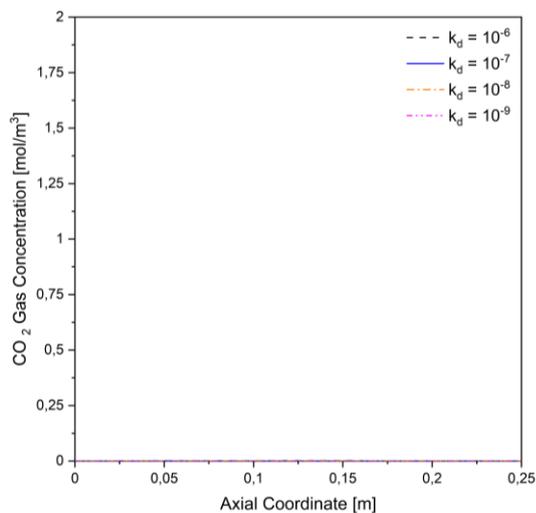


Figura 4.45 $K_L = 10^5$ plot n.3

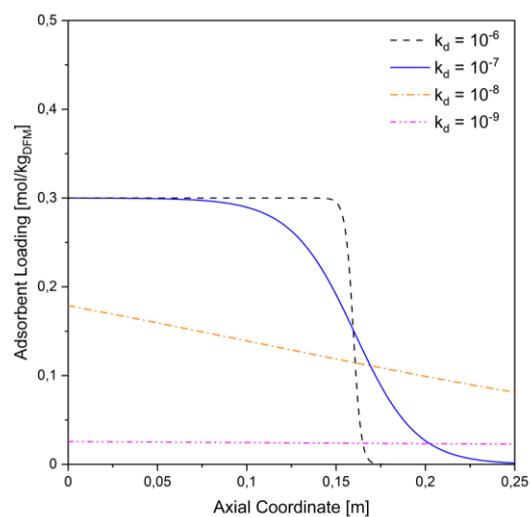


Figura 4.46 $K_L = 10^5$ plot n.4

- $K_L = 10^3 \left(\frac{m^3}{mol} \right)$

I primi grafici relativi a K_L pari a $10^3 \text{ (m}^3/\text{mol)}$ (**Figura 4.47** e **Figura 4.48**) sono del tutto identici ai precedenti. Questo è spiegabile anche guardando il valore di equilibrio per i due valori di K_L fin qui analizzati che è lo stesso. Per questo motivo valgono le considerazioni fatte sopra. Una prima differenza si nota in fase di lavaggio per il valore più alto di k_d (**Figura 4.49**) dove una piccola quantità di CO_2 riesce a desorbire, come si nota anche nella **Figura 4.50**, e si ritrova in fase gas. Per i valori più bassi di k_d non si nota alcun desorbimento.

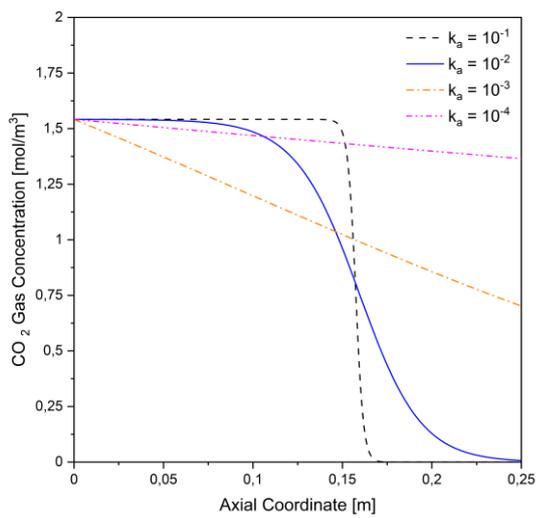


Figura 4.47 $K_L = 10^3$ plot n.1

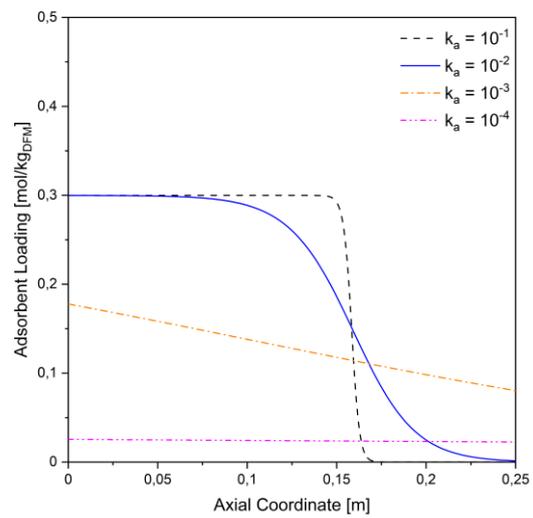


Figura 4.48 $K_L = 10^3$ plot n.2

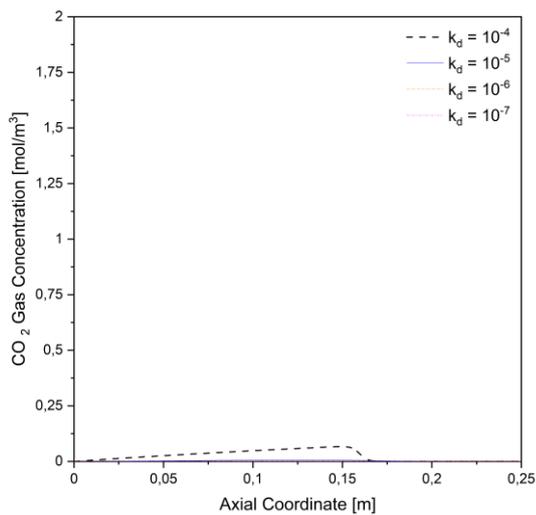


Figura 4.49 $K_L = 10^3$ plot n.3

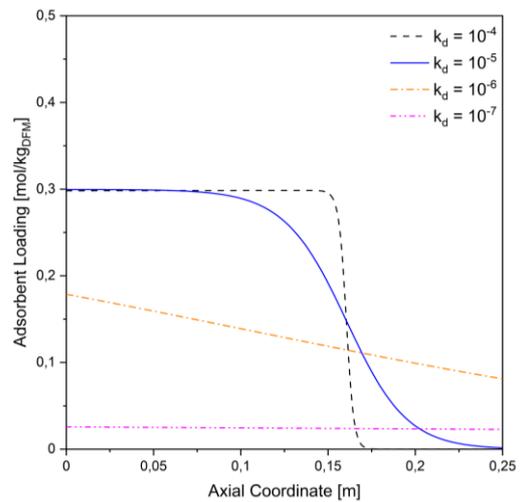


Figura 4.50 $K_L = 10^3$ plot n.4

- $K_L = 10^2 \left(\frac{m^3}{mol} \right)$

Anche in questo caso (**Figura 4.51**) si notano poche differenze rispetto ai casi precedenti. Nella **Figura 4.52** si può notare che il valore di equilibrio raggiunto in questo caso è leggermente inferiore rispetto ai casi precedenti, in accordo con quanto mostrato in **Figura 4.40**. In fase di desorbimento **Figura 4.54** si nota come per $k_d = 10^{-3} 1/s$ il desorbimento sia più marcato rispetto ai casi precedenti.

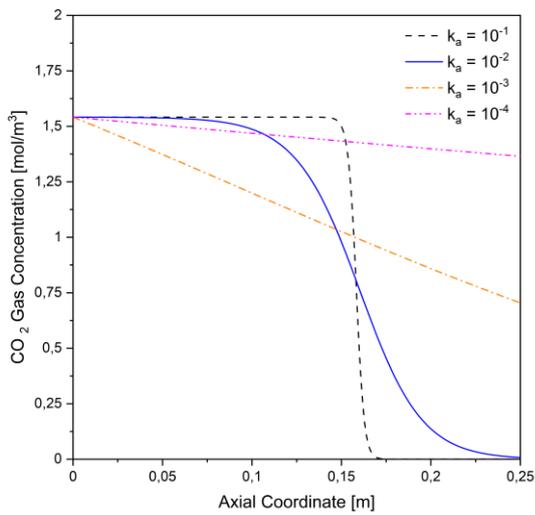


Figura 4.51 $K_L = 10^2$ plot n.1

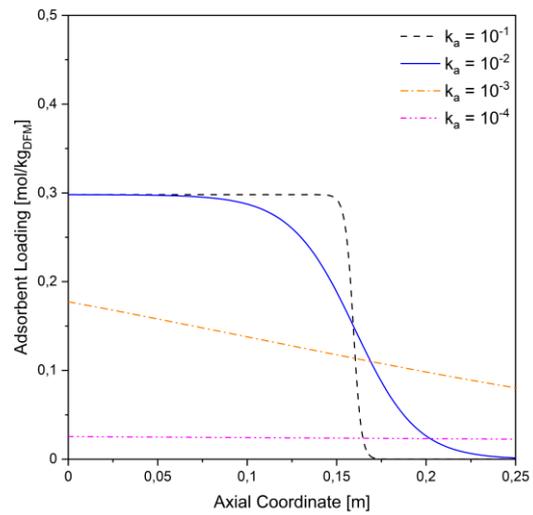


Figura 4.52 $K_L = 10^2$ plot n.2

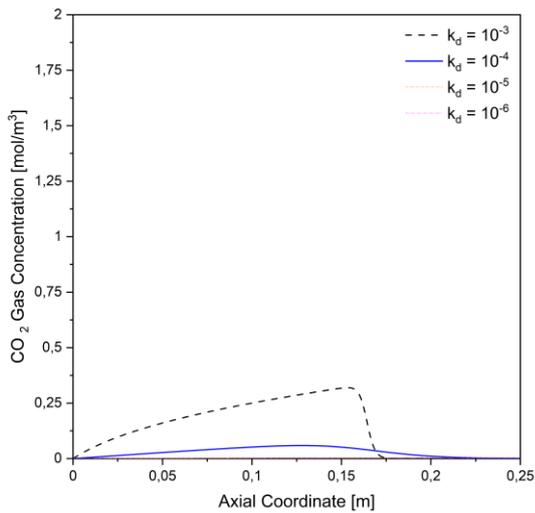


Figura 4.53 $K_L = 10^2$ plot n.3

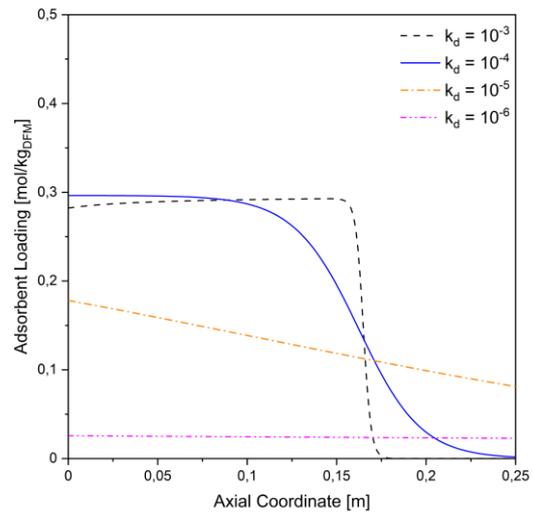


Figura 4.54 $K_L = 10^2$ plot n.4

- $K_L = 10 \left(\frac{m^3}{mol} \right)$

Per $K_L = 10 \text{ (m}^3/\text{mol)}$ si nota lo stesso trend dei casi precedenti in cui il valore di equilibrio è più basso e il desorbimento, per valori maggiori di k_d più alti, più veloce.

