



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

## RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi e modellazione di processi e componenti per la  
produzione di syngas e combustibili liquidi da carbone

*.Maurizia Seggiani*



## STUDI E SPERIMENTAZIONE DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI COMBUSTIBILI LIQUIDI DA CARBONE

Maurizia Seggiani (Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sull'utilizzo pulito dei combustibili fossili e cattura e sequestro della CO<sub>2</sub>

Responsabile Progetto: Antonio Calabrò, ENEA

# UNIVERSITÀ DI PISA



## ACCORDO DI PROGRAMMA

MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO - ENEA

ATTIVITÀ DI RICERCA E SVILUPPO DI INTERESSE GENERALE  
PER IL SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE  
PIANO ANNUALE DI REALIZZAZIONE 2008-2009

*Progetto 2.2 : Studi sull'utilizzo pulito di combustibili fossili, cattura e sequestro CO<sub>2</sub>*

## RAPPORTO TECNICO FINALE

### **“Analisi e modellazione di processi e componenti per la produzione di syngas e combustibili liquidi da carbone”**

Unità emittente: Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali

Classificazione: a cura di ENEA

Distribuzione: USO PUBBLICO

Data: 20 Settembre 2011

Autori: Dott. Ing. Maurizia Seggiani

**INDICE**

<b>1. INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>2. PROCESSO FISCHER-TROPSCH .....</b>	<b>4</b>
2.1 REAZIONI CHIMICHE E MECCANISMO DI REAZIONE .....	6
2.2 I CATALIZZATORI .....	9
2.3 I REATTORI .....	11
<b>3. APPROCCIO MODELLISTICO .....</b>	<b>13</b>
3.1 IMPOSTAZIONE E PRINCIPALI ASSUNZIONI DEL MODELLO .....	14
3.2 REAZIONI .....	16
3.3 EQUAZIONI COSTITUTIVE DEL MODELLO .....	19
<b>4. IMPLEMENTAZIONE SU MATLAB .....</b>	<b>26</b>
4.1 DESCRIZIONE DEL CODICE .....	27
4.2 INTERFACCIA UTENTE .....	31
<b>5. TEST EFFETTUATI .....</b>	<b>40</b>
5.1 VALIDAZIONE DEL MODELLO .....	40
5.2 ANALISI PARAMETRICA .....	42
5.3 TEST GASSIFICATORE E REATTORE FT .....	45
<b>6. CONCLUSIONI .....</b>	<b>49</b>
<b>7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUZIONE

Il presente rapporto tecnico è stato sviluppato nell'ambito dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali (DICCISM) dell'Università di Pisa, stipulato in data 1° aprile 2011, per una attività di ricerca dal titolo "Analisi e modellazione di processi e componenti per la produzione di syngas e combustibili liquidi da carbone" relativa all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente".

Obiettivo principale dell'attività è stato lo sviluppo di un modello matematico teso a simulare il comportamento dinamico di un reattore di sintesi Fischer-Tropsch (FT) a letto fisso alimentato con syngas prodotto da gassificazione di carbone. Tale modello è finalizzato all'analisi del processo e alla predizione del comportamento del reattore in transitorio a seguito di modifiche dei principali parametri d'ingresso.

Il modello sviluppato è stato implementato su MATLAB<sup>®</sup>, un software commerciale sviluppato dalla compagnia statunitense MathWorks<sup>®</sup>, utilizzando SIMULINK<sup>®</sup> come piattaforma di simulazione.

Il modello del reattore FT è stato successivamente integrato con il modello di gassificatore a letto fisso updraft, alimentato a carbone, sviluppato ed implementato su MATLAB nell'ambito del precedente accordo di collaborazione tra ENEA e il DICCISM, stipulato in data 12 Gennaio 2010.

Per un facile utilizzo del codice, comprendente il gassificatore e il reattore FT, è stata creata un'interfaccia grafica per l'inserimento, da parte dell'utente, dei dati di ingresso dei due reattori nonché per la visualizzazione dei profili nel tempo e lungo il reattore FT dei principali parametri di uscita.

Pertanto, il presente rapporto si articola come segue:

- Breve descrizione del processo Fischer-Tropsch
- Assunzioni adottate e sistema di equazioni costitutive del modello del reattore FT
- Implementazione del modello FT su MATLAB ed integrazione con il gassificatore a carbone precedentemente sviluppato ed implementato
- Validazione del modello del reattore Fischer-Tropsch con dati sperimentali da letteratura e analisi parametrica

## 2. PROCESSO FISCHER-TROPSCH

### Generalità

Il processo Fischer-Tropsch (FT) è un processo chimico utilizzato industrialmente per produrre una complessa miscela di idrocarburi gassosi, liquidi e solidi a partire da miscele gassose di monossido di carbonio ed idrogeno (gas di sintesi) in presenza di catalizzatore. Generalmente le materie prime da cui ottenere il gas di sintesi sono gas naturale o carbone e i prodotti di reazione sono n-paraffine e  $\alpha$ -olefine, insieme a piccole quantità di derivati ossigenati, ramificati e  $\beta$ -olefine. Sono assenti composti aromatici. I prodotti idrocarburici che si ottengono con la sintesi di FT hanno caratteristiche che li rendono buoni carburanti per motori Diesel (prodotti lineari). Inoltre la sostanziale assenza in tali combustibili di composti solforati e aromatici ne riducono l'impatto ambientale.

Furono i chimici tedeschi Franz Fischer e Hans Tropsch, ricercatori presso l'Istituto Kaiser Wilhelm, a brevettare il processo nel 1925 (Fischer e Tropsch, 1925). Essi, utilizzando come catalizzatori ferro, cobalto e nichel metallici ed operando a pressione atmosferica ed a temperature rigorosamente controllate nell'intervallo 180-250°C, ottennero una miscela di idrocarburi alifatici, da metano a cere solide, con tracce di composti ossigenati (Fischer e Tropsch, 1926). Il primo impianto pilota venne realizzato in Germania nel 1934, mentre l'applicazione su scala industriale avvenne nel 1936. Il processo Fischer-Tropsch ebbe un ruolo rilevante nella Germania nazista durante il periodo della seconda guerra mondiale, fornendo energia tramite gassificazione del carbone e quindi evitando la necessità di fare ricorso alle scorte estere di petrolio.

La recente scoperta di grossi giacimenti di gas naturale, spesso in aree remote, insieme con la buona qualità dei combustibili ottenuti per questa via (prodotti prevalentemente lineari, privi di composti aromatici e solforati) hanno restituito vigore alle attività di ricerca e sviluppo nell'ambito della sintesi FT che riguardano vari aspetti quali screening e sviluppo di catalizzatori, modellazione cinetica, modellazione reattoristica, analisi economica e di processo.

La Fig.1 mostra un diagramma a blocchi del processo globale FT partendo da gas naturale e/o carbone. Come mostrato, il processo commerciale comprende tre sezioni principali: la sezione di

produzione e purificazione del syngas, la sezione di sintesi FT e la sezione di separazione/upgrading dei prodotti ottenuti.

Il gas di sintesi può essere prodotto mediante steam reforming, ossidazione parziale o gassificazione di vari combustibili: carbone, gas naturale, residui di raffineria e biomasse. Tipiche composizioni del syngas prodotto da varie fonti e processi sono riportate nella Tabella 1.

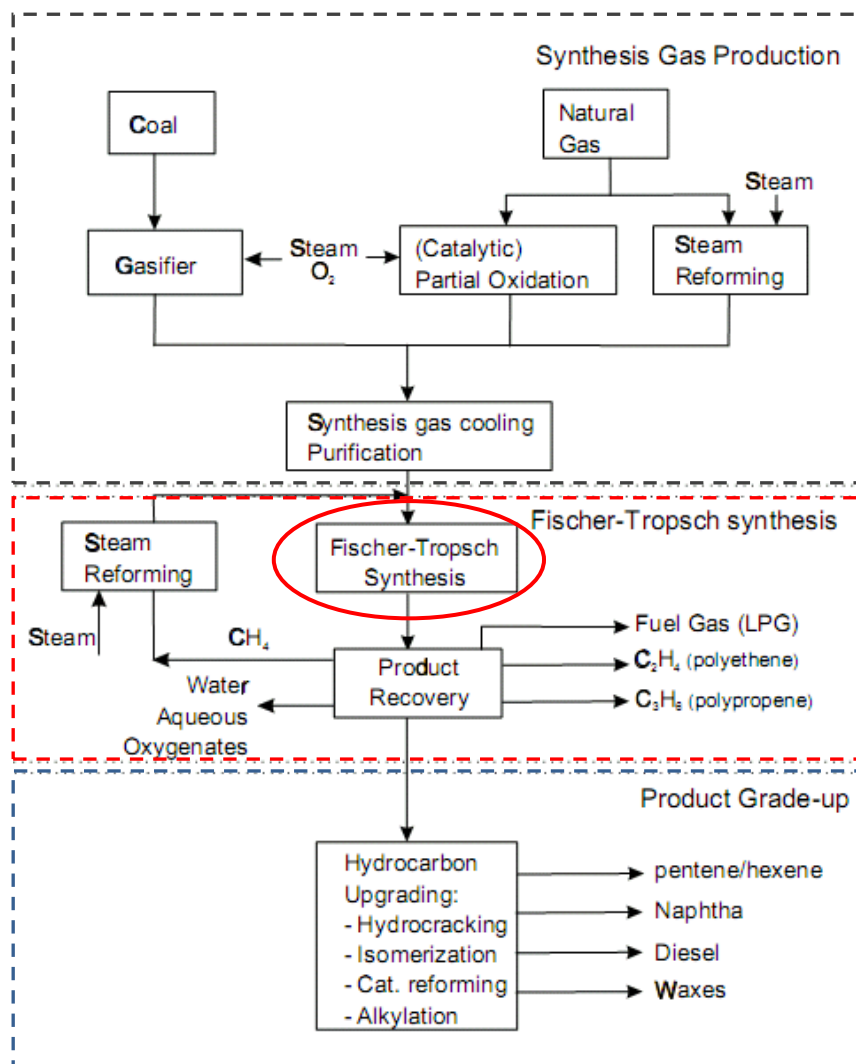


Figura 1. Schema del processo FT per la produzione di combustibili liquidi da gas naturale e carbone.

Tabella 1. Composizione del syngas ottenuto da varie materie prime e processi.

Feedstock	Processo	Componente (% vol)			
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	altri
Gas naturale, vapore	Steam Reforming <sup>1</sup>	73.8	15.5	6.6	4.1
Gas naturale, vapore e CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> -Steam Reforming <sup>2</sup>	52.3	26.1	8.5	13.1
Gas naturale, O <sub>2</sub> , vapore e CO <sub>2</sub>	Autothermal Reforming <sup>2</sup>	60.2	30.2	7.5	2.0
Carbone, vapore, ossigeno	gassificatore Texaco <sup>1</sup>	35.1	51.8	10.6	2.5
Carbone, vapore, ossigeno	gassificatore Shell/koppers <sup>1</sup>	30.1	66.1	2.5	1.3
Carbone, vapore, ossigeno	gassificatore Lurgi <sup>3</sup>	39.1	18.9	29.7	12.3
Carbone/olio pesante, vapore	gassificazione <sup>1</sup>	67.8	28.7	2.9	0.6

<sup>1</sup> dati da Cybulski *et al.* (1993); <sup>2</sup> dati da Basini e Piovesan (1998); <sup>3</sup> dati da Green e Perry (1998).

Come si osserva, il syngas prodotto nei moderni gassificatori a carbone (Texaco o Shell/Koppers) presenta un alto contenuto di CO ( $H_2/CO < 1$ ) in confronto a quello del syngas da gas naturale ( $H_2/CO > 2$ ).

## 2.1 REAZIONI CHIMICHE E MECCANISMO DI REAZIONE

Le reazioni che avvengono nella sintesi Fischer-Tropsch sono riportate di seguito.

Reazioni principali:

- Formazione di paraffine C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>:



- Formazione di olefine C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>

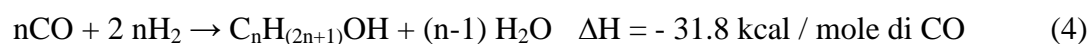


- Reazione Water-Gas-Shift (WGS):



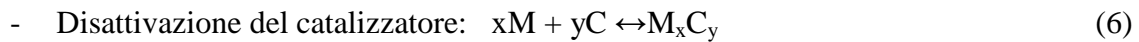
Reazioni secondarie:

- Formazione di alcoli C<sub>n</sub>H<sub>(2n+1)</sub>OH:





Si hanno inoltre reazioni parassite, tra le quali:



dove M rappresenta il catalizzatore, usualmente Ferro, Fe, o Cobalto, Co.

L'importanza di ciascuna reazione dipende dal catalizzatore usato, dalla pressione e dalla temperatura nel reattore. L'obiettivo dell'ingegnere di processo è quello di individuare le condizioni operative ottimali che massimizzano la produzione dei prodotti ad elevato valore, minimizzando la produzione degli altri prodotti.

Se è utilizzato gas di sintesi con rapporto molare  $\text{H}_2/\text{CO} < 2$  (come quello ottenuto da carbone o biomassa), la composizione non è quella stechiometrica richiesta per le reazioni principali FT. In questi casi un ruolo importante è assunto dalla reazione Water-Gas-Shift che, se opportunamente attivata, consente di portare il rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$  al valore desiderato.

Esiste una vasta letteratura sul meccanismo di formazione dei prodotti di reazione. La comprensione del reale meccanismo con il quale avviene la sintesi è di fondamentale importanza per la formulazione di un modello cinetico affidabile. È generalmente accettato un meccanismo di reazione che prevede l'iniziale formazione di un complesso metallo-carbonilico (l'effettivo catalizzatore) che successivamente reagisce con l'idrogeno formando un carbinolo. Due molecole di carbinolo danno quindi una reazione di condensazione formando un prodotto che reagisce col monossido di carbonio e con l'idrogeno producendo il metallo-carbonile e un nuovo complesso metallico alchilato. Il meccanismo è di tipo "a catena" e per ogni ciclo si ha un allungamento della catena alchilica fino al punto in cui avviene la reazione di rottura che porta alla formazione del metallo-carbonile originario, di acqua e dell'idrocarburo finale. In Figura 2 si riporta lo schema dei meccanismi di reazione che portano alla formazione di paraffine, olefine e composti ossigenati.