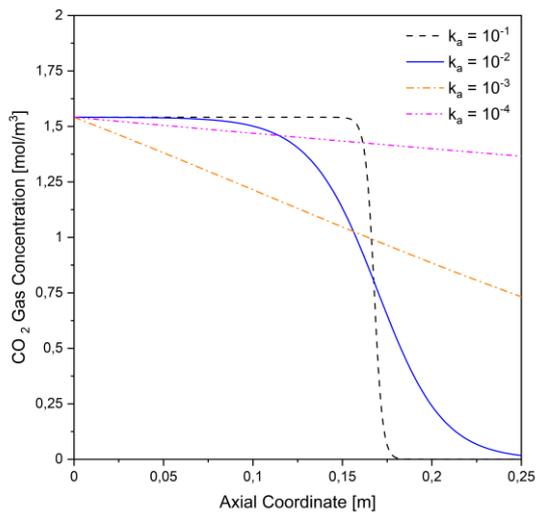


Figura 4.55 $K_L = 10$ plot n.1

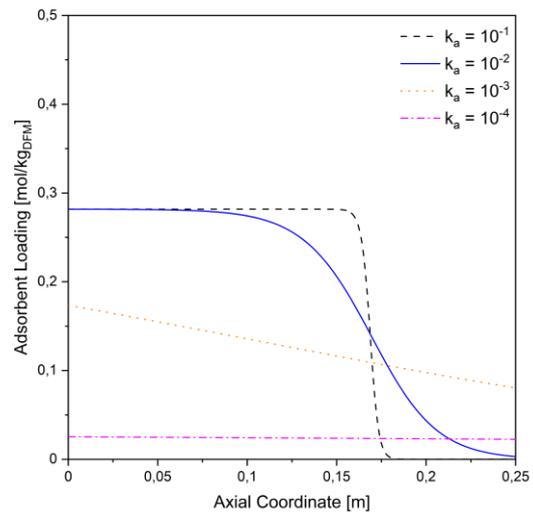


Figura 4.56 $K_L = 10$ plot n.2

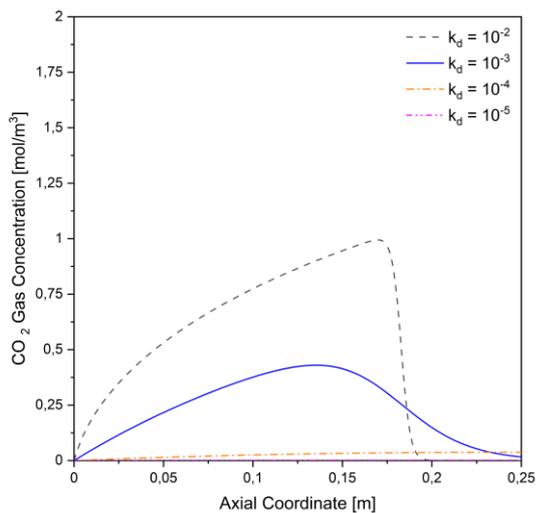


Figura 4.57 $K_L = 10$ plot n.3

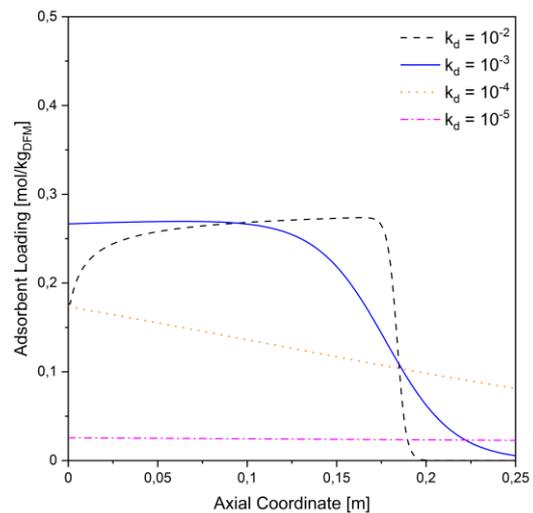


Figura 4.58 $K_L = 10$ plot n.4

- $K_L = 1 \left(\frac{m^3}{mol} \right)$

In questo ultimo caso si conferma ancora il trend visto in precedenza. Da notare che nella **Figura 4.59** e nella **Figura 4.60** il tempo a cui è riferita la simulazione è di 7 minuti e non più 10 minuti in quanto il valore di equilibrio è pari ai $2/3$ di q_{max} . Questo comporta, a parità di portata di CO_2 in ingresso, che il letto tenda a saturarsi con un tempo minore.

In fase di lavaggio **Figura 4.61** e **Figura 4.62** si nota invece un desorbimento molto veloce che porta ad avere la fase solida, dopo un solo minuto di lavaggio, molto più povera di CO_2 poiché a questi valori di k_d il desorbimento è pertanto la velocità di desorbimento assume valori dello stesso ordine di grandezza della velocità di adsorbimento.

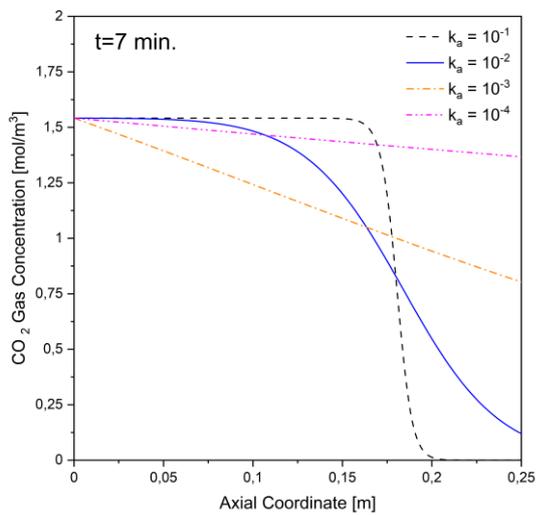


Figura 4.59 $K_L = 1$ plot n.1

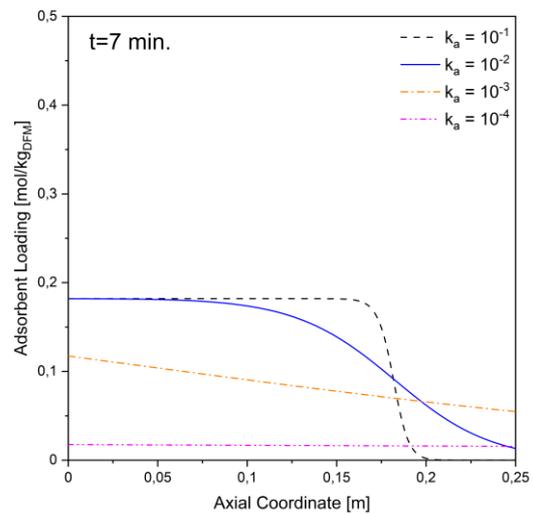


Figura 4.60 $K_L = 1$ plot n.2

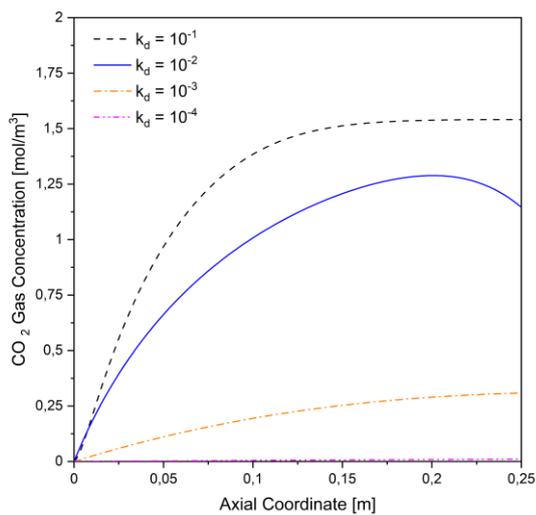


Figura 4.61 $K_L = 1$ plot n.3

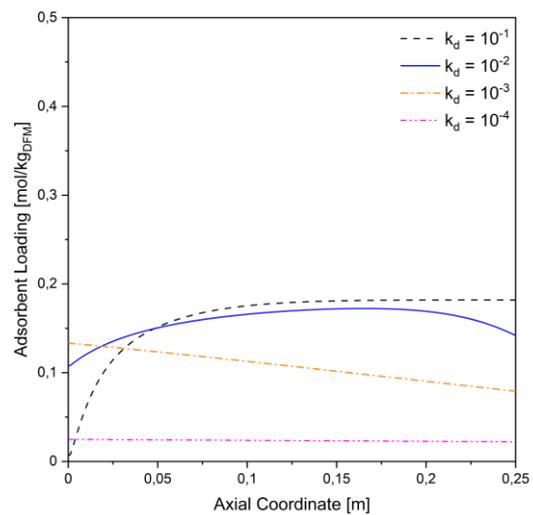


Figura 4.62 $K_L = 1$ plot n.4

Terminata questa analisi è necessario scegliere una coppia di valori che possano rappresentare una condizione di lavoro favorevole per poter successivamente analizzare la fase di reazione di metanazione. I valori che rappresentano una condizione favorevole e plausibile nella pratica della realizzazione di questo processo. I valori scelti sono a 10^2 (m^3/mol) per K_L e 0.1 ($m^3/(mol \cdot s)$) per k_a . Per poter ottenere risultati simili bisognerebbe dunque scegliere un materiale adsorbente caratterizzato da un'isoterma e una cinetica del tipo descritto e che risponda a questi due valori assegnati ai parametri.

Tabella 4.16 Valori scelti per i parametri di simulazione

K_L (m^3/mol)	k_a ($m^3/(mol \cdot s)$)
10^2	10^{-1}

Un'ulteriore analisi sulla fase di adsorbimento con i parametri riportati sopra è porta alla **Figura 4.63** in cui si può evidenziare la differenza con la **Figura 4.41** dove era stata utilizzata la teoria dell'equilibrio locale. In questo caso il profilo della MTZ non è costante ma cambia al variare della quantità di CO_2 nel solido, segno di una certa resistenza a raggiungere l'equilibrio termodinamico, resistenza appunto dettata dalla cinetica di adsorbimento.

Nella **Figura 4.64** si può osservare come cambi il profilo a seguito del lavaggio. Il desorbimento nella parte sinistra del reattore, quella già saturata, è visibile seppur minimo. Nella parte destra invece si nota un leggero aumento della concentrazione di CO_2 dovuto all'adsorbimento della CO_2 presente in fase gas prima del lavaggio e al ri-adsorbimento della CO_2 desorbita nella parte sinistra. Questo comportamento è plausibile per un sistema in cui avviene un chemisorbimento, caratterizzato da un legame di tipo chimico, quindi più forte di quelli creati con un fisisorbimento, che necessita di più alte temperature per essere rotto e per favorire dunque un desorbimento.