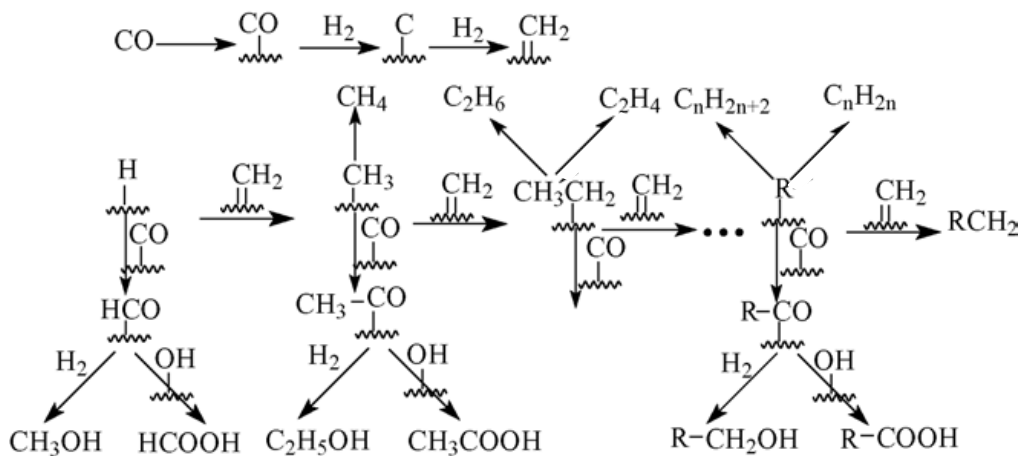


Figura 2. Meccanismo di reazione per la formazione di paraffine, olefine, alcoli e acidi in accordo al meccanismo di inserimento di  $-CH_2$  (Teng *et al.*, 2006).

I principali prodotti sono n-paraffine,  $\alpha$ -olefine e, in minor quantità, composti ossigenati (principalmente alcoli primari). La distribuzione del numero di atomi di carbonio nei prodotti della sintesi FT dipende da vari fattori quali la temperatura e la pressione del reattore, il catalizzatore utilizzato e il tipo di reattore. In Fig. 3 si riportano alcune tipiche distribuzioni dei prodotti ottenuti sperimentalmente in reattori tubolari a letto fisso con catalizzatori a base di Fe. Come si osserva, la resa dei prodotti decresce in modo pressoché esponenziale all'aumentare della lunghezza della catena. Diversi modelli matematici sono stati proposti in letteratura per predire la distribuzione dei prodotti. Quello più semplice e maggiormente utilizzato è il modello di distribuzione di Anderson-Schulz-Flory (ASF) che tiene conto della crescita graduale della catena come segue:

$$w_i = \alpha^{i-1}(1-\alpha)^2 \cdot i$$

dove  $w_i$  rappresenta la frazione in massa del componente con un numero di atomi di carbonio pari a  $i$  ed  $\alpha$  è la probabilità di crescita della catena.

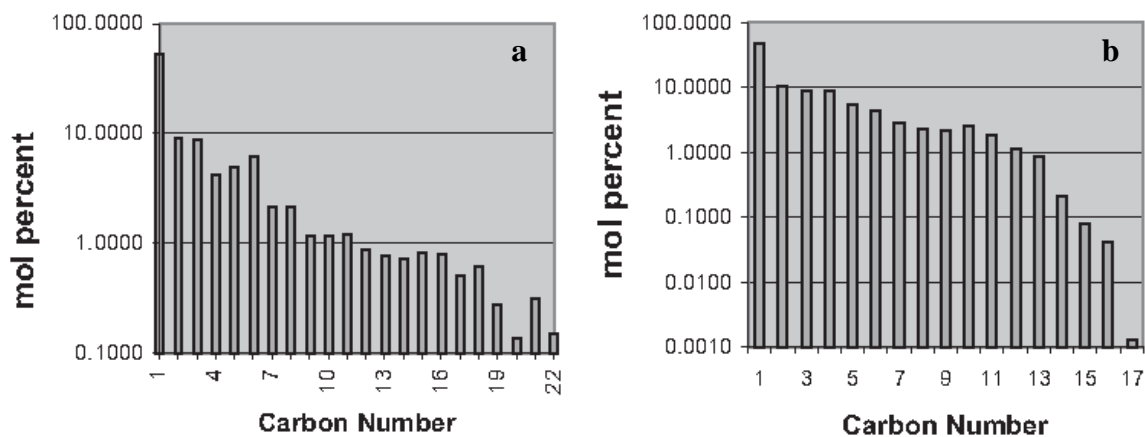


Fig. 3. Distribuzione dei prodotti su catalizzatore commerciale a base di (a) Fe e (b) Fe-zeolite. Condizioni del processo:  $T = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 17 \text{ bar}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 0.96$ ,  $\text{GHSV} = 380 \text{ h}^{-1}$  (Marvast *et al.*, 2005).

## 2.2 I CATALIZZATORI

I catalizzatori più attivi per la sintesi FT sono quelli basati sui metalli dell'VIII gruppo del sistema periodico: Ru, Co, Fe, Rh, Pd, Pt. Tuttavia, per motivi economici, i catalizzatori utilizzati industrialmente sono solo quelli a base di Co e Fe.

I catalizzatori a base di cobalto ( $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Co}/\text{TiO}_2$ ) sono generalmente utilizzati a temperature da  $180$  a  $250^{\circ}\text{C}$ , producono componenti pesanti (diesel e cere). L'attività sulla reazione water gas shift è praticamente assente: per questo l'impiego di Co è indicato nei processi da gas naturale, la cui conversione porta a gas di sintesi con elevato rapporto  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Tali catalizzatori interessano principalmente le compagnie petrolifere e sono stati sviluppati da Conoco, Exxon, IFP, Shell, Staoil, Williams.

I catalizzatori a base di ferro ( $\text{Fe} + \text{K,Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), meno costosi di quelli a base di Co, operano a più alta temperatura, da  $250$  a  $350^{\circ}\text{C}$ , e producono principalmente componenti più leggeri (benzine). Sono i migliori quando si opera con bassi rapporti  $\text{H}_2/\text{CO}$  ( $\ll 2$ ) nel syngas data la loro capacità a promuovere la reazione WGS. Questo avviene quando il syngas è prodotto da carbone o altri materiali ricchi di carbonio (bitume, residui pesanti da raffineria, oli pesanti, biomasse) dove si ottengono normalmente rapporti  $\text{H}_2/\text{CO} < 1$ . La maggior parte dei catalizzatori a base di ferro presenti sul mercato sono sviluppati dalla Sasol (Sud Africa) e dalla Rentech (US).

In Figura 4 si riportano i range di applicazione dei catalizzatori a base di cobalto (nessuna attività su WGS) e di ferro (alta attività nella reazione WGS).

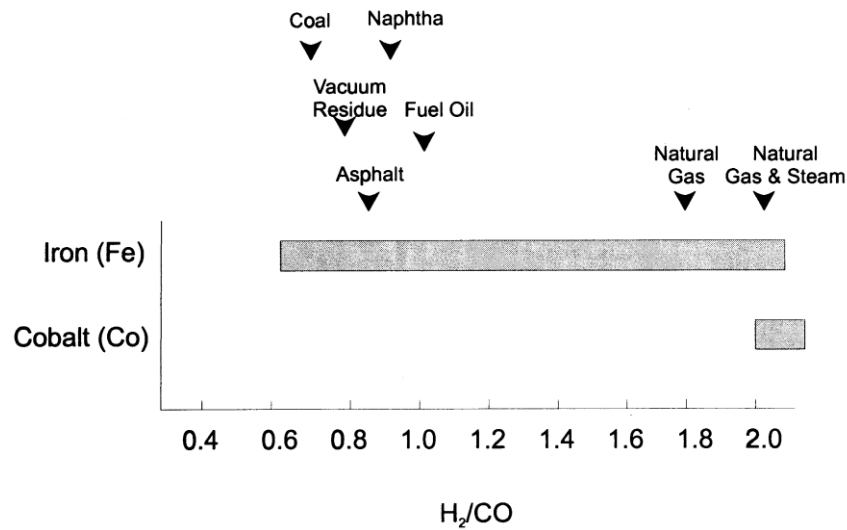


Figura 4. Campi di applicazione dei catalizzatori a base di Co e Fe.

Altri tipi di catalizzatori sono stati utilizzati: a base di nichel (bassa efficienza), oggi ormai in disuso, e a base di rutenio, molto più attivi di quelli a base di Fe e Co ma molto più costosi. Pertanto, nell'ambito di tale studio, dovendo simulare un reattore FT alimentato con syngas prodotto da gassificazione di carbone con miscele ossigeno/vapore, l'attenzione è stata focalizzata su catalizzatori commerciali a base di ferro.

## 2.3 I REATTORI

Gli aspetti più importanti nello sviluppo dei reattori commerciali Fischer-Tropsch riguardano la notevole quantità di calore sviluppato a seguito delle reazioni FT e l'elevato numero di prodotti con differenti tensioni di vapore (gassosi, liquidi, solidi).

I principali tipi di reattori Fischer-Tropsch sviluppati a partire dal 1950 sono:

- Reattori "slurry" (vedi Fig. 5a). In questo caso, il reattore contiene una fase liquida (slurry) costituita dai prodotti pesanti (cere) delle reazioni FT in cui sono disperse le particelle di catalizzatore; il gas di sintesi è alimentato dal basso e fatto passare attraverso lo slurry. I reagenti gassosi diffondono nella fase liquida verso il catalizzatore. I prodotti pesanti (liquidi) restano nello slurry mentre i leggeri e l'acqua (vapori e gas) gorgogliano nel liquido ed escono dall'alto. Si lavora a pressioni di 20-30 bar e temperature basse ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ). Il calore di reazione viene asportato attraverso tubi raffreddanti immersi nello slurry. Tale reattore è stato sviluppato ed utilizzato da varie compagnie (SSPD: Sasol; AGC-21: Exxon) e può operare sia con catalizzatori a base di Fe che di Co.
- Reattore a letto fisso multitubolare (Fig. 5b). Il reattore contiene una batteria di circa 2000 tubi in parallelo (lunghezza 10-20 m, ID 3-5 cm) riempiti con catalizzatore ( $d_p = 2-4$  mm). Il syngas attraversa i tubi dall'alto verso il basso, le reazioni avvengono all'interno dei tubi; gli idrocarburi liquidi vengono raccolti sul fondo del recipiente. Per asportare via il calore generato, viene fatta circolare acqua bollente all'esterno dei tubi. Si lavora a pressioni tra 20-30 bar e temperature tra 200-300°C (Arge: Sasol; SMDS: Shell).
- Reattori a letto fluidizzato circolante (Fig. 5c). Il catalizzatore, costituito da particelle molto fini, è pre-miscelato all'alimentazione ed inviato al reattore. I gas in uscita passano attraverso dei cicloni per separare le particelle di catalizzatore trasportate; alcuni scambiatori all'interno e/o all'esterno del reattore assicurano lo smaltimento del calore sviluppato. Sono reattori che operano ad alta temperatura (330-350°C), per mantenere i prodotti in fase gas, e pressioni tra 20-30 bar (Synthol: Sasol).
- Reattori a letto fluidizzato semplice (Fig. 5d). Questi reattori rappresentano un ulteriore sviluppo della tecnologia a letto fluido con costi di installazione minori, minori perdite di

carico e minori sollecitazioni del catalizzatore rispetto al fluidizzato circolante. Operano ad alta temperatura (330-350°C) e pressioni di 20-30 atm (Sasol Advanced Synthol: Sasol).

Tra i reattori elencati sopra, quelli maggiormente utilizzati, almeno per sistemi a bassa temperatura ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ), sono i reattori a letto fisso multi tubolari e i reattori slurry. Quest'ultimi presentano una struttura più semplice rispetto ai reattori a letto fisso; permettono, grazie al miscelamento, un miglior controllo della temperatura ed una più semplice sostituzione del catalizzatore; inoltre, presentano basse cadute di pressione. Di contro, presentano difficoltà di separare il catalizzatore dallo slurry, operazione che può richiedere elevati tempi di arresto dell'impianto ed alti costi, e un più piccolo fattore di scale-up (500) rispetto ai reattori multi-tubolari (max 10000).

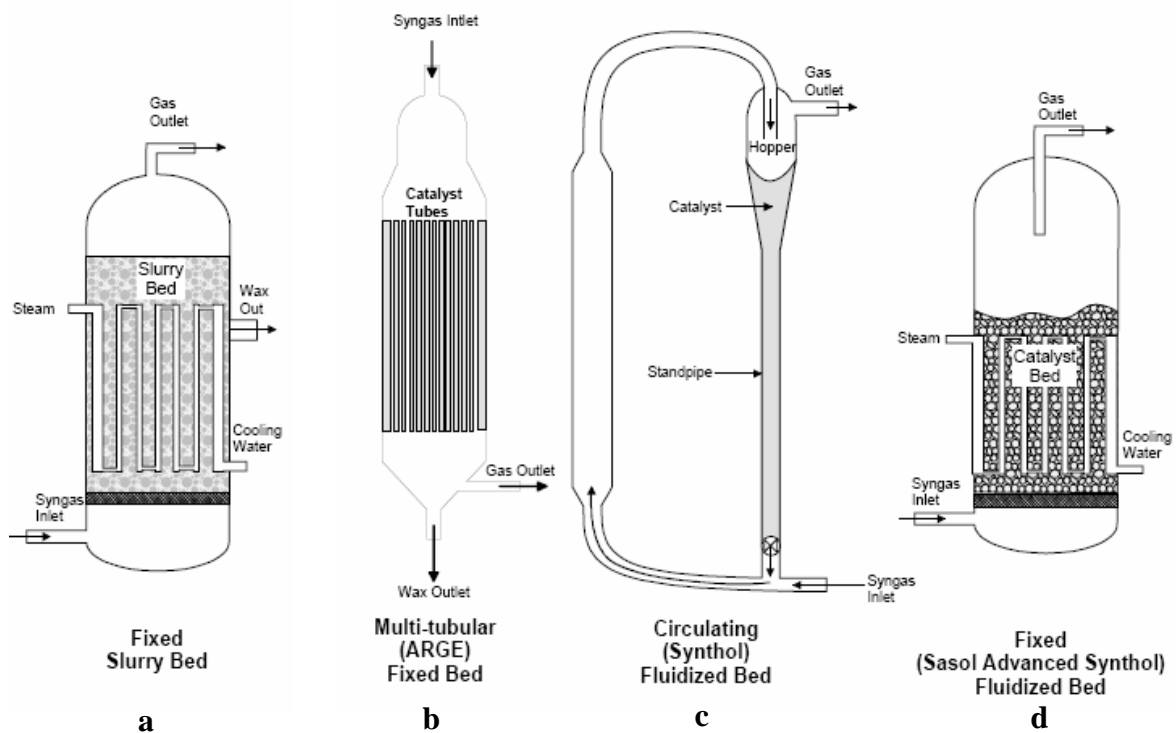


Fig. 5. Reattori Fischer-Tropsch.

Per una più approfondita trattazione sui differenti tipi di reattori utilizzati per la sintesi FT si rimanda a (Jaer *et al.*, 1990; Jager, 1997, Sie, 1998, Jess *et al.*, 1999; Dry, 2002; Güttel *et al.*, 2008; Güttel e Turek, 2009).

### 3. APPROCCIO MODELLISTICO

Nell'ambito del presente lavoro è stato sviluppato un modello matematico monodimensionale teso a simulare il comportamento dinamico di un reattore Fischer-Tropsch a letto fisso multitubolare raffreddato con acqua bollente ad alta pressione, riempito con catalizzatore a base di ferro. Ai fini della modellazione è stato considerato il comportamento di un solo tubo.

In Fig. 6 si riporta lo schema del reattore e del singolo tubo considerato.

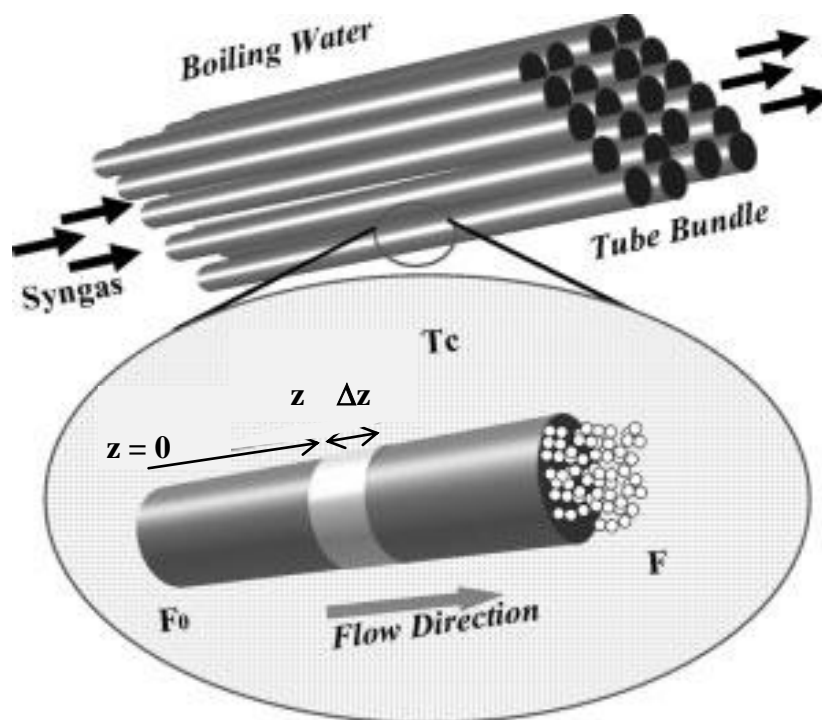


Fig. 6. Schema di reattore Fischer-Tropsch a letto fisso multi-tubolare e del singolo tubo.

### 3.1 IMPOSTAZIONE E PRINCIPALI ASSUNZIONI DEL MODELLO

Il modello prevede due fasi: una fase solida (catalizzatore) e una fase gassosa. La fase solida è rappresentata dalle particelle di catalizzatore che riempiono i tubi del reattore FT, caratterizzate da una dimensione uniforme  $d_p$  e densità  $\rho_p$ . La fase gassosa è costituita dai seguenti componenti:

$N_2$	azoto
CO	monossido di carbonio
$H_2$	idrogeno
$CO_2$	anidride carbonica
$H_2O$	vapor acqueo
$CH_4$	metano
$C_nH_{2n+2}$	n-paraffina ( $2 \leq n \leq 19$ )
$C_nH_{2n}$	$\alpha$ -olefina ( $2 \leq n \leq 19$ )

Le specie gassose prese in considerazione sono quelle che, percentualmente, sono maggiormente presenti nei gas in uscita da reattori FT. E' stato assunto per i composti gassosi un comportamento ideale.

Il tubo, di geometria cilindrica, è stato discretizzato lungo l'asse z in una serie di celle di volume costante pari al prodotto della sezione del tubo per la lunghezza  $\Delta z$  della cella. Ciascuna cella è stata trattata come un reattore continuo perfettamente miscelato (CSTR, continuous stirred tank reactor), pertanto le variabili di stato (composizione, pressione e temperatura) della cella saranno quelle in uscita dalla cella stessa. Si riporta in Fig.8 la discretizzazione del singolo tubo e lo schema della singola cella. Per ciascuna cella sono state scritte le equazioni differenziali relative al bilancio di quantità di moto, di massa per ciascun componente in fase gas e le equazioni di bilancio termico per la fase solida e la fase gas in regime transitorio. Il modello permette così di calcolare in funzione del tempo i profili di concentrazione delle specie gassose considerate, di velocità del gas, di pressione e di temperatura delle due fasi lungo il reattore.

Le principali assunzioni fatte nella stesura del modello si riportano di seguito:

- Modello pseudo-omogeneo: i gradienti di concentrazione e temperatura all'interno delle particelle di catalizzatore e i gradienti di concentrazione tra la fase gas e la fase solida sono trascurati;
- I gradienti radiali di concentrazione nel reattore sono trascurati;



- Flusso convettivo assiale del gas, tipo plug-flow, con i termini diffusivi/conduktivi assiali trascurati;
- Flusso radiale del gas trascurato;
- La caduta di pressione in fase gas è calcolata con l'equazione di Ergun (Coulson and Richardson, 2002), comunemente utilizzata per i letti a riempimento.
- Il grado di vuoto (porosità del letto) è considerato costante lungo il reattore.
- Le temperature delle due fasi non sono state considerate uguali, dato che le reazioni avvengono sul catalizzatore. Pertanto sono stati scritti due bilanci termici: uno per la fase gas e uno per la fase solida all'interno dei quali sono contenuti i termini relativi allo scambio di calore tra le due fasi e al calore ceduto alla parete da entrambe le fasi. Un coefficiente di trasferimento di calore radiale è utilizzato per il trasferimento di calore alla parete.
- Le cinetiche utilizzate per le reazioni FT sono quelle proposte da Wang *et al.* (2001) che tengono conto dell'effetto del ri-adsorbimento delle olefine sul catalizzatore.

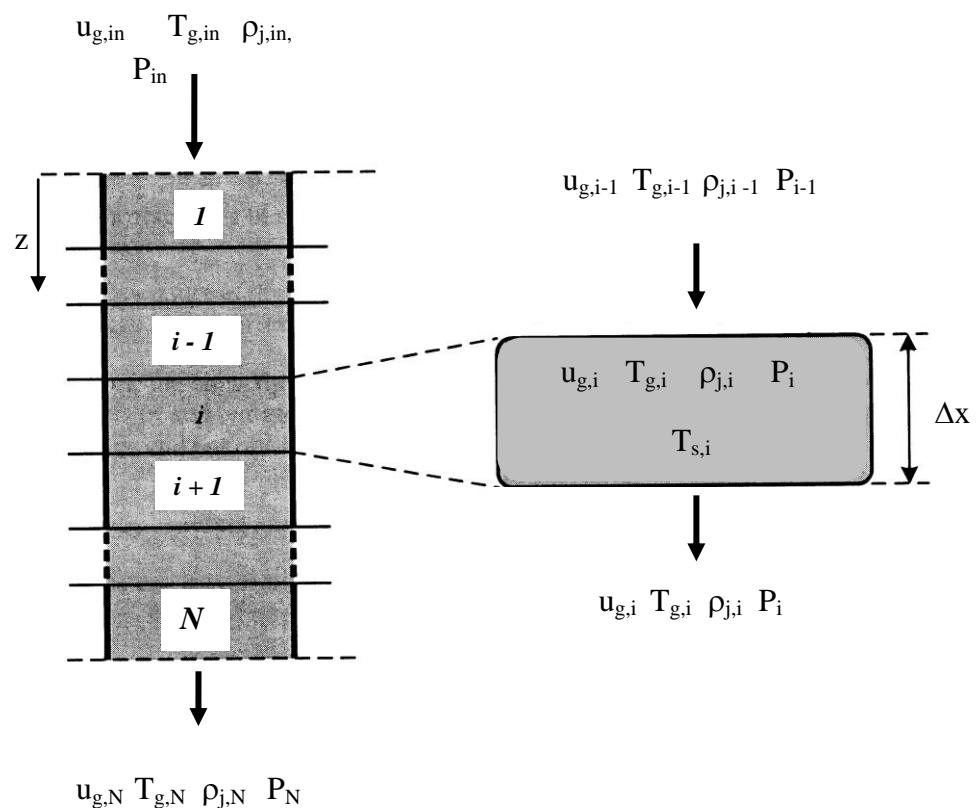


Fig.7. Schema del reattore e della singola cella.

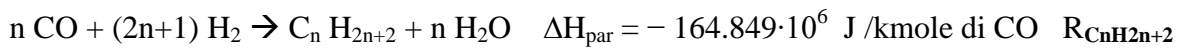
### 3.2 REAZIONI

Nel presente modello sono stati considerati come prodotti delle reazioni FT: n-paraffine e  $\alpha$ -olefine, mentre i prodotti ossigenati (alcoli e acidi), presenti in piccole quantità, non sono stati inclusi. Di seguito si riportano le reazioni FT e la reazione WGS considerate nel modello.

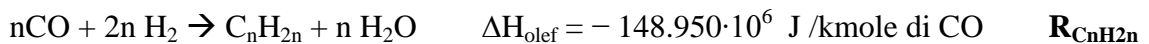
1. Formazione di metano:



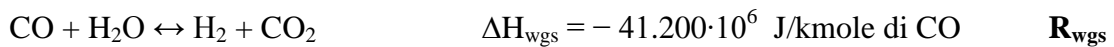
2. Formazione di n-paraffina  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $2 \leq n \leq 19$ ):



3. Formazione di  $\alpha$ -olefina  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $2 \leq n \leq 19$ ):



4. Reazione water-gas shift, WGS:



I componenti considerati sono 42:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_{2-19}$  (n-paraffine),  $\text{C}_{2-19}$  ( $\alpha$ -olefine).

#### Cinetica delle reazioni

Le espressioni cinetiche adottate nel modello sono state proposte in letteratura da Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2003; Teng *et al.*, 2006) e si riferiscono alle cinetiche apparenti di Fischer-Tropsch valutate per un catalizzatore industriale a base di Fe-Cu-K ( $d_p = 3 \text{ mm}$ ).

Si riportano di seguito le espressioni cinetiche utilizzate e le relative costanti cinetiche:

$$R_{\text{CH}_4} \text{ (kmol/kg} \cdot \text{s)} = \frac{k_{5M} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \alpha_1}{1 + \left( 1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{19} \left( \prod_{j=1}^i \alpha_j \right)}$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} \text{ (kmol/kg} \cdot \text{s)} = \frac{k_5 \cdot P_{H_2} \prod_{j=1}^n \alpha_j}{1 + \left( 1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{19} \left( \prod_{j=1}^i \alpha_j \right)} \quad 2 \leq n \leq 19$$

$$R_{C_nH_{2n}} \text{ (kmol/kg} \cdot \text{s)} = \frac{k_6 \cdot (1 - \beta_n) \prod_{j=1}^n \alpha_j}{1 + \left( 1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{19} \left( \prod_{j=1}^i \alpha_j \right)} \quad 2 \leq n \leq 19$$

$$R_{WGS} \text{ (kmol/kg} \cdot \text{s)} = \frac{k_v \left( P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5} - P_{CO_2} P_{H_2}^{0.5} / K_p \right)}{1 + K_v P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0.5}}$$

con  $P_j$  si indica la pressione parziale del generico componente gassoso  $j$  espressa in atm.

$\alpha_1$  rappresenta il fattore di crescita di catena per  $n = 1$  ed è calcolato come segue:

$$\alpha_1 = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 \cdot P_{CO} + k_{5M} \cdot P_{H_2}}$$

Il fattore di crescita di catena  $\alpha_n$  per un numero di atomi di carbonio  $n \geq 2$  è una combinazione della probabilità di crescita di catena  $\alpha_A$  di Anderson-Shulz-Flory (ASF) ed il fattore di ri-adsorbimento  $\beta_n$  della  $\alpha$ -olefina con  $n$  atomi di carbonio. Pertanto,  $\alpha_n$  è intrinsecamente dipendente dal numero di atomi di carbonio  $n$  ma non è costante come nel convenzionale modello ASF.

Le espressioni di  $\alpha_A$ ,  $\beta_n$  e  $\alpha_n$  sono le seguenti:

$$\alpha_A = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 \cdot P_{CO} + k_5 \cdot P_{H_2} + k_6}$$

$$\beta_n = \frac{k_{-6}}{k_6} \frac{P_{C_nH_{2n}}}{\left[ \alpha_A^{n-1} \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2}} + \frac{k_{-6}}{k_1 P_{CO} + k_5 P_{H_2} + k_6} \sum_{i=2}^n \left( \alpha_A^{i-2} \cdot P_{C_{(n-i+2)}H_{2(n-i+2)}} \right) \right]} \quad n \geq 2$$

$$\alpha_n = \frac{k_1 P_{CO}}{k_1 \cdot P_{CO} + k_5 \cdot P_{H_2} + k_6 (1 - \beta_n)} \quad n \geq 2$$

La costante di equilibrio  $K_p$  della reazione WGS è calcolata come segue (Wang *et al.*, 2001):

$$K_p = \exp \left[ \frac{5078.0045}{T} - 5.897 + 13.958 \cdot 10^{-4} \cdot T - 27.592 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \right]$$

La dipendenza dalla temperatura delle costanti cinetiche che compaiono nelle espressioni delle velocità è valutata in accordo con l'equazione di Arrhenius:

$$k_i(T) = k_{i,0} \exp \left( - \frac{E_i}{RT} \right)$$

In Tab. 2 sono riportati i parametri cinetici, utilizzati nel modello, ottenuti da Wang *et al.* (2001) sulla base di dati sperimentali ottenuti con un catalizzatore industriale Fe-Cu-K ( $d_p = 3$  mm) nel range di temperature 220-270°C.