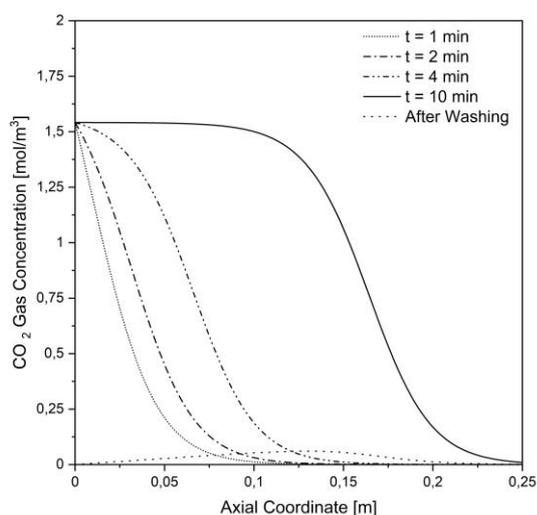


Figura 4.63 Profili di concentrazione in fase gas nel tempo ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$)

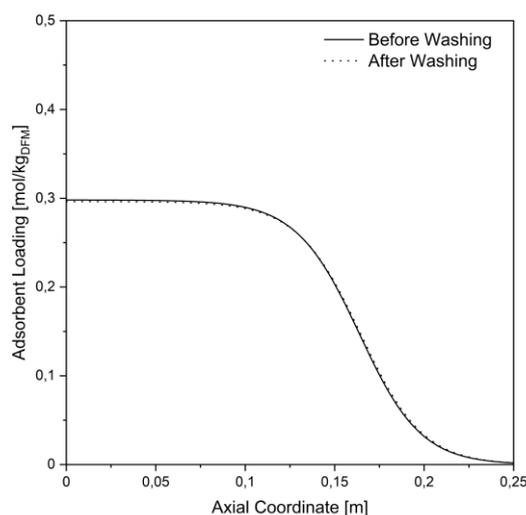


Figura 4.64 Variazione del profilo di concentrazione nel solido prima e dopo il lavaggio ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$)

Nella **Figura 4.65** sono riportati invece i profili della velocità netta di adsorbimento (r_{ad}) definita dalla (4.1). Per il profilo dopo 1 minuto si nota come la velocità di adsorbimento raggiunga il suo valore massimo poiché in questa fase la forza spingente del processo ($q_{max} - q$) è massima. Successivamente va via via diminuendo e traslandosi lungo la coordinata assiale dopo che la sezione precedente del reattore ha raggiunto l'equilibrio termodinamico, avendo raggiunto la saturazione. Nella fase di lavaggio si nota invece come la velocità di reazione assuma valori negativi. In questa fase è favorito il desorbimento (poiché non è presente CO_2 nella fase gassosa) ma comunque la velocità netta è un ordine di grandezza più piccolo. Se si continuasse a fluire a azoto (o una corrente priva di CO_2) si andrebbe in contro al completo desorbimento del letto catalitico ma il tempo necessario per far avvenire ciò sarebbe molto maggiore dei 10 minuti impiegati nella prima fase del processo.

$$r_{ad} = \rho_p(1 - \varepsilon_0)[k_a C(q_{max} - q) - k_d q] \quad (4.1)$$

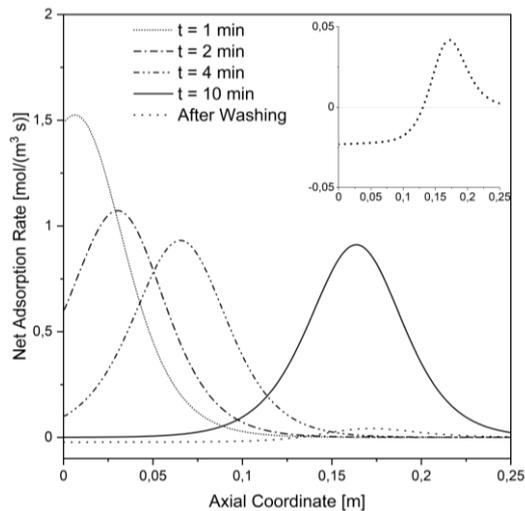


Figura 4.65 Profili della velocità netta di adsorbimento ($K_L = 10^2$ e $k_a = 10^{-1}$)

4.2.3 Reazione di Metanazione

In questa sezione sono riportati i risultati relativi alla cinetica di reazione descritta nel paragrafo 3.2.4. I valori della costante cinetica k_r valutati per questo studio parametrico sono riportati nella **Tabella 4.17**.

Tabella 4.17 Valori di k_r analizzati

$k_r \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$			
10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}

La velocità di reazione, riportata nei grafici successivi, è definita dalla (4.2)

$$r_r = \rho_p (1 - \varepsilon_0) \sigma_r r \quad (4.2)$$

I valori di k_r sono stati scelti in modo da rendere il termine della velocità di reazione r_r paragonabile, ma non inferiore alla velocità di desorbimento (**Figura 4.65**).

Per ogni valore di k_r analizzato sono riportati i grafici relativi a:

1. concentrazione di H_2 in fase gas a diversi istanti temporali
2. concentrazione di H_2, H_2O e CH_4 in fase gas ad un determinato istante (10 minuti se non diversamente specificato)
3. concentrazione di CO_2 nel solido a diversi istanti temporali
4. velocità di reazione a diversi istanti temporali

La didascalia dei grafici successivi fa riferimento a quanto riportato sopra.

Tabella 4.18 Composizione Corrente Reazione

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
5%	-	-	-	95%	-	0,5

Nelle pagine successive viene riportato il valore di conversione definito come segue:

$$\zeta = \frac{\text{moli di } CH_4 \text{ prodotte}}{\text{moli di } CO_2 \text{ nel solido alla fine della fase di adsorbimento}} \quad (4.3)$$

- $k_r = 10^{-4} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

Nella **Figura 4.66** sono riportati i profili di H_2 a diversi istanti ma le linee tendono a sovrapporsi in quanto la variazione di concentrazione è molto limitata poiché la reazione risulta essere molto lenta e si raggiunge quasi una condizione di stazionarietà. Anche la produzione di metano risulta limitata, con basse concentrazioni in uscita (**Figura 4.67**) che porta ad ottenere una conversione pari al **4.7 %**. Dalla **Figura 4.68** si nota invece come la quantità di CO_2 nel solido vari nel tempo ma la causa principale di questa variazione non è il consumo della CO_2 nella reazione, bensì il desorbimento, come si nota dalla coda destra della figura stessa, essendo la reazione troppo lenta per impedire il desorbimento e successivo adsorbimento nella parte finale del reattore.

Dalla **Figura 4.69** si nota come la velocità di reazione abbia un profilo simile alla concentrazione di CO_2 nel solido, in quanto la concentrazione di H_2 possa essere considerata costante.

Appare chiaro come questa non sia una condizione ottimale per il processo in quanto si sta sostanzialmente effettuando un lavaggio del reattore spreco di idrogeno.

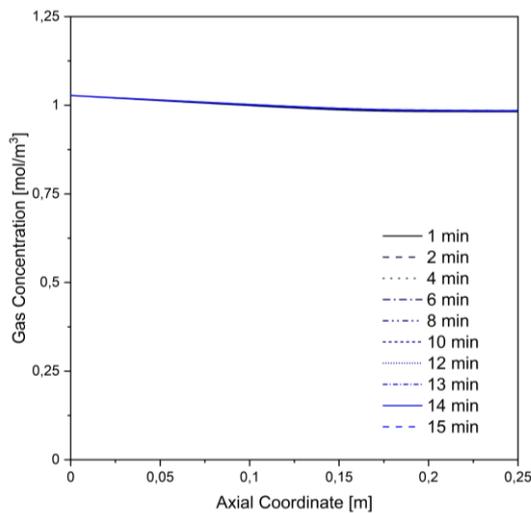


Figura 4.66 $k_r = 10^{-4}$ plot n.1

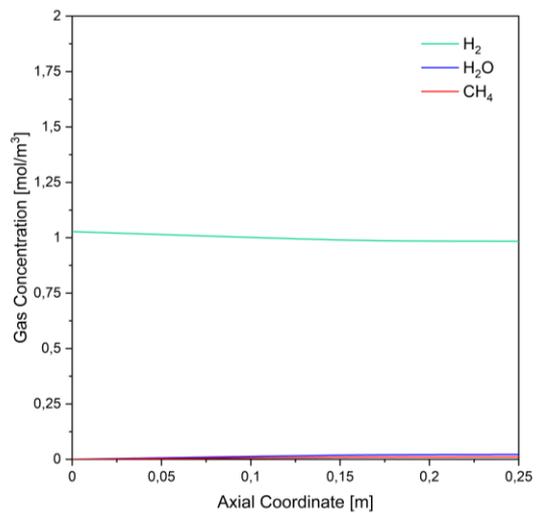


Figura 4.67 $k_r = 10^{-4}$ plot n.2

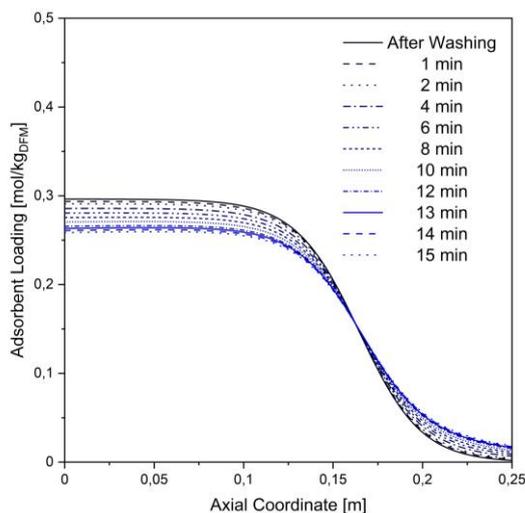


Figura 4.68 $k_r = 10^{-4}$ plot n.3

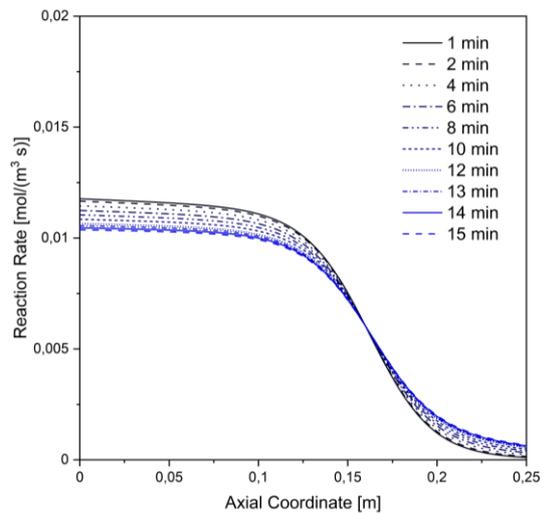


Figura 4.69 $k_r = 10^{-4}$ plot n.4

- $k_r = 10^{-3} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

In questo caso si notano dei profili della concentrazione di idrogeno che variano nel tempo e con una variazione rispetto al valore iniziale maggiore rispetto al caso precedente. Con l'avanzare del tempo la concentrazione di idrogeno tende ad aumentare, segno che la reazione rallenta, come si nota anche dalla **Figura 4.73**, man mano che la quantità di CO_2 nel solido si riduce (**Figura 4.72**).

Rimane ancora presente l'effetto del desorbimento, visibile sempre sulla coda destra, ma con minore impatto del caso precedente. Con questo valore di k_r la conversione si porta intorno al **31.4%**.