Tabella 2. Parametri cinetici del modello.

parametro	unità	valore	parametro	unità	valore
$k_1$	$\text{kmol/kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$	$2.26 \times 10^{-5}$	$k_{v,0}$	$\text{kmol kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1.5}$	16.01
$k_{5M,0}$	$\text{kmol/kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$	$4.71 \times 10^3$	$E_v$	$\text{kJ/kmol}$	45080
$E_{5M}$	$\text{kJ/kmol}$	92890	$k_{-6}$	$\text{kmol/kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$	$2.78 \times 10^{-5}$
$k_{5,0}$	$\text{kmol/kg}^{-1}\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}$	$2.77 \times 10^2$	$K_v$	$\text{atm}^{-0.5}$	$1.137 \times 10^{-3}$
$E_5$	$\text{kJ/kmol}$	87010	$K_2$	-	$1.81 \times 10^{-2}$
$k_{6,0}$	$\text{kmol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2.66 \times 10^6$	$K_3$	-	$4.68 \times 10^{-2}$
$E_6$	$\text{kJ/kmol}$	111040	$K_4$	-	0.226

In Tabella 3 si riportano i coefficienti stechiometrici dei reagenti/prodotti coinvolti nelle reazioni considerate nel modello.

Tabella 3. Cammini di reazione e relativi coefficienti stechiometrici.

Reazione	$R_{\text{WGS}}$	$R_{\text{CH}_4}$	$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}$	$R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}$
reagenti	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO} + 3\text{H}_2$	$n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2$	$n\text{CO} + 2n\text{H}_2$
prodotti	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
$\text{N}_2$	0	0	0	0
CO	-1	-1	- n	- n
$\text{H}_2$	+1	-3	- (2n + 1)	- 2n
$\text{CO}_2$	+1	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}$	-1	+1	+ n	+ n
$\text{CH}_4$	0	+1	0	0
.....	..	..	..	..
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	0	0	+1	0
$\text{C}_n\text{H}_{2n}$	0	0	0	+1

### 3.3 EQUAZIONI COSTITUTIVE DEL MODELLO

I componenti considerati nel modello sono i seguenti:

*Fase gas* ( $j = 1, \dots, N_C = 42$ )

1.	N <sub>2</sub> azoto	M <sub>N<sub>2</sub></sub> = 28.014 kg/kmol
2.	CO monossido di carbonio	M <sub>CO</sub> = 28.010 kg/kmol
3.	H <sub>2</sub> idrogeno	M <sub>H<sub>2</sub></sub> = 2.016 kg/kmol
4.	CO <sub>2</sub> anidride carbonica	M <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 44.009 kg/kmol
5.	H <sub>2</sub> O vapor acqueo	M <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 18.015 kg/kmol
6.	CH <sub>4</sub> metano	M <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 16.043 kg/kmol
7-24.	18 n-paraffine C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	M <sub>par_n</sub> = n·12.011 + (2n+2)·1.0079 kg/kmol
25-42.	18 1-olefine C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	M <sub>ole_n</sub> = n·12.011 + 2n·1.0079 kg/kmol

La fase gas è caratterizzata in termini di:

- densità parziali  $\rho_j$  (kg/m<sup>3</sup><sub>gas</sub>) con  $j = N_2, CO, H_2, \dots, C_{19}H_{38}$
- velocità effettiva del gas  $u_g$ (m/s) e temperatura del gas  $T_g$  (K)

Si assume che i composti in fase gas abbiano un comportamento ideale, pertanto le pressioni parziali  $P_j$  possono essere espresse in funzione delle densità come segue:

$$P_j \text{ (atm)} = \frac{\rho_j}{M_j} RT_g \text{ con } R = 0.0821 \text{ (atm}\cdot\text{m}^3\text{/(kmol}\cdot\text{K))}$$

*Fase solida*

La fase solida è rappresentata dal catalizzatore ed è caratterizzata in termini di densità  $\rho_p$  (kg/m<sup>3</sup>), diametro  $d_p$  (m) e temperatura del solido  $T_s$ (K).

Pertanto, il sistema presenta, per ciascuna cella, 46 variabili di uscita: 42 densità, 2 temperature ( $T_s$  e  $T_g$ ), la velocità del gas ( $u_g$ ) e la pressione di cella ( $P$ ). Per risolverlo si utilizzano le seguenti equazioni:

***Bilanci di materia dei componenti in fase gas*** (kg/m<sup>3</sup><sub>cella</sub>·s)

Per ciascun componente in fase gas, eccetto l'N<sub>2</sub> (componente inerte), è stato scritto il bilancio di materia come segue:

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_j}{\partial t} = \frac{\partial (\varepsilon u_g \rho_j)}{\partial z} + \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_j \cdot \sum_{k=1}^{N_R} v_{jk} R_k \quad (j = 2, \dots, N_C (42); k = 1, \dots, N_R (38)) \quad (\text{Eqq. 1 - 41})$$

dove:

- $N_R$       numero totale di reazioni considerate (-)  
 $\varepsilon$         grado di vuoto del letto (-)  
 $\nu_{jk}$       coefficiente stechiometrico del componente  $j$  nella reazione  $R_K$  (-)  
 $R_k$         velocità della reazione  $k$  che coinvolge il componente gassoso  $j$  (kmol/(kg<sub>cat</sub>·s))

### ***Equazione di conservazione della massa o di continuità***

La velocità del gas,  $u_g$ , lungo il reattore è valutata mediante l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial (u_g \rho)}{\partial z} \quad (\text{Eq. 42})$$

dove:

$$\rho = \sum_{j=1}^{42} \rho_j \quad \text{densità totale della fase gas (kg/m}^3_{\text{gas}})$$

Alla densità totale del gas contribuiscono tutte le specie considerate nel modello. In quanto le paraffine e olefine con un numero di atomi di carbonio  $n \leq 19$  sono assunte essere in fase gas (Moutsoglou e Sunkara, 2011).

### ***Bilancio termico in fase solida (W/m<sup>3</sup><sub>cella</sub>)***

$$\frac{\partial \rho_p c_p (T_s - 298.15)}{\partial t} = \rho_p (1 - \varepsilon) \sum_{k=1}^{N_R} (-\Delta H_k) \cdot R_k - Q_{sg} - Q_{sw} \quad (\text{Eq. 43})$$

### ***Bilancio termico in fase gas (W/m<sup>3</sup><sub>cella</sub>)***

$$\sum_{j=1}^{N_C} \frac{\partial \varepsilon \rho_j \cdot c_p (T_g - 298.15)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n_s} \frac{\partial \varepsilon u_{gi} \rho_i c_p (T_g - 298.15)}{\partial z} + Q_{sg} - Q_{gw} \quad (\text{Eq. 44})$$

dove:

$$Q_{sg} = h_{sg} \cdot A_{sg} \cdot (T_s - T_g)$$

$$A_{sg} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p}$$

$$Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{D} (T_s - T_w)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{D} (T_g - T_w)$$

Dal bilancio termico, allo stazionario, relativo al trasferimento di calore dal reattore al fluido raffreddante (acqua bollente ad alta pressione) attraverso la parete metallica del tubo si ha:

$$Q_w = Q_{sw} + Q_{gw} = Q_{wall/cooling} = \frac{4h_{wall/cooling}}{D} (T_w - T_c)$$

dove:

$$h_{wall/cooling} = \left( \frac{D}{D_{ex}} \frac{1}{h_{oc}} + \frac{D \cdot \ln(D/D_{ex})}{4 \cdot k_w} \right)^{-1}$$

$k_w = 50 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  conducibilità parate (acciaio)

$h_{oc} = 1600 \text{ W/(m}^2\text{K)}$  coeff. esterno tubo (acqua bollente a 25 bar) (Jess *et al.*, 2009).

da cui si ottiene la seguente espressione di  $T_w$  in funzione di  $T_s$  e  $T_g$ :

$$T_w = \left( \frac{h_{sw} \cdot T_s + h_{gw} \cdot T_g + h_{wall/cooling} \cdot T_c}{h_{sw} + h_{gw} + h_{wall/cooling}} \right)$$

Le equazioni usate per stimare i coefficienti di trasferimento di calore gas/solido,  $h_{sg}$ , solido/parete,  $h_{sw}$ , e gas/parete,  $h_{gw}$ , sono quelle proposte da Hobbs *et al.* (1992) e Radulovic (1995) (vedi Tabella 4). Nel calcolo dei coefficienti di trasferimento di calore  $h_{sw}$  e  $h_{gw}$  sono inclusi i contributi della conduzione, convezione e irraggiamento.

Il calore specifico della miscela gassosa,  $cp_g$ , è calcolato come segue:

$$cp_g = \sum_{j=1}^{42} \frac{\rho_j}{\rho_g} \cdot cp_j$$

Per il calcolo dei  $cp_j$  (J/(kg·K)) dei vari componenti si utilizzano le espressioni polinomiali in funzione di  $T_g$ (K) riportate su “Thermochemical Properties of inorganic substances” (Knacke *et al.*, 1991). Per il catalizzatore si utilizza il seguente valore:  $cp_p$  (J/kg·K) = 407 (Løvik, 2001).

Tabella 4. Correlazioni per il calcolo dei coefficienti di trasferimento di calore.

coefficiente trasferimento calore solido/gas (W/m <sup>2</sup> K)	$h_{sg} = 2.06 \cdot \rho_g \cdot u_g \cdot cp_g \cdot Re^{-0.575} \cdot Pr^{-2/3}$
numeri di Reynolds e Prandt (-)	$Re = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot \varepsilon \cdot d_p}{\mu_g}$ $Pr = \frac{cp_g \cdot \mu_g}{k_g}$
viscosità (N·s/m <sup>2</sup> ) e conducibilità del gas (W/m·K)	$\mu_g = 4.41 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^{2/3}$ $k_g = 0.00048 \cdot T_g^{0.717}$
coefficiente di trasferimento di calore solido/parete e gas/parete (W/m <sup>2</sup> K)	$h_{sw} = \frac{k_{rs}}{k_{rg} + k_{rs}} \cdot h_w$ $h_{gw} = \frac{k_{rg}}{k_{rg} + k_{rs}} \cdot h_w$
coefficiente di trasferimento di calore letto/parete	$h_w = \frac{2.44 \cdot k_r^0}{D^{4/3}} + \frac{0.033 \cdot k_g \cdot Pr \cdot Re}{d_p}$
conduttività radiale effettiva statica	$k_r^0 = k_g \cdot \varepsilon \left( 1 + \frac{d_p \cdot h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{k_g (1 - \varepsilon)}{\left( \frac{1}{\varphi} + \frac{h_{rs} \cdot d_p}{k_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}$
conduttività radiale effettiva gas	$k_{rg} = k_g \left\{ \varepsilon \left( 1 + \frac{d_p \cdot h_{rv}}{k_g} \right) + \frac{0.14 Pr Re}{1 + 46 \left( \frac{d_p}{D} \right)^2} \right\}$
conduttività radiale effettiva solido	$k_{rs} = \frac{k_g (1 - \varepsilon)}{\left( \frac{1}{\varphi} + \frac{h_{rs} \cdot d_p}{k_g} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa}}$ $\kappa = \frac{k_s}{k_g}$
conducibilità del solido (W/m·K) (Wang <i>et al.</i> , 2001)	$k_s = 6.65$
emissività del solido (Green and Perry, 2007)	$\varepsilon' = 0.80$
coefficiente radiazione vuoto/vuoto	$h_{rv} = \frac{2.27 \cdot 10^{-7} \cdot T_g^3}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \left( \frac{1-\varepsilon'}{\varepsilon'} \right)}$
coefficiente radiazione solido	$h_{rs} = 2.27 \cdot 10^{-7} \cdot T_s^3 \left( \frac{\varepsilon'}{2-\varepsilon'} \right)$
parametro di impacchettamento (Kunii e Smith, 1960)	$\varphi = \begin{cases} \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\varepsilon - 0.260}{0.476 - 0.260} & 0.260 \leq \varepsilon \leq 0.476 \\ \varphi_1 & \varepsilon > 0.476 \\ \varphi_2 & \varepsilon < 0.26 \end{cases}$
	$\varphi_1 = \frac{0.3525 \left( \frac{\kappa - 1}{\kappa} \right)^2}{\ln[\kappa - 0.5431(\kappa - 1)] - \frac{0.4569(\kappa - 1)}{\kappa}} - \frac{2}{3\kappa}$
	$\varphi_2 = \frac{0.07217 \left( \frac{\kappa - 1}{\kappa} \right)^2}{\ln[\kappa - 0.9250(\kappa - 1)] - \frac{0.07498(\kappa - 1)}{\kappa}} - \frac{2}{3\kappa}$



Il sistema di equazioni del modello si completa con l'equazione dei gas perfetti e l'equazione della quantità di moto.