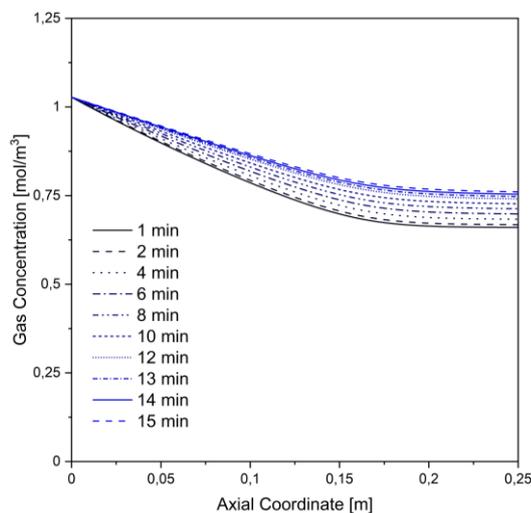


Figura 4.70 $k_r = 10^{-3}$ plot n.1

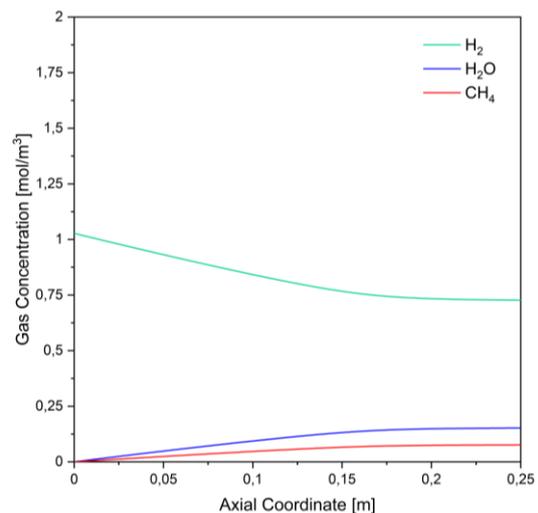


Figura 4.71 $k_r = 10^{-3}$ plot n.2

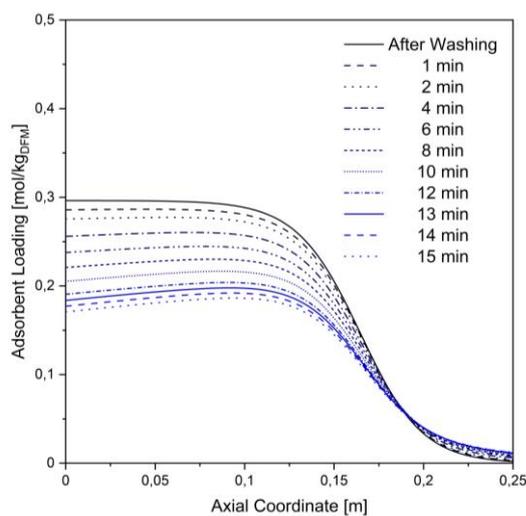


Figura 4.72 $k_r = 10^{-3}$ plot n.3

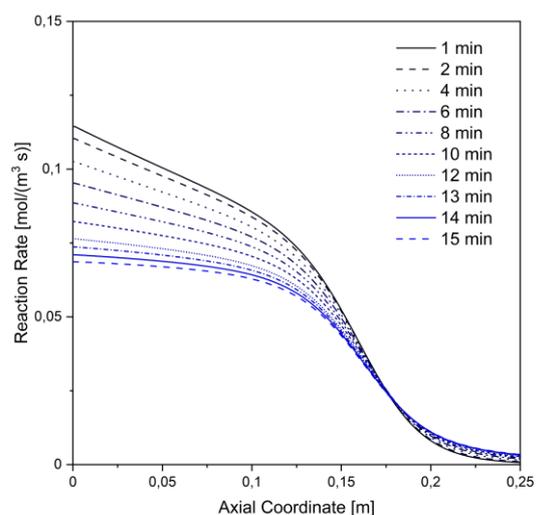


Figura 4.73 $k_r = 10^{-3}$ plot n.4

- $k_r = 10^{-2} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

Con k_r pari a $10^{-2} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$ si nota come l'idrogeno raggiunga concentrazioni significative in uscita solo dopo alcuni minuti di simulazione (**Figura 4.74**) in quanto negli istanti precedenti è consumato interamente per la produzione di metano. La reazione risulta sufficientemente veloce da considerare trascurabile il desorbimento (**Figura 4.76**) e si arriva ad una conversione quasi completa, pari all'**84%**, come si può notare sia dai profili di CO_2 nel solido che dalla velocità di reazione che tende sempre più verso valori più bassi man mano che la CO_2 nel solido si consuma.

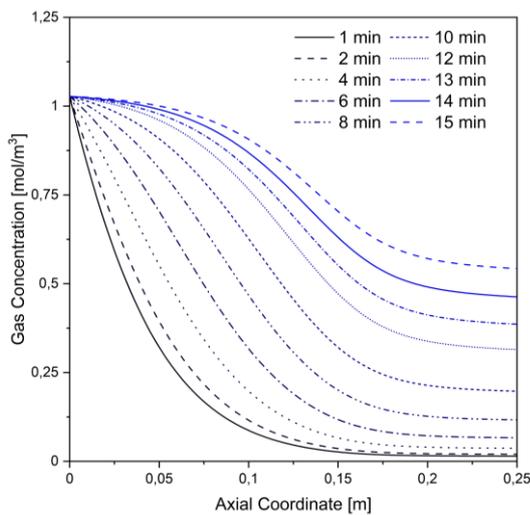


Figura 4.74 $k_r = 10^{-2}$ plot n.1

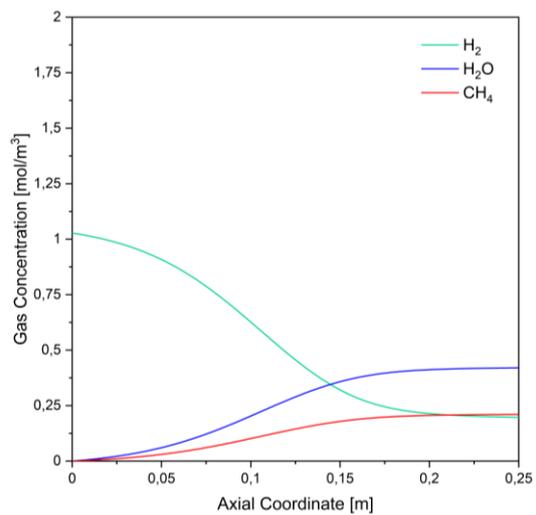


Figura 4.75 $k_r = 10^{-2}$ plot n.2

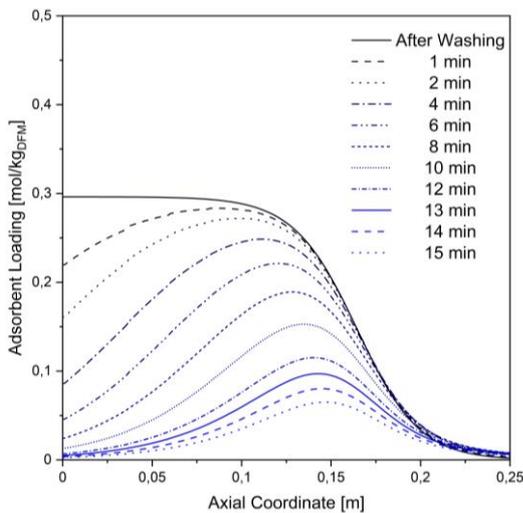


Figura 4.76 $k_r = 10^{-2}$ plot n.3

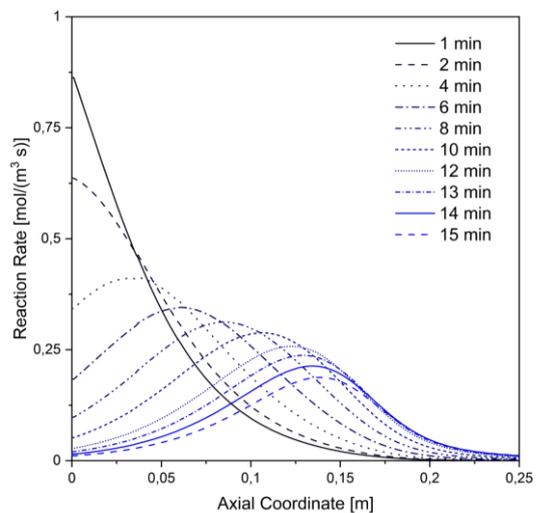


Figura 4.77 $k_r = 10^{-2}$ plot n.4

- $k_r = 10^{-1} \left(\frac{kg_{ads} \cdot m^3}{mol \cdot s \cdot kg_{cat}} \right)$

In quest'ultimo caso si nota come l'idrogeno non sia presente in uscita al reattore fino al quasi completamento della reazione. Si crea un vero e proprio fronte di reazione (Figura 4.81) che avanza man mano che tutta la CO_2 presente nel solido viene consumata (Figura 4.80). In questo caso la conversione raggiunge il 97%. Questo rappresenterebbe il caso migliore, ma, ricordando che in queste simulazioni si assume il processo isotermo, potrebbe causare alti picchi di temperatura.

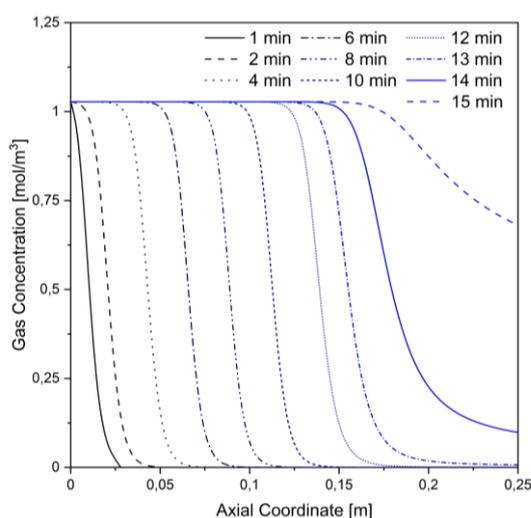


Figura 4.78 $k_r = 10^{-1}$ plot n.1

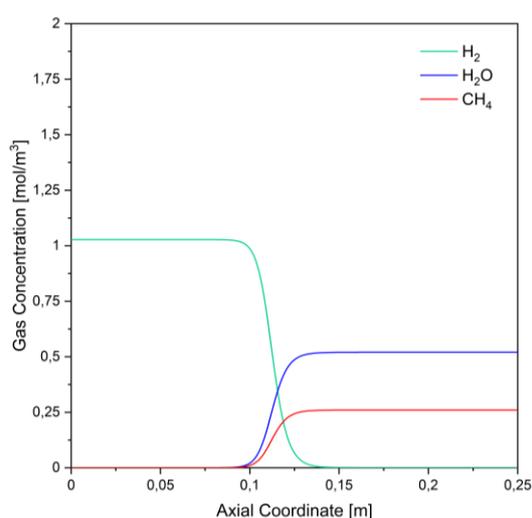


Figura 4.79 $k_r = 10^{-1}$ plot n.2

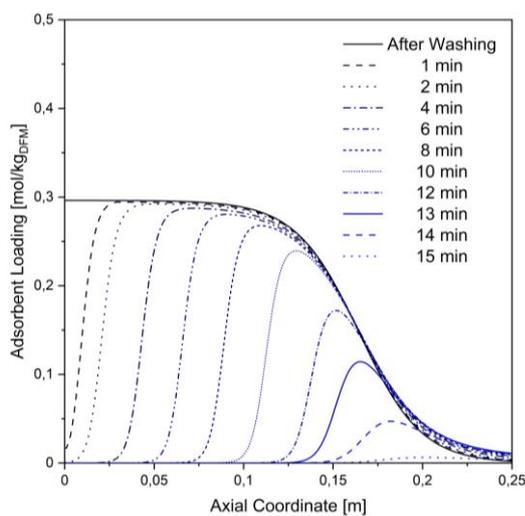


Figura 4.80 $k_r = 10^{-1}$ plot n.3

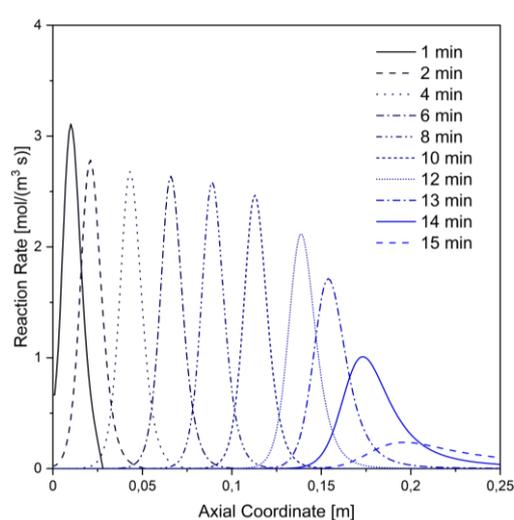


Figura 4.81 $k_r = 10^{-1}$ plot n.4

4.2.4 Bilancio Entalpico

In questa sezione sono riportati i risultati relativi alla cinetica di reazione descritta nel paragrafo 3.2.5.

I valori di k_r analizzati sono i medesimi del paragrafo precedente (**Tabella 4.17**).