***Equazione dei gas perfetti***

Tale equazione è utilizzata per il calcolo della densità di N<sub>2</sub>:

$$\sum_{j=1}^{42} \frac{\rho_j}{M_j} = \frac{P}{R \cdot T_g} \quad \text{Eq. (45)}$$

***Equazione della quantità di moto***

Per il calcolo della pressione P (atm) si utilizza l'equazione della quantità di moto dove risultano trascurabili il termine convettivo e il termine legato alla dinamica della densità del gas. Il termine sorgente è espresso dall'equazione di Ergun (Coulson and Richardson, 2002):

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -u_g \cdot \left[ \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{1.0133 \cdot 10^5} \left( \frac{1.75(1-\varepsilon) \cdot \rho_g \cdot (\varepsilon u_g)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} + \frac{150 \cdot \mu_g (1-\varepsilon)^2 \cdot (\varepsilon u_g)}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} \right) \right] \quad \text{Eq. (46)}$$

Prima di implementarle su MATLAB le equazioni differenziali del modello sono state discretizzate nello spazio come segue:

***Bilanci di materia dei componenti*** (kg/m<sup>3</sup><sub>cella</sub>·S)

Per i vari componenti, eccetto per N<sub>2</sub>, è stata scritta l'equazione di bilancio di massa come segue:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_j}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{in} \rho_j^{in} - u_g \rho_j}{\Delta z} + S_j$$

dove S<sub>j</sub> rappresenta il termine sorgente relativo al componente j che assume la seguente espressione:

$$S_j = \rho_p (1-\varepsilon) \cdot M_j \cdot \sum_{k=1}^{N_R} v_{jk} R_k$$

per N<sub>2</sub> (j = 1)      S<sub>1</sub> = 0

$$\text{CO (j = 2)} \quad S_2 = \rho_p (1-\varepsilon) \cdot M_{CO} \cdot \left( -R_{WGS} - R_{CH4} - \sum_{n=2}^{19} n \cdot R_{C_n H_{2n+2}} - \sum_{n=2}^{19} n \cdot R_{C_n H_{2n}} \right)$$

$$\text{H}_2 (j = 3) \quad S_3 = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{H}_2} \cdot \left( R_{\text{WGS}} - 3 \cdot R_{\text{CH}_4} - \sum_{n=2}^{19} (2n + 1) \cdot R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} - \sum_{n=2}^{19} 2n \cdot R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \right)$$

$$\text{CO}_2 (j = 4) \quad S_4 = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{CO}_2} \cdot (R_{\text{WGS}})$$

$$\text{H}_2\text{O} (j = 5) \quad S_5 = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left( -R_{\text{WGS}} + R_{\text{CH}_4} + \sum_{n=2}^{19} n \cdot R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} + \sum_{n=2}^{19} n \cdot R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \right)$$

$$\text{CH}_4 (j = 6) \quad S_6 = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{CH}_4} \cdot (R_{\text{CH}_4})$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 (j = 7) \quad S_7 = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot (R_{\text{C}_2\text{H}_6})$$

$$\text{paraffina (C}_n\text{H}_{2n+2}): \quad \text{per } 2 < n \leq 19 \quad j = 8 \dots 24 \quad S_{n+5} = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} \cdot (R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}})$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 (j = 25) \quad S_{25} = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot (R_{\text{C}_2\text{H}_4})$$

$$\text{olefina (C}_n\text{H}_{2n}): \quad \text{per } 2 < n \leq 19 \quad j = 26 \dots 42 \quad S_{n+23} = \rho_p (1 - \varepsilon) \cdot M_{\text{C}_n\text{H}_{2n}} \cdot (R_{\text{C}_n\text{H}_{2n}})$$

***Bilancio termico in fase solida e in fase gas (W/m<sup>3</sup> cella)***

$$\rho_p c_{p,p} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \rho_p (1 - \varepsilon) \left( \sum_{n=2}^{19} n \cdot (-\Delta H_{\text{par}}) \cdot R_{\text{C}_{2n}\text{H}_{2n+2}} + \sum_{n=2}^{19} n \cdot (-\Delta H_{\text{olef}}) \cdot R_{\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}} \right) + \rho_p (1 - \varepsilon) \left( (-\Delta H_{\text{wgs}}) R_{\text{wgs}} + (-\Delta H_{\text{par}}) \cdot R_{\text{CH}_4} \right) - Q_{\text{sg}} - Q_{\text{sw}}$$

$$\varepsilon \rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \varepsilon \frac{u_g^{\text{in}} \rho_g^{\text{in}} c_{p,g}^{\text{in}} (T_g^{\text{in}} - 298.15) - u_g \rho_g c_{p,g} (T_g - 298.15)}{\Delta z} + Q_{\text{sg}} - Q_{\text{gw}}$$

***Equazione della quantità di moto***

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -u_g \cdot \left[ \frac{\Delta P}{\Delta z} + \frac{1}{1.0133 \cdot 10^5} \left( \frac{1.75(1 - \varepsilon) \cdot \rho_g \cdot (\varepsilon u_g)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p} + \frac{150 \cdot \mu_g (1 - \varepsilon)^2 \cdot (\varepsilon u_g)}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} \right) \right]$$

**NOMENCLATURA**

$A_{sg}$	superficie specifica di scambio termico solido-gas, $m^2 m^{-3}_{cella}$
$c_p$	calore specifico, $J kg^{-1} K^{-1}$
$D$	diametro del tubo, m
$D_{ex}$	diametro esterno del tubo, m
$d_p$	diametro del catalizzatore, m
$h_{wall/cooling}$	coefficiente globale di scambio di calore parete/fluido raffreddante, $W m^{-2}$
$M_j$	peso molecolare del componente j, $kg kmol^{-1}$
$P$	pressione totale, atm
$Q_{sg}$	calore scambiato solido-gas, $W m^{-3}_{cella}$
$Q_{sw}$	calore scambiato solido-parete, $W m^{-3}_{cella}$
$Q_{gw}$	calore scambiato gas-parete, $W m^{-3}_{cella}$
$R_{CH_4}$	velocità di formazione di $CH_4$ , $kmol/(kg_{cat}\cdot s)$
$R_{C_nH_{2n}}$	velocità di formazione della $\alpha$ -olefina $C_nH_{2n}$ , $kmol/(kg_{cat}\cdot s)$
$R_{C_nH_{2n+2}}$	velocità di formazione della parafina $C_nH_{2n+2}$ , $kmol/(kg_{cat}\cdot s)$
$R_{WGS}$	velocità di formazione di $CO_2$ , $kmol/(kg_{cat}\cdot s)$
$R_k$	velocità della generica reazione k, $kmol/(kg_{cat}\cdot s)$
$S$	termine sorgente, $kg s^{-1} m^{-3}_{cella}$
$T$	temperatura, K
$t$	tempo, s
$u_g$	velocità effettiva del gas, $m s^{-1}$
$z$	coordinata assiale, m

*Lettere greche*

$\Delta H$	calore di reazione, $J kmol^{-1}$
$\Delta z$	lunghezza della generica cella, m
$\varepsilon$	grado di vuoto, -

*Pedici*

g	fase gas
s, p	fase solida (catalizzatore)
c	fluido raffreddante
w	parete

*Apici*

in	ingresso
----	----------

#### 4. IMPLEMENTAZIONE SU MATLAB

Per simulare il comportamento dinamico del reattore di sintesi Fischer-Tropsch a letto fisso alimentato con syngas prodotto da gassificazione di carbone, il modello sviluppato è stato implementato su Matlab<sup>®</sup>, utilizzando, come piattaforma di simulazione, SIMULINK<sup>®</sup>, ed è stato interfacciato successivamente con il gassificatore, alimentato a carbone, sviluppato ed implementato precedentemente nello stesso ambiente di simulazione.

In Fig. 8 si riporta lo schema di integrazione tra il gassificatore a carbone e il reattore FT.

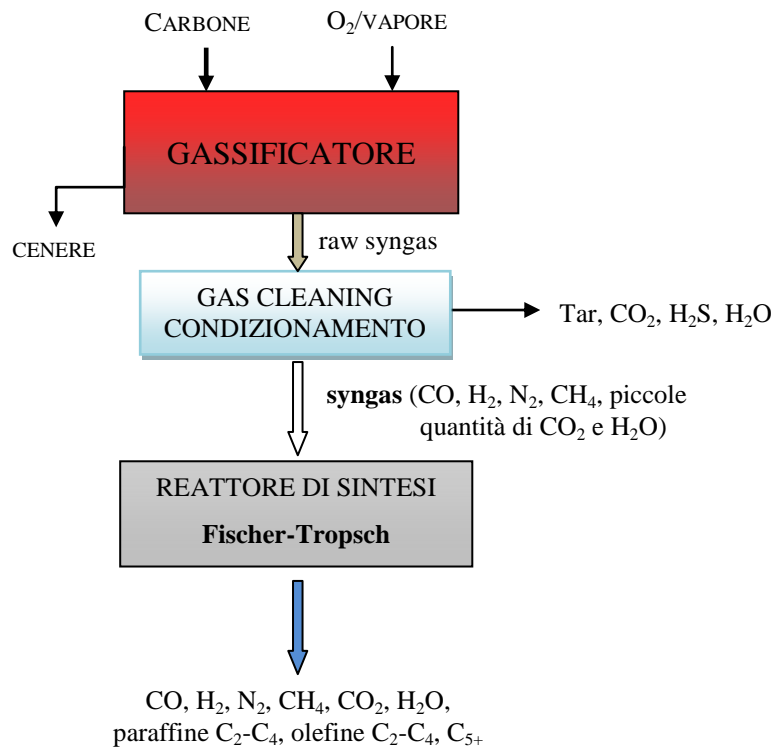


Fig. 8. Schema di integrazione tra il gassificatore alimentato a carbone e il reattore FT.

La sezione di gas cleaning e condizionamento, a monte del reattore FT, è stata simulata attraverso una semplice funzione matlab in cui, introducendo delle efficienze di rimozione dei componenti indesiderati (tar, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), si aggiorna la composizione del syngas da inviare al reattore FT e, attraverso i dati dei parametri operativi del reattore FT (inseriti dall'utente) si aggiorna la temperatura e la pressione del gas in ingresso al reattore.

#### 4.1 DESCRIZIONE DEL CODICE

Sulla base della velocità di simulazione, stabilità e accuratezza è stato scelto come risolutore del sistema di equazioni differenziali del modello del reattore FT il metodo ode15s (implicito) con una tolleranza relativa di  $10^{-3}$ .

A partire da uno stato iniziale (concentrazioni, temperature e pressione lungo il reattore all'istante  $t = 0$ ) e forniti i dati di ingresso alla prima cella provenienti dal sistema di interfaccia posto tra il gassificatore e il reattore FT, il sistema risolve ciclicamente i bilanci della quantità di moto, di massa dei componenti gassosi e a seguire i bilanci termici nella fase gas e della fase solida (catalizzatore). Nel modello del reattore FT, ciascuna cella rappresenta un sottosistema di SIMULINK che viene opportunamente accoppiato agli altri sottosistemi (celle).

Il codice, comprendente il gassificatore, l'interfaccia e il reattore FT, si compone dei seguenti file:

---

<i>conversione.m</i>	<i>costanti_FT.m</i>
<i>costanti_GAS.m</i>	<i>cstr.m</i>
<i>cstr_FT.m</i>	<i>elabora_C5.m</i>
<i>elabora_rog_FT.m</i>	<i>elabora_rog_GAS.m</i>
<i>elabora_input.m</i>	<i>elabora_input_f.m</i>
<i>ft.mdl</i>	<i>gassificatore.mdl</i>
<i>Grafici.fig</i>	<i>Grafici.m</i>
<i>Input.fig</i>	<i>Input.m</i>
<i>interfaccia.m</i>	<i>interfaccia_f.m</i>
<i>istante_iniziale_FT.m</i>	<i>istante_iniziale_GAS.m</i>
<i>Menu.fig</i>	<i>Menu.m</i>
<i>produttoria.m</i>	<i>sommatoria.m</i>
<i>sommatoria2n.m</i>	<i>sommatoria2n1.m</i>
<i>sommatorian.m</i>	<i>sommatoriamenon.m</i>
<i>sommatoriamenon1.m</i>	<i>start.m</i>

---

Il file *start.m* pulisce il prompt e il workspace di Matlab e richiama nell'ordine i file *elaborazione\_input.m*, *istante\_iniziale\_GAS.m* e *gassificatore.mdl* che apre il file Simulink contenente il modello del gassificatore.

I file *costanti\_GAS.m* ed *elaborazione\_input.m* contengono le variabili utili alle elaborazioni iniziali. Il file *istante\_iniziale\_GAS.m* contiene i valori iniziali delle temperature del solido e gas e delle composizione nelle varie celle in cui è stato discretizzato il gassificatore.

I dati contenuti in *elaborazione\_input.m* vengono passati alla funzione *elaborazione\_input\_f* in cui avvengono l'elaborazioni dei dati di input al fine di valutare i valori delle variabili di

ingresso (densità, temperature e velocità di ingresso della fase solida e della fase gas) al modello gassificatore. Queste vengono salvate sul file *workspace.mat* di Matlab. Fatte le elaborazioni iniziali si passa alla simulazione vera e propria dal file *gassificatore.mdl*.

Il file *gassificatore.mdl* mostra lo schema del gassificatore dove si vedono i sottosistemi (celle) che lo compongono (Fig.9). Il file *cstr.m* contiene tutte le equazioni costitutive del gassificatore.

Terminata la simulazione del gassificatore e raggiunto lo stazionario, le variabili in uscita (composizione, temperatura, velocità del gas) vengono rielaborate nel file *interfaccia.m* prima di essere inviate al reattore FT. Il file *interfaccia.m* ha il compito di aggiornare la composizione del raw syngas in uscita dal gassificatore attraverso le efficienze di rimozione dei componenti indesiderati (tar, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) e viene riaggiornato il workspace con i dati utili al reattore FT e si richiama *ft.mdl* che apre il file Simulink contenente il modello del reattore FT (Fig.10), al momento il reattore prevede 20 sottosistemi (celle).

Il file *costanti\_FT.m* contiene le variabili utili al modello del reattore FT. Il file *istante\_iniziale\_FT.m* contiene i valori iniziali delle variabili del modello FT quali pressione, densità dei componenti gassosi, temperature del catalizzatore e del gas nel reattore FT lungo il reattore.

Al fine di visualizzare l'andamento nel tempo delle variabili di uscita da ciascuna cella durante la simulazione è stato applicato a queste uno scope, che consente di visualizzare il grafico della variabile a cui è applicato. Attraverso le funzioni *elabora\_rog\_FT.m*, *conversione.m* e *elabora\_C5.m* i dati in uscita dall'ultima cella vengono elaborati al fine di valutare le composizioni in % volumetriche del gas in uscita dal reattore, la conversione totale di CO e H<sub>2</sub>, la resa e la produzione dei prodotti C<sub>5+</sub> espressi in g/Nm<sup>3</sup><sub>(CO+H<sub>2</sub>)alimentati</sub> e g/s, rispettivamente.