Si ricorda che l'effetto della temperatura è trascurato sulle costanti cinetica di adsorbimento e desorbimento. All'aumentare della temperatura la capacità di adsorbimento del solido si riduce quando si superano i 300 °C pertanto i valori delle temperature raggiunte nella **Figura 4.82** sono sicuramente sovrastimati. Si nota ad ogni modo un picco di temperatura, che raggiunge e supera i 350°C, che si muove lungo il reattore man mano che la MTZ si muove lungo lo stesso (**Figura 4.63**). Quando una zona del reattore raggiunge la condizione di equilibrio non c'è più trasferimento di materia fra le due fasi e la miscela gassosa si raffredda grazie al refrigerante alla temperatura costante di 320°C. L'ultima curva del grafico mostra il profilo termico alla fine della fase di lavaggio in cui si notano alcuni punti del reattore in cui la temperatura scende sotto i 320°C in quanto, in quella zona e in quell'istante, la velocità netta di adsorbimento è negativa (**Figura 4.65**) e pertanto la temperatura si riduce essendo l'adsorbimento un processo esotermico e la sua reazione inversa, il desorbimento per l'appunto, endotermico.

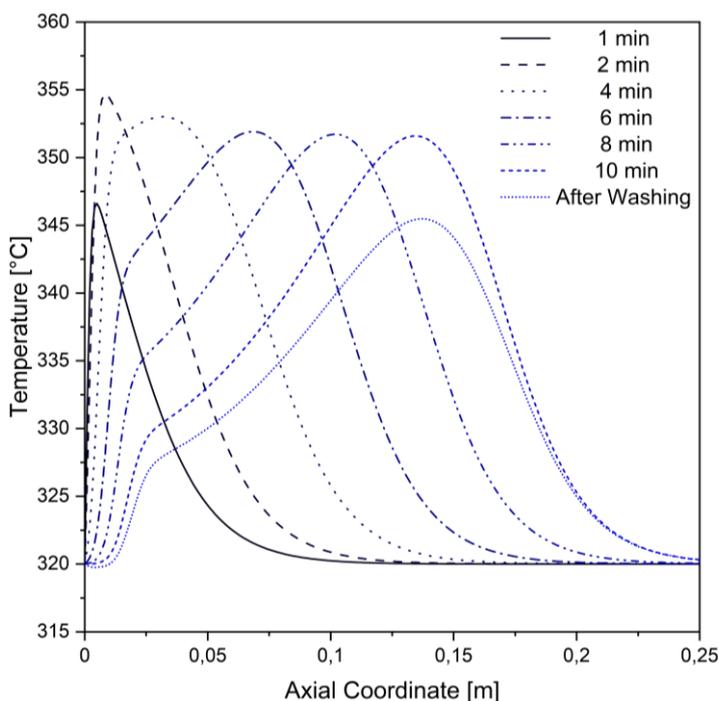


Figura 4.82 Profili termici durante la fase di adsorbimento

La curva finale del grafico, definita nella legenda come “*After Washing*”, è presente anche nei grafici successivi in quanto rappresenta il punto di partenza della fase di reazione chimica, che inizia ad avvenire quando si invia idrogeno.

- $k_r = 10^{-4} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

Come già descritto nel caso del sistema isoterma a pagina 67, per il valore più basso di k_r analizzato la reazione avviene molto lentamente e pertanto l'effetto principale sul bilancio di calore risulta essere il raffreddamento con refrigerante a 320° C, valore di temperatura a cui il sistema tende e che raggiunge ben prima della fine della simulazione (**Figura 4.83**) facendo diventare il sistema isoterma.

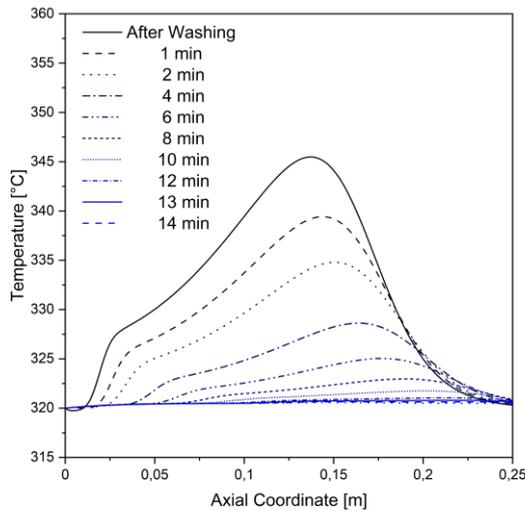


Figura 4.83 Profili termici a $k_r = 10^{-4}$

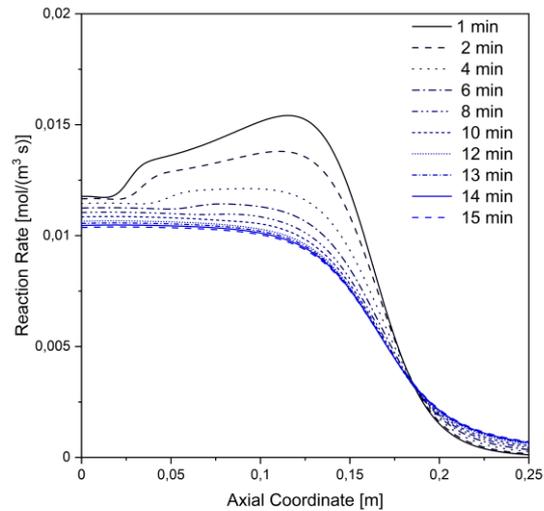


Figura 4.84 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-4}$

- $k_r = 10^{-3} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

In questo caso si vede un andamento dei profili di temperatura simili al caso precedente, ma come si nota dalla **Figura 4.85**, in questo caso il sistema non raggiunge, entro in tempi di simulazione, la temperatura di 320°C lungo tutta la coordinata assiale.

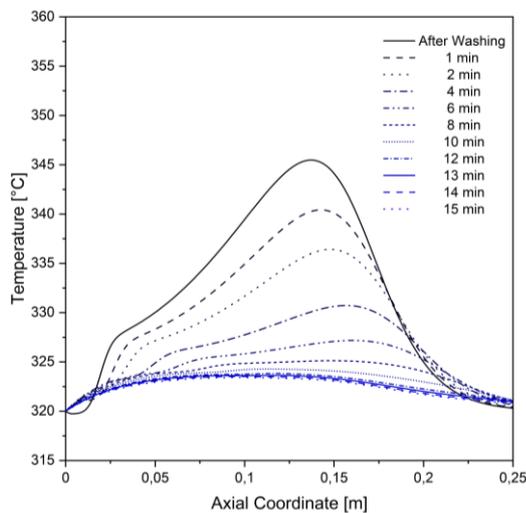


Figura 4.85 Profili termici a $k_r = 10^{-3}$

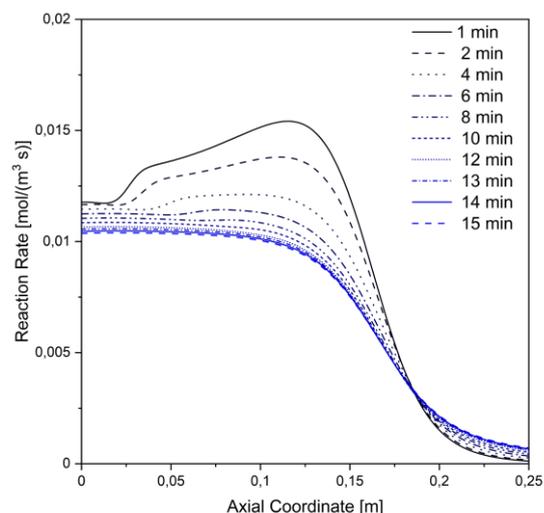


Figura 4.86 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-3}$

- $k_r = 10^{-2} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

In questo caso la reazione inizia ad assumere una velocità tale da rendere visibili dei picchi di temperatura quantomeno paragonabili a quelli generati dall'adsorbimento (**Figura 4.87**). Anche questi picchi di temperatura seguono l'avanzamento della reazione (**Figura 4.88**)

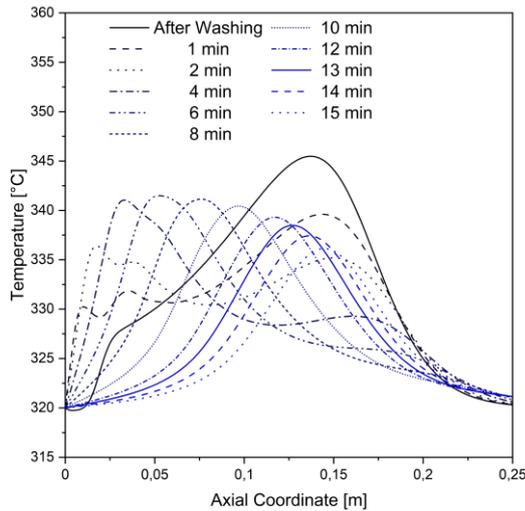


Figura 4.87 Profili termici a $k_r = 10^{-2}$

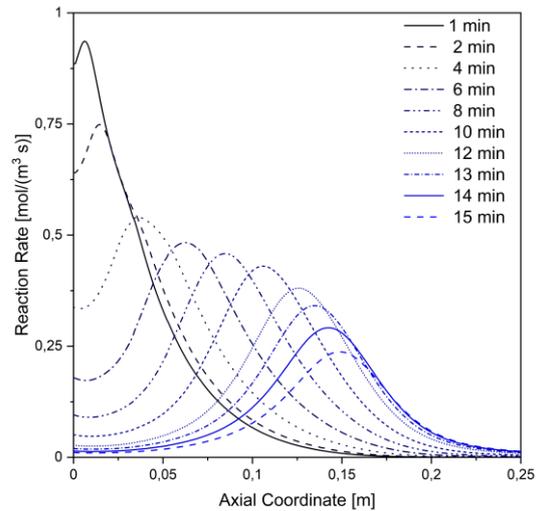


Figura 4.88 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-2}$

- $k_r = 10^{-1} \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$

In questo caso il fronte di reazione già visto nella **Figura 4.81** si fa più alto e stretto, rendendo la dinamica del processo più veloce (per questa simulazione il Δt è stato ridotto a 0.5 s) e generando dei picchi di temperatura molto più pronunciati che superano i 400 °C.

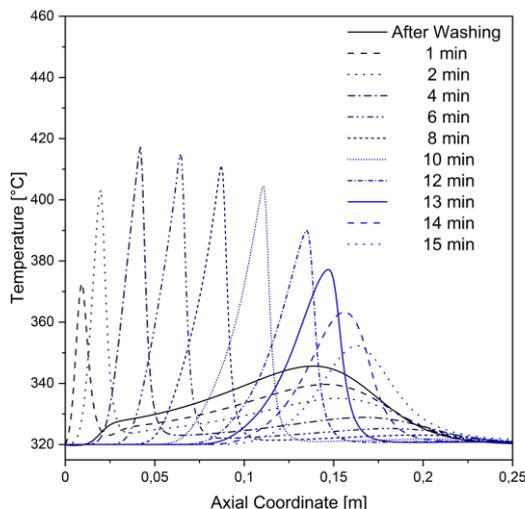


Figura 4.89 Profili termici a $k_r = 10^{-1}$

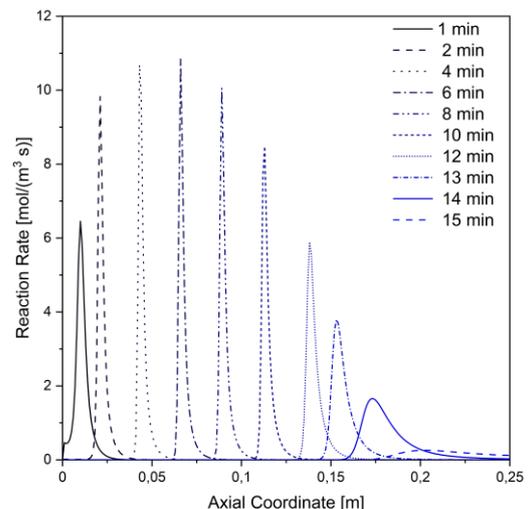


Figura 4.90 Velocità di reazione a $k_r = 10^{-1}$

4.2.5 Variazione della concentrazione di idrogeno

Di seguito sono riportati i risultati di una breve analisi di sensitività effettuata variando la concentrazione di idrogeno nella corrente di feed reattivo.

Il valore di k_r di riferimento è pari a $0,01 \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$.

Per poter effettuare un confronto significativo fra le varie simulazioni, la portata totale di feed reattivo è stata ridotta a $0,1 \text{ mol/s}$ per tutte le simulazioni.

- H_2 al 5%

In questo primo caso non si notano sostanziali differenze per quanto riguarda i valori di temperatura raggiunti nel reattore rispetto alla **Figura 4.87**. La portata ridotta ad un quinto di quella precedente fa sì che il gas risulti più lento permettendo alla parte finale del reattore di raffreddarsi prima che l'idrogeno possa raggiungere l'uscita e far avvenire la reazione che in questo modo rimane limitata nella prima metà del reattore. Se la simulazione fosse stata portata avanti oltre i 15 minuti i profili di velocità di reazione e di temperatura si sarebbero traslati in avanti lungo la coordinata assiale fino all'esaurimento della CO_2 nel solido.

Tabella 4.19 Composizione feed reattivo

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
5%	-	-	-	95%	-	0,1

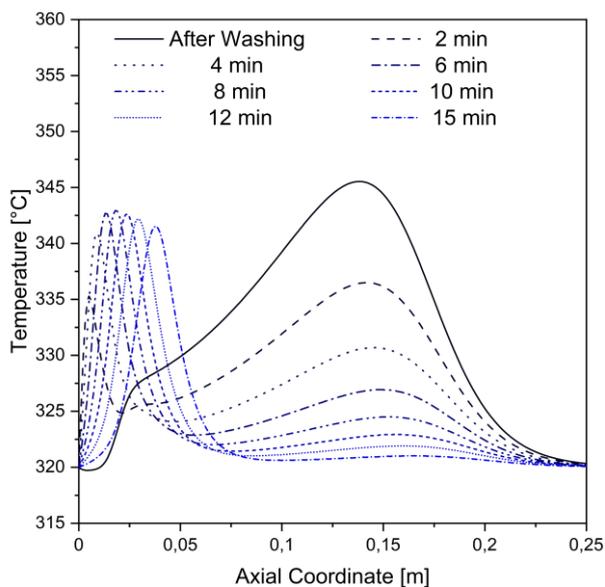


Figura 4.91 Profili termici 5% H_2

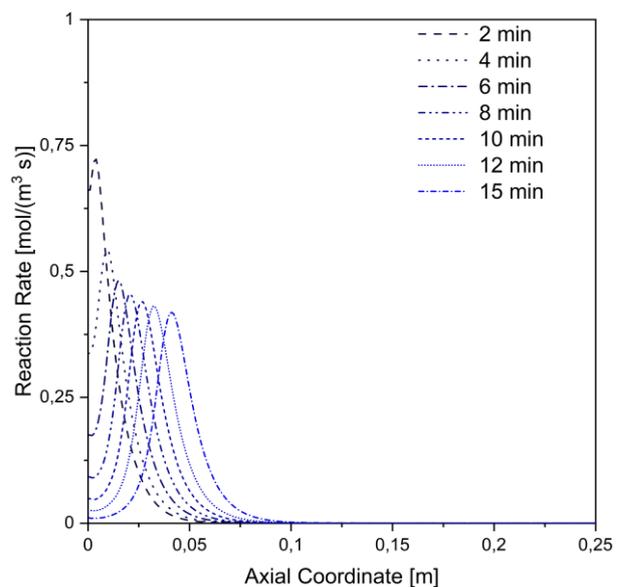


Figura 4.92 Velocità di reazione 5% H_2

- H_2 al 15%

Aumentando la concentrazione di H_2 di 3 volte si nota come il valore del picco della velocità di reazione sia 3 volte maggiore rispetto al caso precedente (**Figura 4.94** rispetto alla **Figura 4.92**). Questo determina oltre ad un consumo maggiore di CO_2 a parità di tempo di reazione, dei valori di picco della temperatura leggermente più alti, che in questo caso superano i valori raggiunti durante la fase di adsorbimento.

Tabella 4.20 Composizione feed reattivo

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
15%	-	-	-	85%	-	0,1

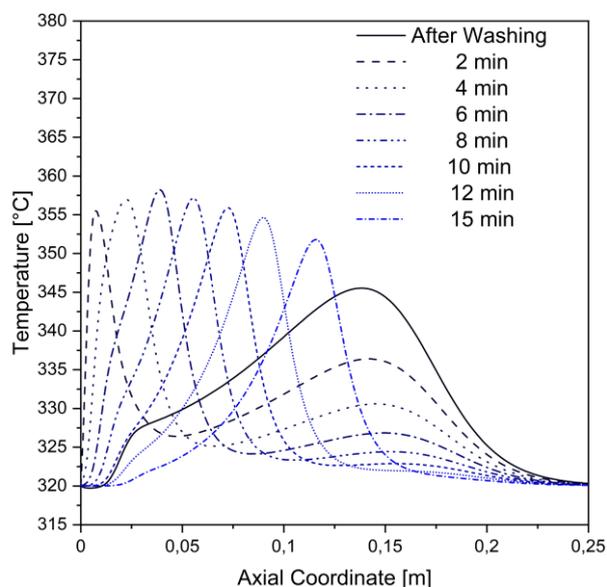


Figura 4.93 Profili termici 15% H_2

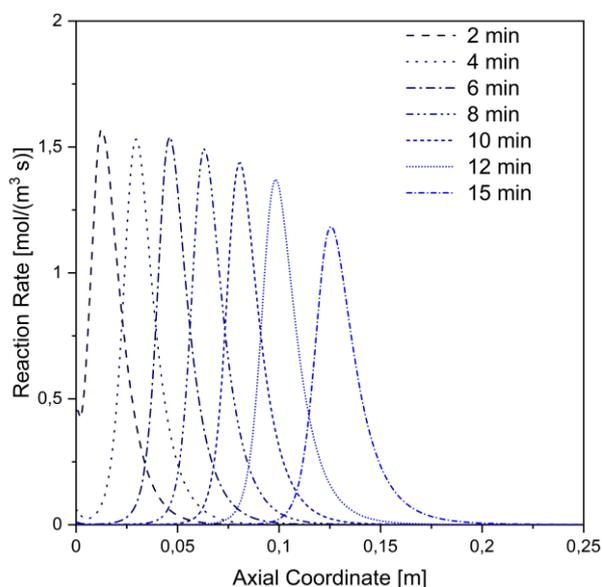


Figura 4.94 Velocità di reazione 15% H_2

- H_2 al 30%

Il trend dei due casi precedenti si conferma sia sulla temperatura che sulla velocità di reazione, doppia rispetto al caso precedente. In questo caso 15 minuti di reazione sono sufficienti a consumare completamente la CO_2 in quanto dopo 12 minuti la reazione è già terminata (**Figura 4.96**).

Tabella 4.21 Composizione feed reattivo

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
30%	-	-	-	70%	-	0,1

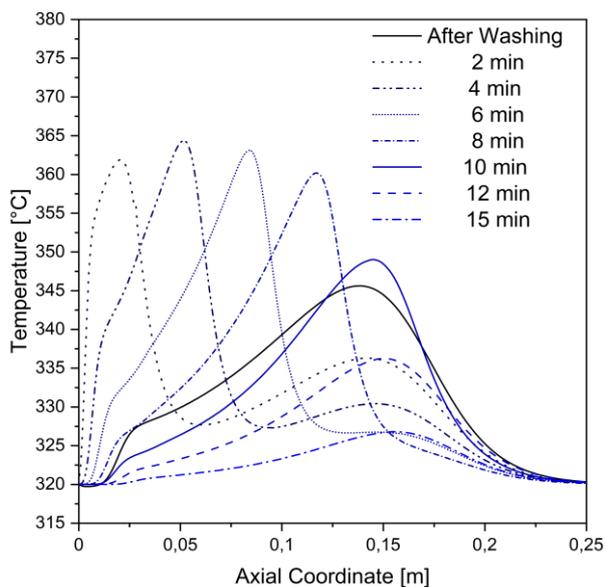


Figura 4.95 Profili termici 30% H_2

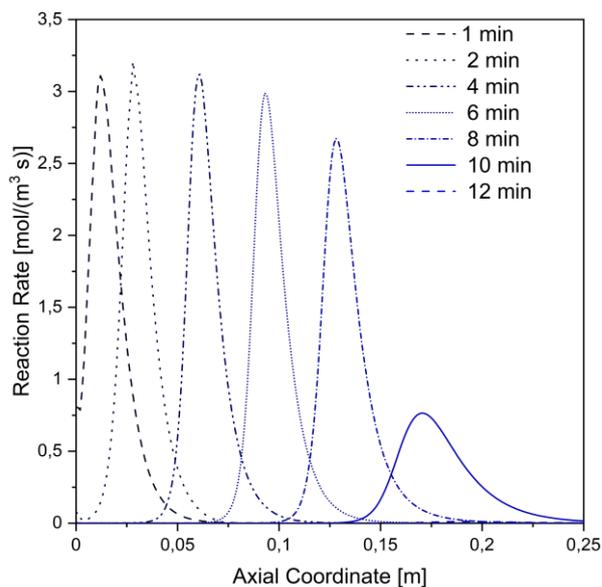


Figura 4.96 Velocità di reazione 30% H_2

- H_2 al 50%

La velocità di reazione continua ad aumentare in maniera proporzionale alla concentrazione di idrogeno rendendo l'effetto termico della reazione sempre più predominante. La reazione consuma tutta la CO_2 in circa 7-8 minuti.

Tabella 4.22 Composizione feed reattivo

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
50%	-	-	-	50%	-	0,1

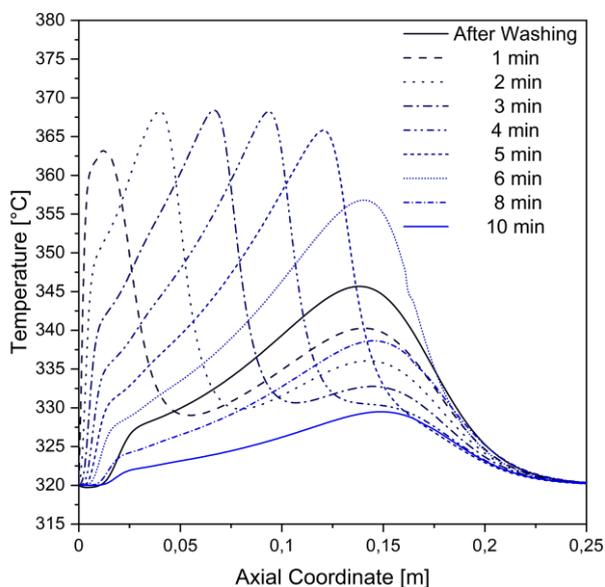


Figura 4.97 Profili termici 50% H_2

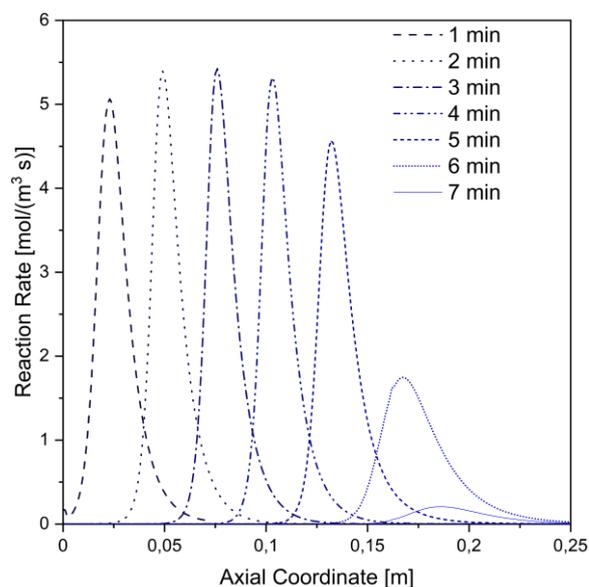


Figura 4.98 Velocità di reazione 50% H_2

- H_2 al 75%

In questo ultimo caso la velocità di reazione raggiunge valori di picco paragonabili al caso con k_r pari a $0,1 \left(\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}} \right)$ (Figura 4.90) senza però raggiungere gli stessi valori di temperatura, in quanto i profili della velocità di reazione precedenti sono molto più stretti. In questo caso si è in grado di ottenere un miglior controllo della temperatura. Si raggiungono temperature di circa $370^\circ C$ (Figura 4.99⁶) che risultano tuttavia valori ancora accettabili per la salvaguardia del catalizzatore. Il tempo di reazione è drasticamente ridotto in quanto si arriva al consumo totale di CO_2 in meno di 5 minuti.