Il file *cstr\_FT.m* contiene tutte le equazioni costitutive del reattore FT. All'interno del file *cstr\_FT.m* sono state usate 6 funzioni per il calcolo di alcune sommatorie (*sommatoria.m*, *sommatoria2n.m*, *sommatoria2n1.m*, *sommatorian.m*, *sommatoriamenon.m*, *sommatoriamenon1.m*) e una funzione per il calcolo delle produttorie (*produttoria.m*), tali funzioni vengono utilizzate nelle espressioni cinetiche e nel calcolo delle quantità di calore sviluppate durante le reazioni di formazione delle n-paraffine e  $\alpha$ -olefine.

*Grafici.fig*, *Grafici.m*, *Input.fig*, *Input.m*, *Menu.fig*, *Menu.m* sono i file di implementazione dell'interfaccia grafica del sistema. Nei *file.fig* è contenuta la struttura dell'interfaccia relativa. Nei *file.m* sono invece contenute le funzioni associate ai componenti dell'interfaccia.

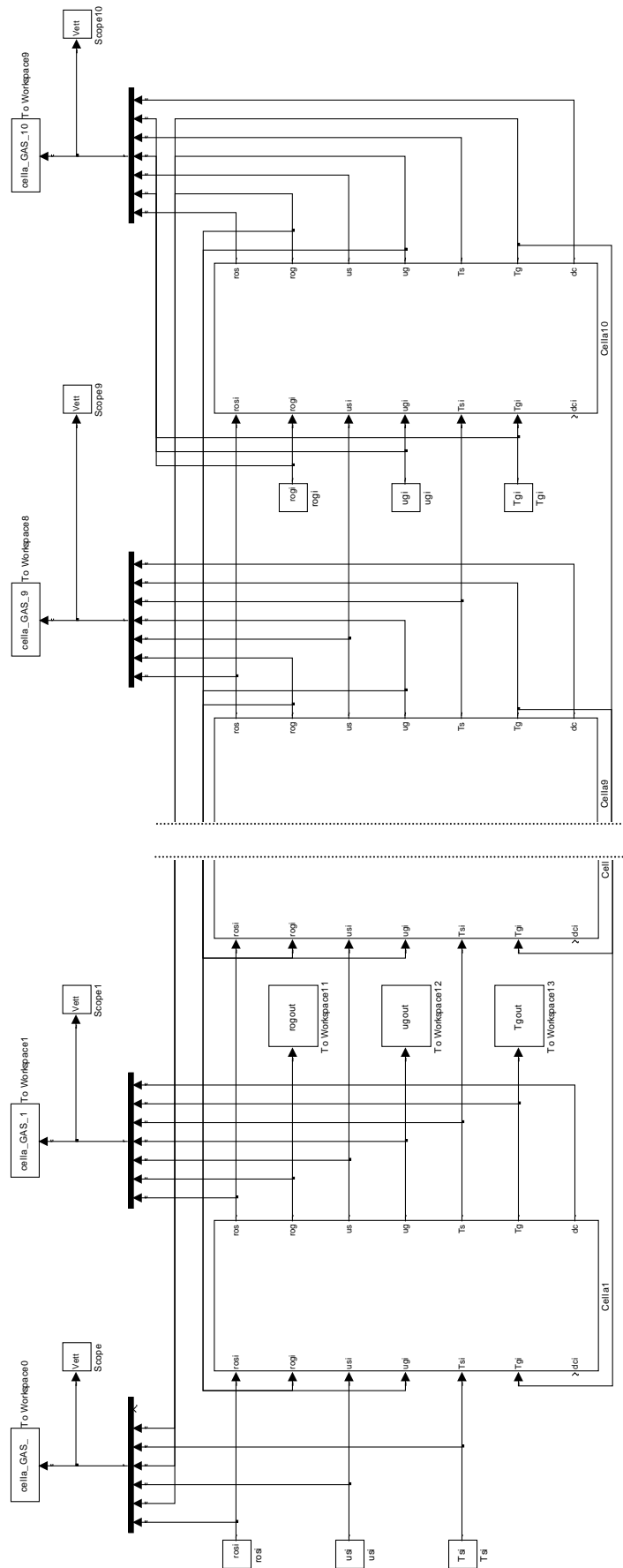


Fig. 9 Schema del gassificatore su SIMULINK.

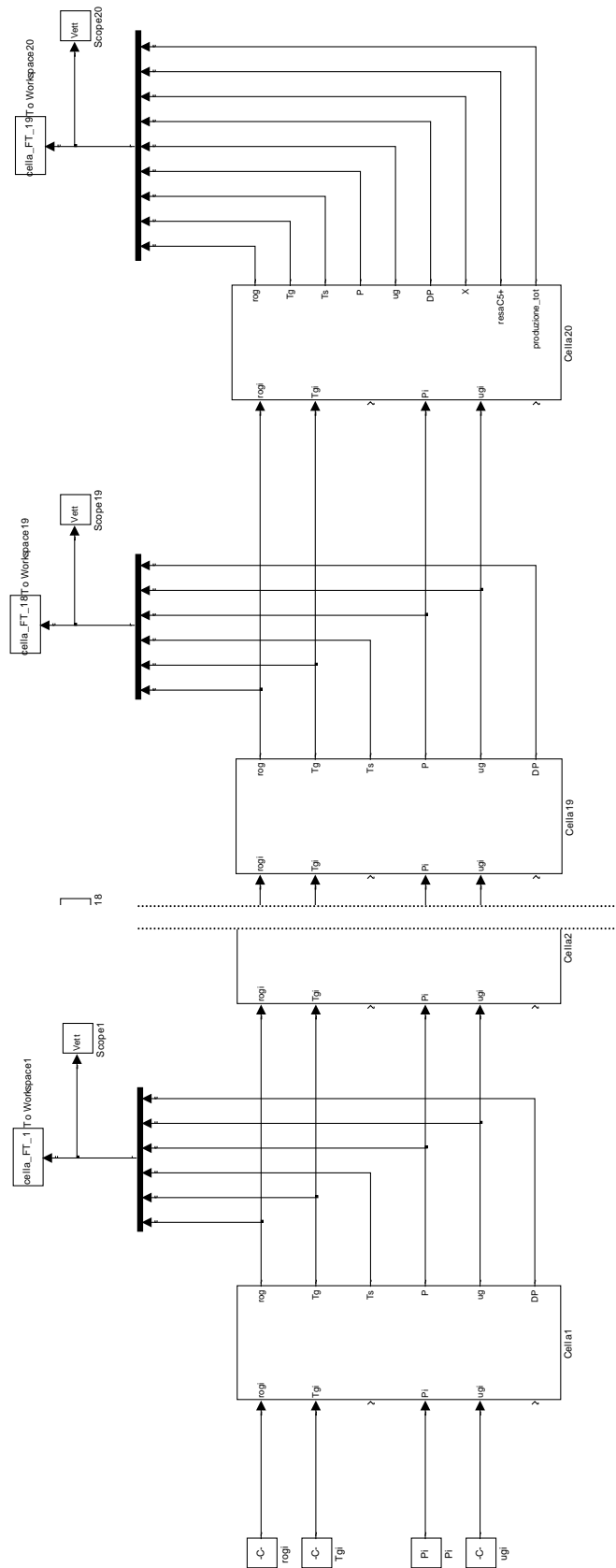


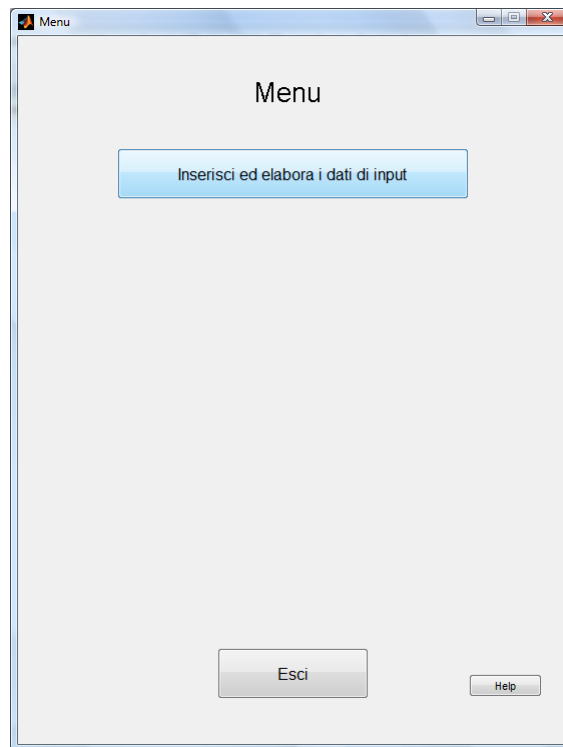
Fig. 10. Schema del reattore FT su SIMULINK.



## 4.2 INTERFACCIA UTENTE

E' stata creata un'interfaccia utente che permette un facile inserimento dei dati di input del modello (gassificatore + reattore FT) nonché la visualizzazione dei grafici delle concentrazioni, delle temperature, pressione del gas in funzione del tempo lungo il reattore FT e la conversione finale di CO e H<sub>2</sub>, la resa totale dei prodotti C<sub>5+</sub> in funzione del tempo.

Digitando il comando “start” su command window di Matlab, si apre la seguente interfaccia grafica:



L'utente, cliccando sul bottone 'Inserisci ed elabora i dati di input', può inserire i valori dei parametri operativi sia del gassificatore (portata carbone, composizione, portata e composizione agente gassificante (aria, ossigeno/vapore, aria/vapore), diametro gassificatore, etc..) sia del reattore FT (pressione e temperatura del syngas in ingresso, GHSV (Gas Hourly Space Velocity), diametro tubo, etc... ). Sono già presenti dei valori di default che possono essere cambiati dall'utente.

**Input del sistema**

**Dati gassificatore:**

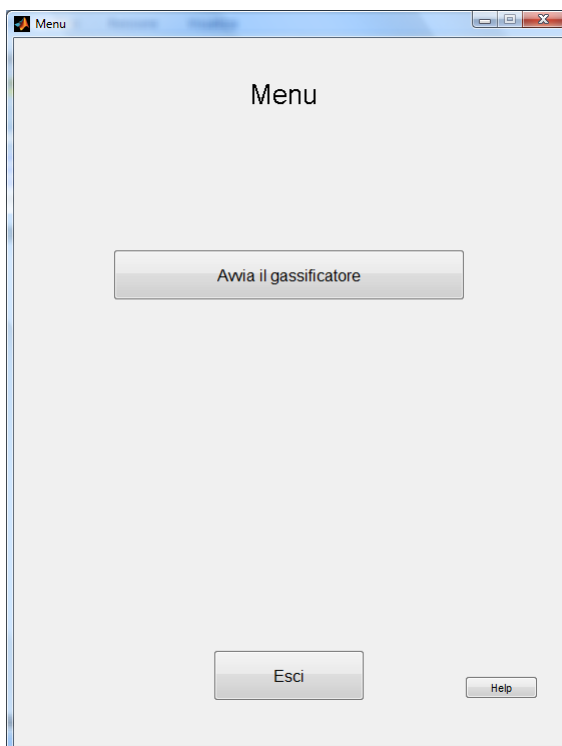
UD (% tq)	<input type="text" value="21.3"/>	P (atm)	<input type="text" value="1"/>	H2gasin (% vol)	<input type="text" value="0"/>
MVD (% tq)	<input type="text" value="26.8"/>	epsilon	<input type="text" value="0.28"/>	COgasin (% vol)	<input type="text" value="0"/>
AD (% tq)	<input type="text" value="11.8"/>	ER	<input type="text" value="0.3"/>	CH4gasin (% vol)	<input type="text" value="0"/>
C (% daf)	<input type="text" value="78.7"/>	Wcoal (kg/s)	<input type="text" value="0.179"/>	H2Sgasin (% vol)	<input type="text" value="0"/>
H (% daf)	<input type="text" value="4.9"/>	Tcoalin (°C)	<input type="text" value="25"/>	TARgasin (% vol)	<input type="text" value="0"/>
N (% daf)	<input type="text" value="1.1"/>	O2gasin (% vol)	<input type="text" value="44.00"/>	Tgasin (°C)	<input type="text" value="370"/>
S (% daf)	<input type="text" value="1.3"/>	H2Ogasin (% vol)	<input type="text" value="55.0"/>	epsash	<input type="text" value="0.5"/>
Dreattore (m)	<input type="text" value="1.98"/>	CO2gasin (% vol)	<input type="text" value="0.032"/>	dpD (m)	<input type="text" value="0.0229"/>

**Dati reattore FT:**

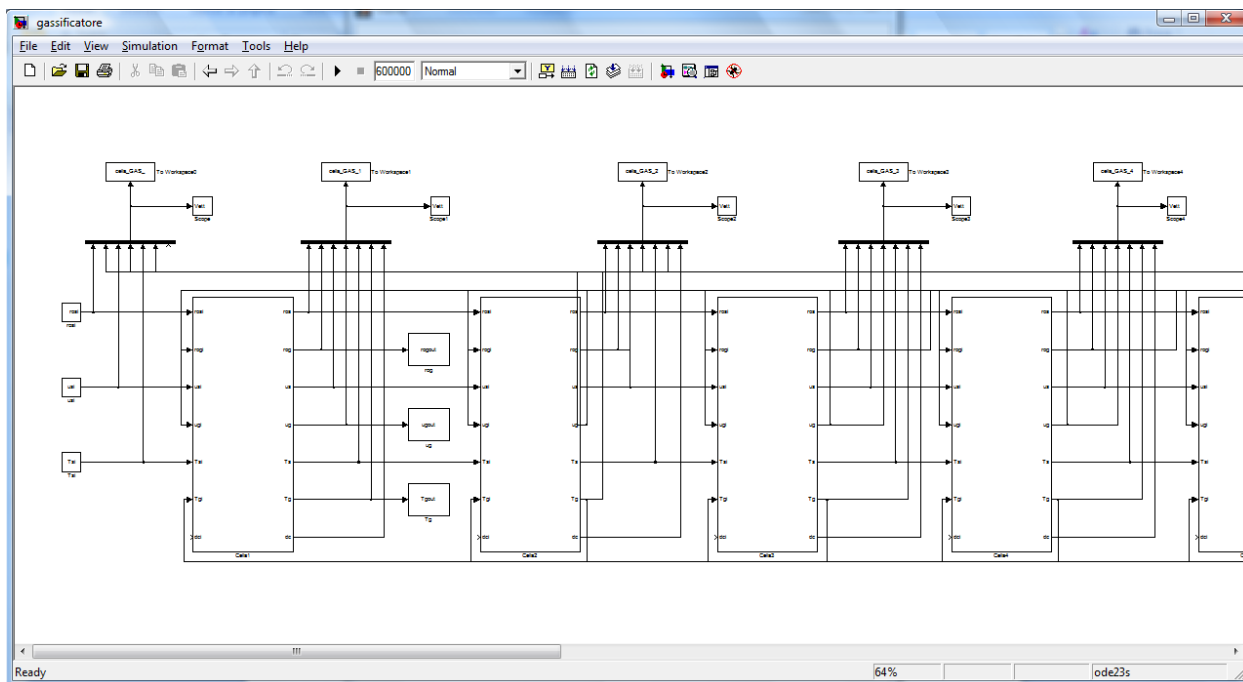
GHSV (h-1)	<input type="text" value="450"/>	Preattore (atm)	<input type="text" value="25"/>	d catalizzatore (m)	<input type="text" value="0.003"/>
Lreattore (m)	<input type="text" value="7"/>	Dtubo (m)	<input type="text" value="0.032"/>	epsilon	<input type="text" value="0.43"/>
Tgasin (°C)	<input type="text" value="270"/>	Tcooling (°C)	<input type="text" value="250"/>		

Cliccando su ‘Elabora’ viene richiamata la funzione elabora\_input (file elabora\_input.m), che carica i dati immessi dall’utente, li elabora richiamando la funzione elabora\_input\_f.m e infine salva gli output dell’elaborazione nel file workspace.mat.

Il sistema è pronto per avviare la simulazione del gassificatore.



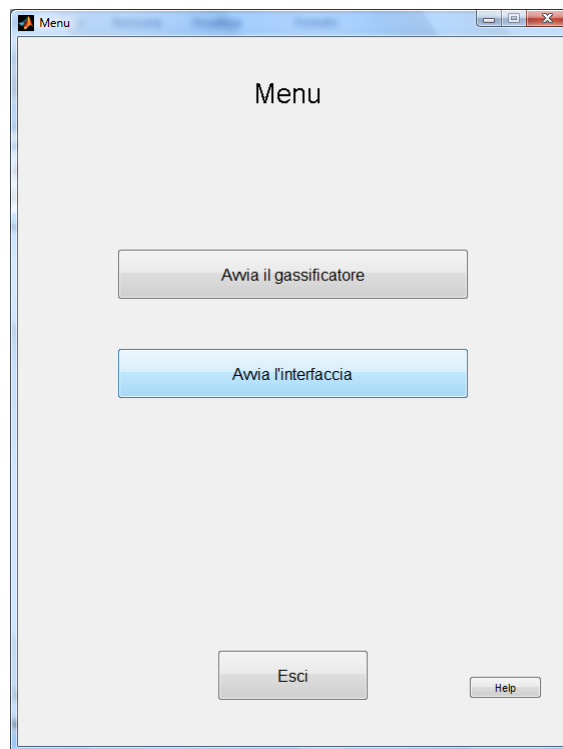
Cliccando sul bottone 'Avvia il gassificatore' si apre il modello Simulink del sistema.



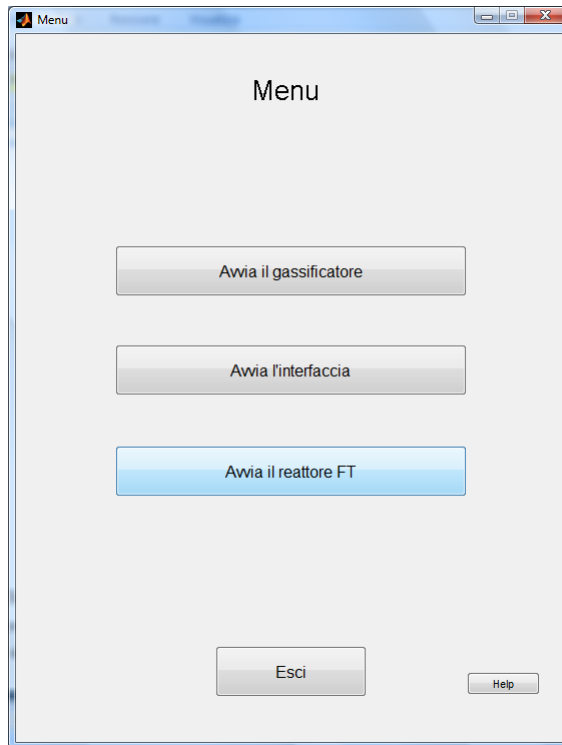
Sulla barra dei comandi di Simulink si digita il tempo di simulazione, che potrà essere anche cambiato runtime, e su Simulation/configuration parameters si seleziona il tipo di risolutore e la tolleranza relativa. Per far partire la simulazione si clicca sul pulsante ‘Start simulation’.

Sia durante che terminata la simulazione è possibile visualizzare i grafici delle concentrazioni, delle temperature e delle velocità (del gas e del solido) in funzione del tempo lungo il letto del gassificatore tramite gli scope associati alle varie variabili per ogni cella.

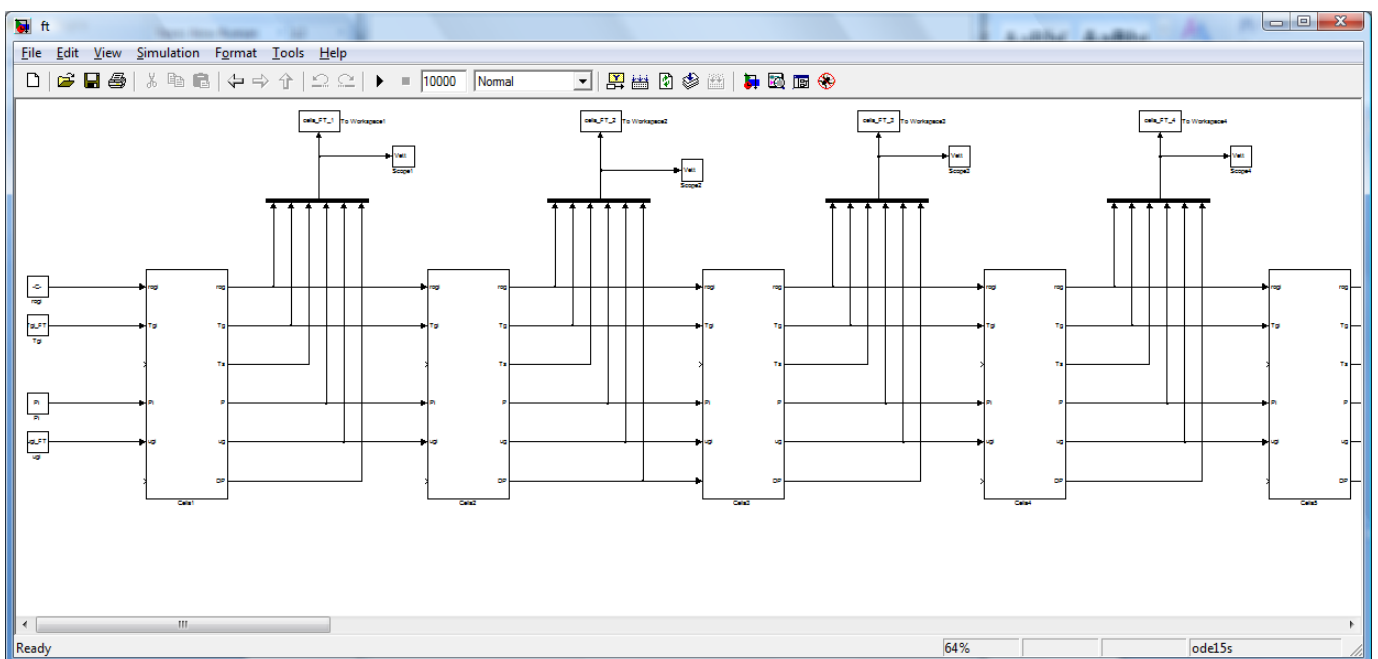
A questo punto si apre la seguente mascherina:



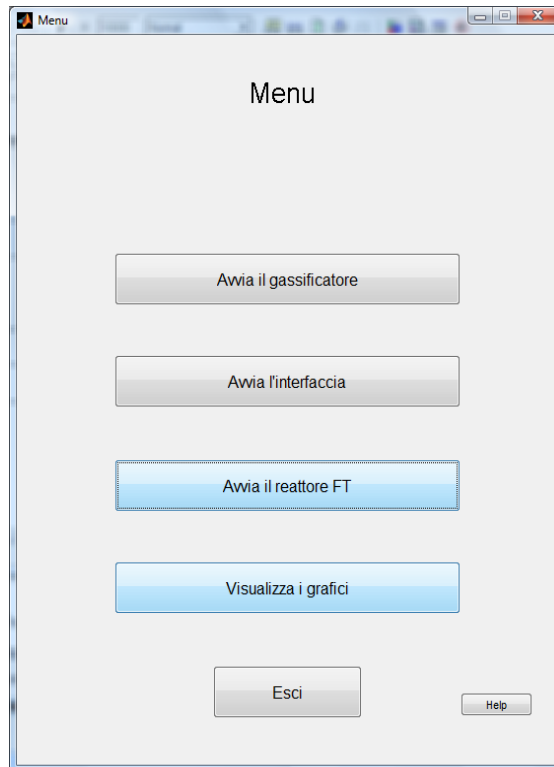
L'utente può rilanciare una nuova simulazione del gassificatore o cliccare su “Avvia l'interfaccia” per elaborare i dati in uscita dal gassificatore prima di passarli come dati di input al reattore FT. I dati di output dell'elaborazione vengono salvati nel nuovo file workspace.mat.



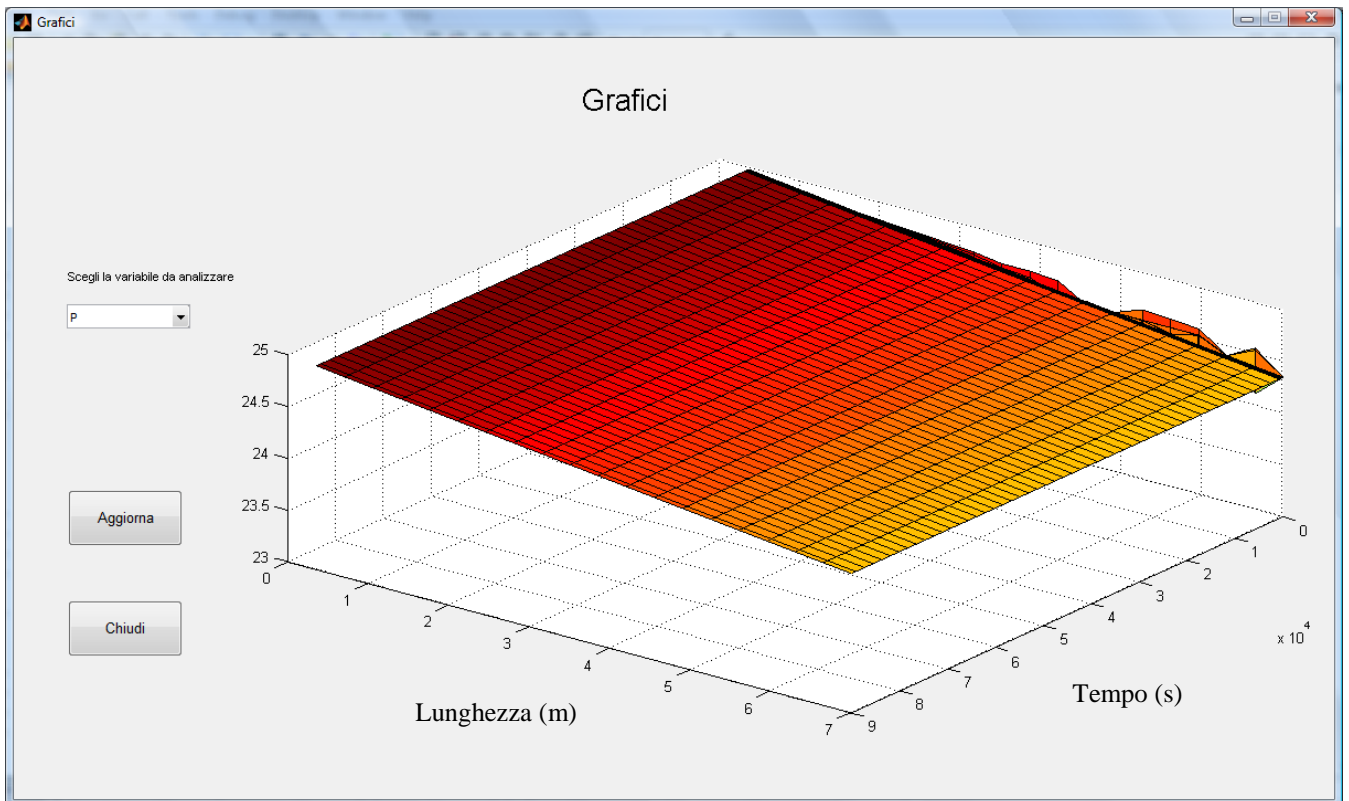
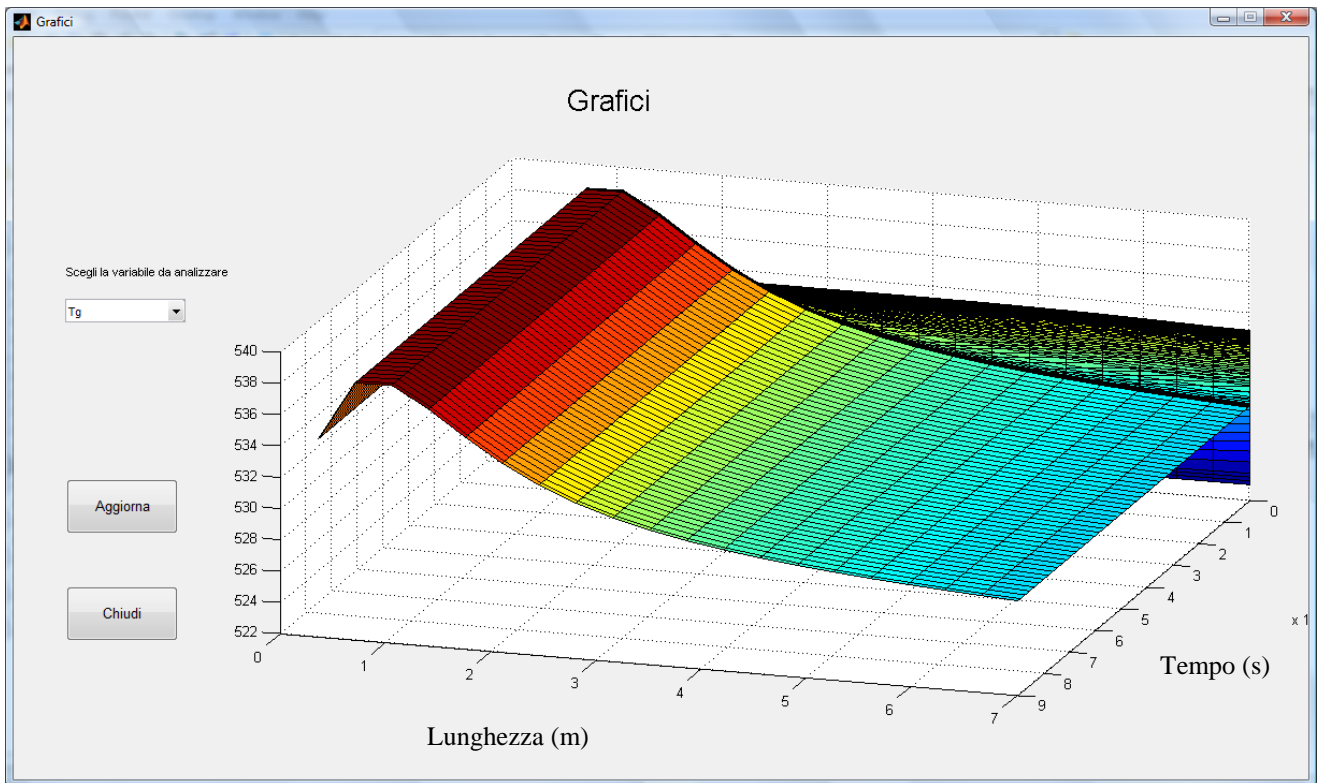
Cliccando su “Avvia il reattore FT” si apre il modello Simulink del reattore FT. Sulla barra dei comandi di Simulink si digita il tempo di simulazione, che potrà essere cambiato anche runtime, e si seleziona il tipo di risolutore e la tolleranza relativa su Simulation/configuration parameters.