Tabella 4.23 Composizione feed reattivo

Composizione Lavaggio (V/V)						Portata molare (mol/s)
H_2	CO_2	H_2O	CH_4	N_2	O_2	
75%	-	-	-	25%	-	0,1

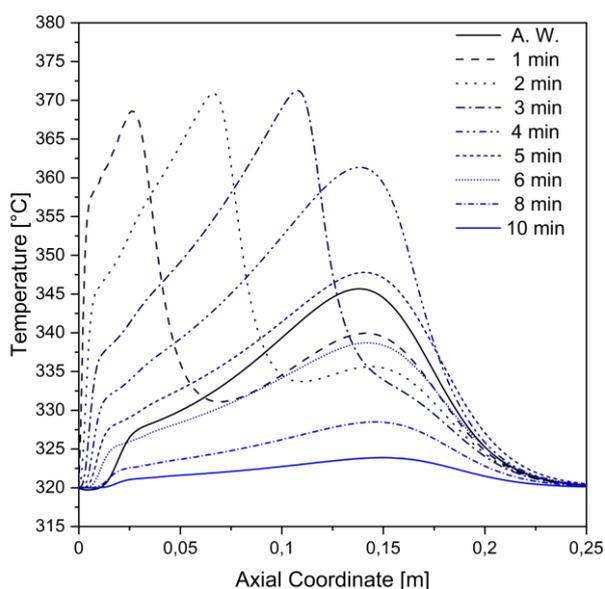


Figura 4.99 Profili termici 75% H_2

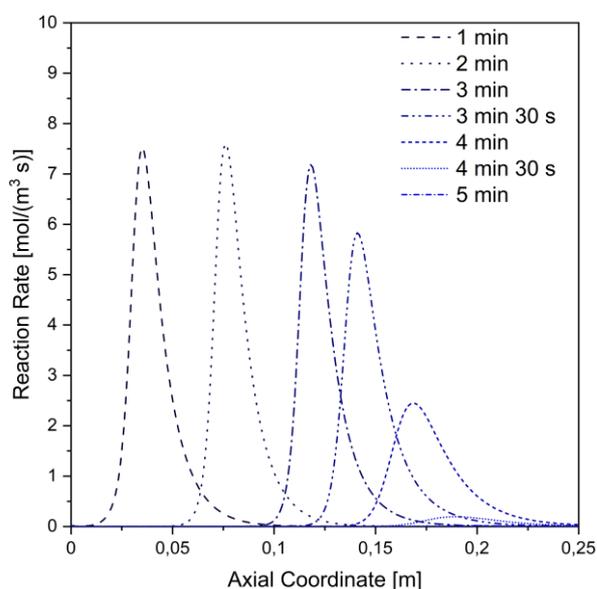


Figura 4.100 Velocità di reazione 75% H_2

⁶ Nella Figura 4.99 la prima voce della legenda "After Washing" è abbreviata con la sigla "A.W."

5 Conclusioni

Il modello creato permette di valutare i profili termici sia del processo di metanazione classico che della metanazione atmosferica potendoli confrontare. Appare evidente come il processo di metanazione classica sia molto più difficile da gestire dal punto di vista delle temperature, specie lavorando con una corrente di reagenti a composizione stechiometrica. Per la reazione di metanazione atmosferica invece, i valori di temperatura raggiunti risultano molto più semplici da gestire e sicuramente meno problematici per il funzionamento del catalizzatore. Anche ipotizzando una corrente di reagenti al 50% o 75% composte da idrogeno la temperatura rimane al di sotto dei 400 °C e quindi a valori accettabili. Il processo di metanazione atmosferica risulta anche favorevole dal punto di vista della composizione del gas prodotto a differenza del processo tradizionale. Nel primo caso la corrente prodotta ha una percentuale di idrogeno ben al di sopra dei limiti stabili per il gas di rete [15] (**Figura 4.2**). senza considerare che la reazione di formazione di CO o quelle di altri sottoprodotti quali DME (di-metil-etero) o metanolo sono state trascurate. Nel caso della metanazione atmosferica si è in grado di ottenere metano ad elevate purezze, dopo aver rimosso acqua e azoto (o un altro eventuale diluente dell'idrogeno) **Figura 5.1** e **Figura 5.2**.

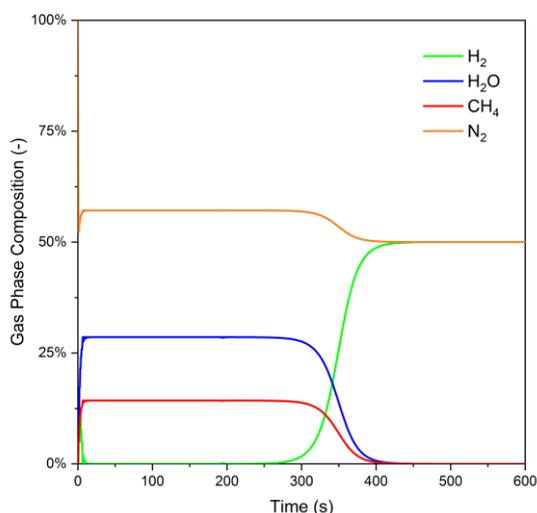


Figura 5.1 Composizione della corrente uscente (50% H_2 nel feed)

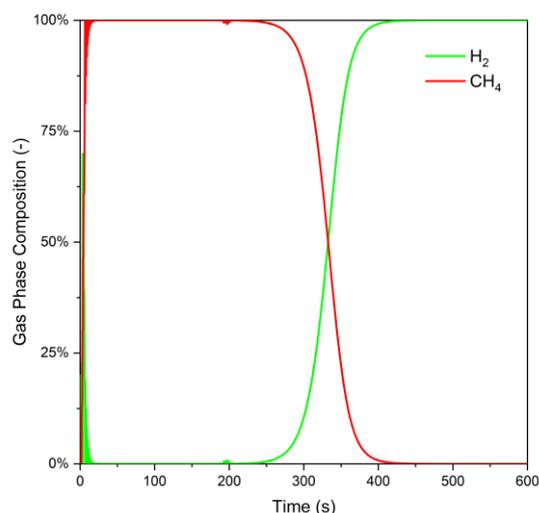


Figura 5.2 Composizione della corrente uscente a seguito di rimozione (totale) di H_2O e N_2 (50% H_2 nel feed)

A queste considerazioni va aggiunta quella sulla possibilità di ottenere metano ad elevate purezze senza dover partire da CO_2 pura o senza dover impiegare un dispendioso sistema di assorbimento con etanolammine. Appare evidente, dunque, come il processo di metanazione atmosferica risulti interessante da molti punti di vista e che, portato su scala industriale, possa portare una importante svolta sia nel settore della produzione di metano che nella lotta alle emissioni.

6 Prospettive future

Al netto dei risultati ottenuti, risulta evidente come il modello possa essere migliorato specie nelle equazioni che descrivono i principali fenomeni che sono coinvolti nel processo.

Da un lato la descrizione dell'adsorbimento può senz'altro essere affinata. In questo modello l'effetto della temperatura sulla capacità di adsorbimento del solido è trascurato. Definendo le costanti cinetiche di adsorbimento in maniera analoga a quanto fatto con la costante cinetica di reazione con la (3.38), è possibile tenere in considerazione questo effetto, evitando così la sovrastima dell'effetto termico durante la fase di adsorbimento. Risulta pertanto necessario stimare o ricercare in letteratura i valori delle energie di attivazione dell'adsorbimento e del desorbimento.

In questo lavoro l'adsorbimento è modellato utilizzando isoterma e cinetica di Langmuir, solitamente poco adatte a descrivere un chemisorbimento, ma più affini ad un adsorbimento fisico.

Ulteriori cinetiche di adsorbimento possono essere utilizzate e successivamente verificate, con prove di laboratorio, quali risultino più simili alla realtà. In alternativa è possibile trattare la fase di adsorbimento come una vera e propria reazione chimica sfruttando cinetiche di formazione e decomposizione del carbonato di calcio, già presenti in letteratura [37].

Più in generale sarebbe interessante valutare in maniera più approfondita il meccanismo di reazione che coinvolge i due siti attivi del catalizzatore per poter valutare eventuali intermedi di reazione sia in fase gassosa che in fase solida. Altre reazioni che coinvolgono i reagenti e prodotti del processo possono essere considerate come ad esempio la formazione di CO (prevalente ad alte temperature) o altri intermedi come DME e metanolo. L'analisi del meccanismo di reazione permetterebbe anche di valutare in maniera più accurata la cinetica di reazione e questo a sua volta permetterebbe di valutare in maniera più realistica e accurata gli effetti sulla cinetica al variare della temperatura ma anche della composizione della corrente contenente idrogeno.

La diluizione con azoto, specie ad alte frazioni molari, risulta poco affine ad un processo su scala industriale, in quanto l'azoto in eccesso deve necessariamente essere rimosso per rispettare i vincoli di composizione e potere calorifico del gas di rete, ed è pertanto necessario valutare altre possibilità come, ad esempio, un ricircolo in metano o in CO_2 .

Inoltre, risulta certamente interessante stimare la quantità di idrogeno consumata per la fase di attivazione del rutenio, come già discusso nel paragrafo 2.4, per permettere di ottenere una stima più accurata dei tempi e delle portate necessarie allo svolgimento della reazione. Questo può essere fatto inserendo, durante la fase di reazione, la reazione, con relativa cinetica, di ossidazione del rutenio. Da valutare anche la possibilità che l'ossidazione del metallo avvenga anche utilizzando correnti prive di ossigeno (ad esempio biogas) oppure sia limitato al caso di correnti di flue gas.

Infine, è possibile intervenire sulla scelta della configurazione reattoristica, valutando reattori strutturati, dotati di una più alta superficie di scambio e pertanto un migliore scambio termico.

7 Indice dei simboli e delle sigle utilizzate

Simboli

α_{out} : coeff. scambio termico lato mantello ($W/(m^2 \cdot K)$)	D_{Am} : diffusività media (cm^2/s)
ΔH_{298}^o : entalpia di reazione standard (kJ/mol)	$C_{P,S}$: capacità termica particella catalitica ($J/(kg \cdot K)$)
ΔH_{ads} : entalpia di adsorbimento (kJ/mol)	C_t : concentrazione componenti adsorbiti (mol/m^3)
ΔH_r : entalpia di reazione (kJ/mol)	D_e : diffusività effettiva (cm^2/s)
Δt : passo discretizzazione temporale (s)	D_p : diametro particella (mm)
Δz : passo discretizzazione spaziale (m)	D_t : diametro tubo (mm)
ε_0 : porosità letto catalitico (-)	E_A : energia di attivazione (J/mol)
ε_i : porosità interna particella catalitica (-)	f : fattore d'attrito (-)
ζ : conversione (-)	h_f : coeff. scambio di calore solido-gas ($W/(m^2 \cdot K)$)
η : <i>effectiveness</i> (-)	k' : costante cinetica fittizia ($1/s$)
λ : conducibilità termica ($W(m \cdot K)$)	k_∞ : termine pre-esponenziale ($\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}}$)
λ_p : conducibilità termica pellet ($W(m \cdot K)$)	K_0 : costante cinetica pseudo-omogenea ($1/s$)
μ : viscosità ($Pa \cdot s$)	k_a : costante cinetica adsorbimento ($m^3/(mol \cdot s)$)
ν : coefficiente stechiometrico (-)	k_d : costante cinetica desorbimento ($1/s$)
ρ : densità gas (kg/m^3)	k_G : coeff. scambio di materia solido-gas (m/s)
ρ_s : densità scheletrica catalizzatore (kg/m^3)	K_L : costante di equilibrio adsorbimento (m^3/mol)
ρ_p : densità particellare catalizzatore (kg/m^3)	k_r : costante cinetica reazione ($\frac{kg_{ads}}{mol \cdot s} \cdot \frac{m^3}{kg_{cat}}$)
σ_{ad} : frazione materiale adsorbente nel catalizzatore (-)	L : lunghezza reattore (m)
σ_r : frazione materiale reattivo nel catalizzatore (-)	\dot{m} : portata massica (kg/s)
τ_i : tortuosità interna pellet (-)	MW : peso molecolare (g/mol) o ($kg/kmol$)
ϕ : modulo di Thiele (-)	NT : numero tubi (-)
χ : fattore di parzializzazione (-)	P : pressione (bar)
a : volume specifico particella catalitica (m^2/m^3)	p : pressione parziale (bar)
C : concentrazione in fase gas (mol/m^3)	P_b : perimetro di base reattore (m)
C_A : concentrazione CO_2 in fase gas (mol/m^3)	q : conc. di CO_2 nel solido (mol/kg_{ads}) o (mol/kg_{DFM})
C_{Ai} : concentrazione CO_2 all'interfaccia (mol/m^3)	q_e : conc. di CO_2 di equilibrio nel solido (mol/kg_{ads})
\hat{C}_p : capacità termica gas ($J/(kg \cdot K)$)	q_{max} : conc. massima di CO_2 nel solido (mol/kg_{ads})
$C_{P,m}$: capacità termica media letto ($J/(kg \cdot K)$)	R : costante universale dei gas ($J/(mol \cdot K)$)
D_{AB} : diffusività binaria rispetto a CO_2 (cm^2/s)	r : velocità di reazione intrinseca ($mol/(kg_{cat} \cdot s)$)

- R_A : velocità di reazione riferita al volume di reattore ($mol/(m^3 \cdot s)$)
 r_{eff} : velocità di reazione effettiva ($mol/(m^3 \cdot s)$)
 S : sezione di passaggio reattore (m^2)
 T : temperatura fase gas ($^{\circ}C$)
 T_c : temperatura refrigerante ($^{\circ}C$)
 T_{int} : temperatura interfaccia solido ($^{\circ}C$)
 T_{ref} : temperatura riferimento (K)
 U : coeff. scambio termico globale ($W/(m^2 \cdot K)$)
 V : volume reattore (m^3)
 v : velocità superficiale gas (m/s)
 \dot{V} : portata volumica (m^3/s)

Numeri adimensionati

- Nu : numero di Nusselt (-)
 Pr : numero di Prandtl (-)
 Re : numero di Reynold (-)
 Re_p : numero di Reynold particellare (-)
 Sc : numero di Schmidt (-)
 Sh : numero di Sherwood (-)

Sigle

- | | | | |
|------|--|-------|--|
| CCS | : <i>Carbon Capture and Storage</i> | SOE | : <i>Solid Oxide Electrolyser</i> |
| CCU | : <i>Carbon Capture and Utilization</i> | TSA | : <i>Temperautre Swign Adsorption</i> |
| DFM | : <i>Double Functional Material</i> | UNFCC | : <i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i> |
| HIGG | : <i>Hydrogen Injection into the Gas Grid</i> | | |
| IPCC | : <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> | | |
| MTZ | : <i>Mass Transfer Zone</i> | | |
| PEM | : <i>Proton Exchange Membrane</i> | | |
| PtG | : <i>Power to Gas</i> | | |
| PSA | : <i>Pressure Swign Adsorption</i> | | |
| PFR | : <i>Plug Flow Reactor</i> | | |
| PNRR | : <i>Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza</i> | | |

8 Bibliografia

- [1] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), “Global Warming of 1.5°C,” 2019.
- [2] I. Energy Agency, “Statistics report Key World Energy Statistics 2021,” 2021.
- [3] IEA (International Energy Agency), “Global Energy and CO2 status Report,” 2018.
- [4] UNFCCC (United Nations Framework Convention on Climate Change), *Accordo di Parigi*. 2016.
- [5] UE, “Accordo di Parigi sui cambiamenti climatici,” <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/climate-change/paris-agreement/>.
- [6] UE, “Green-House Gas Rediction,” <https://www.consilium.europa.eu/it/infographics/greenhouse-gas-reductio>.
- [7] *Decreto-Legge 30 aprile 2022,n.36*. 2022.
- [8] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim, H. Lee, K. An, and J. S. Lee, “Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives,” *ACS Catal*, vol. 10, no. 19, pp. 11318–11345, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c02930.
- [9] S. Saeidi *et al.*, “Recent advances in CO2 hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 85. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2021. doi: 10.1016/j.pecs.2021.100905.
- [10] C. J. Quarton and S. Samsatli, “Power-to-gas for injection into the gas grid: What can we learn from real-life projects, economic assessments and systems modelling?,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 98. Elsevier Ltd, pp. 302–316, Dec. 01, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.09.007.
- [11] I. Energy Agency, “The Future of Hydrogen,” 2019.
- [12] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, “Hydrogen, 2. Production,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. doi: 10.1002/14356007.o13_o03.
- [13] M. Ozturk and I. Dincer, “A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 62. Elsevier Ltd, pp. 31511–31522, Sep. 2021. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.066.
- [14] S. Rönisch *et al.*, “Review on methanation - From fundamentals to current projects,” *Fuel*, vol. 166. Elsevier Ltd, pp. 276–296, Feb. 15, 2016. doi: 10.1016/j.fuel.2015.10.111.
- [15] Snam, “Codice di rete.” 2018.
- [16] E. B. M. Doesburg, S. Orr, J. R. H. Ross, and L. L. van Reijen, “Effect of temperature of reduction on the activity and selectivity of a coprecipitated Ni–Al2O3 catalyst for the Fischer–Tropsch and methanation reactions,” *J Chem Soc Chem Commun*, no. 20, pp. 734–735, 1977, doi: 10.1039/C39770000734.

- [17] Q. Zheng, R. Farrauto, and A. C. Nguyen, "Adsorption and Methanation of Flue Gas CO₂ with Dual Functional Catalytic Materials: A Parametric Study," *Ind Eng Chem Res*, vol. 55, no. 24, pp. 6768–6776, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01275.
- [18] E. Giglio *et al.*, "Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling," *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 11, pp. 4007–4018, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00477.
- [19] P. Marocco *et al.*, "CO₂ methanation over Ni/Al hydrotalcite-derived catalyst: Experimental characterization and kinetic study," *Fuel*, vol. 225, pp. 230–242, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.03.137.
- [20] D. W. Green and R. H. Perry, *Perry's chemical engineers' handbook / ed. in chief Don W. Green*, 8th ed. New York: New York : McGraw-Hill, 2008.
- [21] F. Koschany, D. Schlereth, and O. Hinrichsen, "On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x," *Appl Catal B*, vol. 181, pp. 504–516, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.07.026.
- [22] G. Monegato, *Fondamenti di calcolo numerico / Giovanni Monegato*, Nuova ed. Torino: Torino : CLUT, 1998.
- [23] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 390. Elsevier B.V., May 15, 2020. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [24] A. Al-Mamoori, S. Lawson, A. A. Rownaghi, and F. Rezaei, "Improving Adsorptive Performance of CaO for High-Temperature CO₂ Capture through Fe and Ga Doping," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 1404–1413, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03996.
- [25] S. A. Salaudeen, B. Acharya, and A. Dutta, "CaO-based CO₂ sorbents: A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 23. Elsevier Ltd, pp. 179–199, Jan. 01, 2018. doi: 10.1016/j.jcou.2017.11.012.
- [26] J. Wang *et al.*, "Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends," *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 3478–3518, Nov. 01, 2014. doi: 10.1039/c4ee01647e.
- [27] F. G. Helfferich, "Gas separation by adsorption processes: by Ralph T. Yang, Butterworth, Stoneham, MA, x + 352 pages, hardcover, \$52.95," *Reactive polymers, ion exchangers, sorbents*, vol. 9, no. 3, pp. 301–302, 1988, doi: 10.1016/0167-6989(88)90256-5.
- [28] M. S. Duyar, A. Ramachandran, C. Wang, and R. J. Farrauto, "Kinetics of CO₂ methanation over Ru/ γ -Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications," *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 12, pp. 27–33, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.10.003.
- [29] E. Giglio, R. Pirone, and S. Bensaid, "Dynamic modelling of methanation reactors during start-up and regulation in intermittent power-to-gas applications," *Renew Energy*, vol. 170, pp. 1040–1051, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.01.153.

- [30] L. Falbo, M. Martinelli, C. G. Visconti, L. Lietti, C. Bassano, and P. Deiana, “Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications,” *Appl Catal B*, vol. 225, pp. 354–363, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.066.
- [31] B. Todd and J. B. Young, “Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling.”
- [32] R. C. Reid, *The properties of gases and liquids / Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling*, 4th ed. New York: New York: McGraw-Hill, 1987.
- [33] N. I. of S. and Technology, “Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology,” *J Res Natl Inst Stand Technol*, 1988.
- [34] D. Schlereth and O. Hinrichsen, “A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂,” *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 92, no. 4, pp. 702–712, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.014.
- [35] R. B. Bird, “Transport phenomena,” *Appl Mech Rev*, vol. 55, no. 1, pp. R1–R4, 2002, doi: 10.1115/1.1424298.
- [36] E. Giglio *et al.*, “Power-to-Gas through High Temperature Electrolysis and Carbon Dioxide Methanation: Reactor Design and Process Modeling,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 57, no. 11, pp. 4007–4018, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b00477.
- [37] Alberto Biasin, “CO₂ Capture with solid sorbents: materials characterization and reaction kinetics,” Università degli Studi di Padova, 2017.

Ringraziamenti

Ai professori Samir Bensaid e Raffaele Pirone per avermi affidato questo lavoro, per avermi seguito e consigliato lungo tutto il percorso di svolgimento e per la fiducia riposta nei miei confronti.

Ai ricercatori Emanuele Giglio e Fabio Salomone per il prezioso, continuo e soprattutto paziente supporto datomi negli ultimi 7 mesi. Per avermi dato la possibilità di apprendere nuovi strumenti di questo campo e per avermi premesso di affinare le mie conoscenze pregresse. Per avermi fatto appassionare ancora di più e per avermi invogliato a proseguire ulteriormente il percorso di formazione.

Prima di ringraziare tutti quelli che mi sono vicini vorrei ringraziare i miei nonni, che non ci sono più e che avrei voluto avere qui per questo traguardo, per avermi in parte reso quello che sono oggi.

Ai miei genitori per il costante e prezioso supporto che mi ha permesso di arrivare fino a qui e per aver sempre appoggiato e sostenuto ogni mia scelta e mia sorella Simona per essere sempre mia complice e per non avermi mai fatto dimenticare i programmi del liceo di matematica, chimica e fisica.