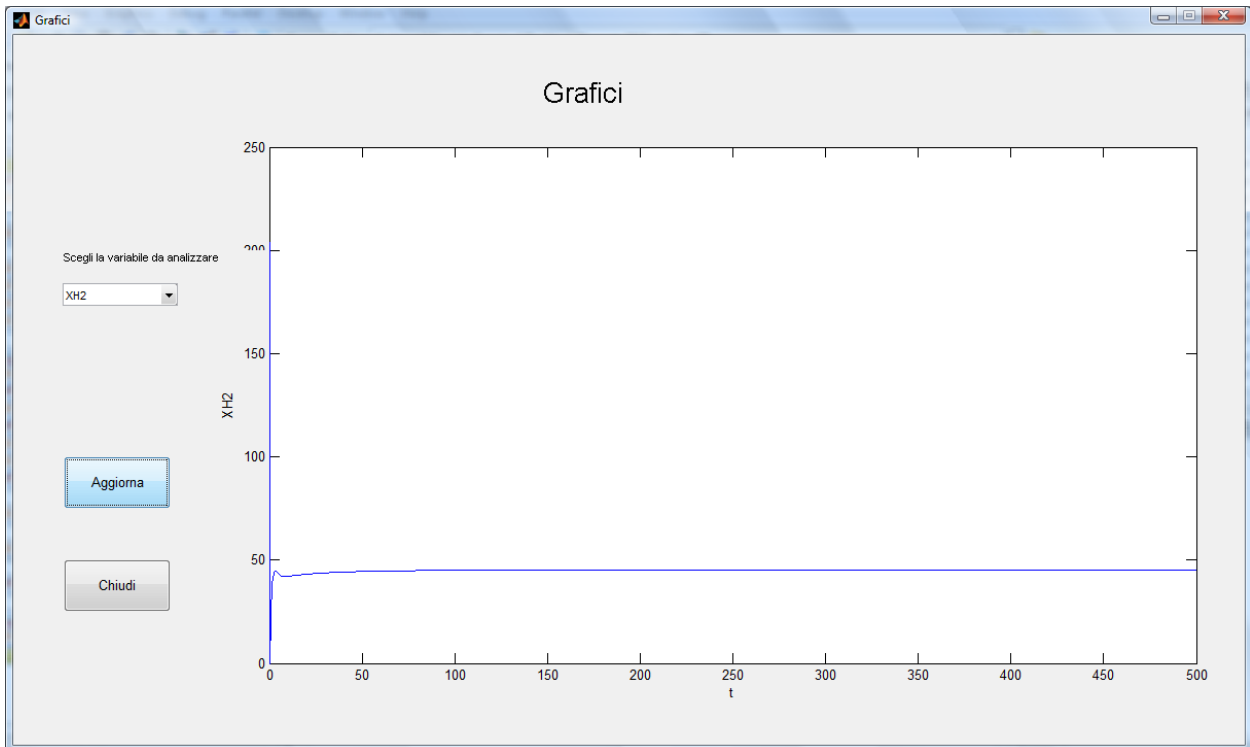
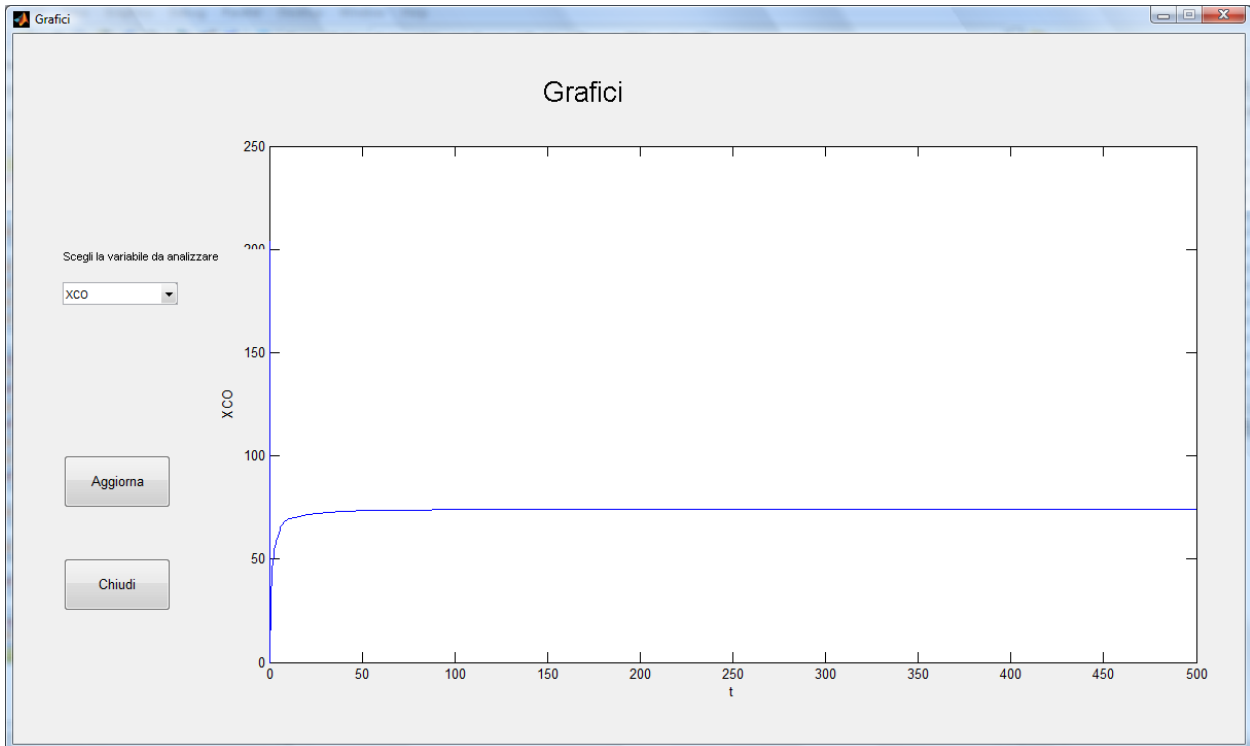


Terminata la simulazione, dal menu principale, cliccando su ‘Visualizza i grafici’, si apre un’interfaccia che permette di visualizzare i grafici delle conversioni finali di CO e H<sub>2</sub>, della resa dei prodotti C<sub>5+</sub> (g/Nm<sup>3</sup><sub>(CO+H<sub>2</sub>)alimentati</sub>) e relativa produzione all’uscita del reattore in funzione del tempo ed, inoltre, i profili delle conversioni, della resa di C<sub>5+</sub>, temperatura del gas e della pressione lungo il reattore allo stazionario.

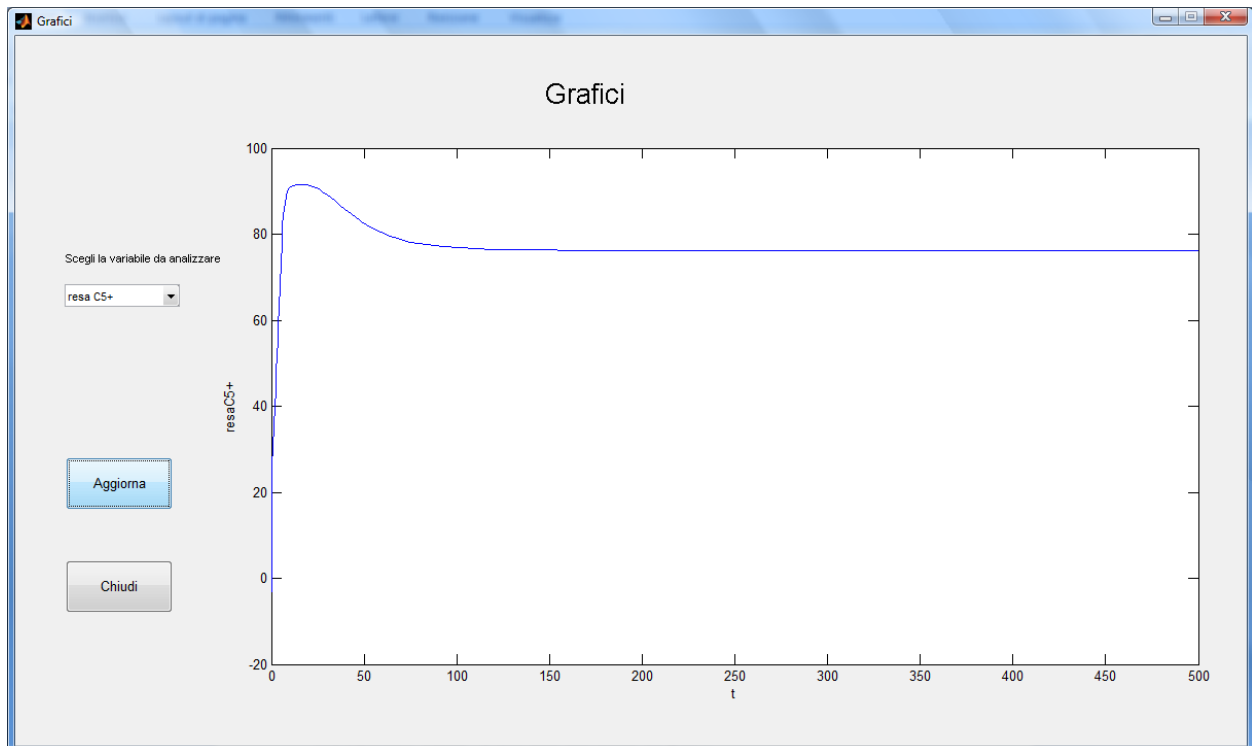


Dopo aver effettuato la scelta della variabile tramite i menu a tendina, cliccando sul pulsante ‘Aggiorna’ si apre il grafico. Si riporta di seguito, a titolo di esempio, l’andamento della temperatura del gas e della pressione in funzione del tempo e della lunghezza del reattore FT, la conversione totale di CO e H<sub>2</sub> e la resa di C<sub>5+</sub> (g/Nm<sup>3</sup><sub>(CO+H<sub>2</sub>)alimentati</sub>) in funzione del tempo.









Con il pulsante 'Chiudi ' si esce dalla mascherina dei grafici.

Con il pulsante 'Esci ' dal menu principale si esce dal programma. Tramite il pulsante 'Help' nel menu principale è possibile visualizzare la pagina di aiuto del simulatore.

## 5. TEST EFFETTUATI

### 5.1 VALIDAZIONE DEL MODELLO

Prima di integrare il modello del reattore FT con il gassificatore attraverso la funzione *interfaccia.m*, il modello del reattore FT è stato testato stand-alone.

Al fine di esaminare il modello cinetico adottato, sono state condotte numerose simulazioni tese a valutare la sensitività parametrica del modello. La sua capacità di predizione è stata valutata confrontando i risultati con dati sperimentali di letteratura.

Si riportano di seguito i risultati ottenuti utilizzando i parametri e le condizioni operative riportate in Tabella 5. Tali dati sono relativi alle prove sperimentali condotte su un reattore pilota FT tubolare a letto fisso riempito con catalizzatore Fe-Cu-K commerciale (Wang *et al.*, 2003b):

Tabella 5. Parametri utilizzati per i test.

Numero dei tubi	1
Dimensioni tubo, mm	$\phi$ 38 x 3 x 7000
Pressione ingresso, atm	25
Temperatura ingresso gas, K	523
Temperatura acqua raffreddante, K	523
grado di vuoto, $\varepsilon$	0.43
diametro catalizzatore, mm	3
densità catalizzatore, $\text{kg/m}^3$	1950
GHSV*, $\text{h}^{-1}$	500

\* GHSV: rapporto tra portata volumetrica di gas alimentato e il volume del catalizzatore nel reattore.

La composizione del syngas alimentato al reattore è riportata in Tabella 6 (Wang *et al.* 2003b). Tale composizione deriva dal miscelamento di syngas fresco con il riciclo di off-gas, (Rapporto di riciclo = 3) contenente CO e H<sub>2</sub> non convertiti, proveniente dal sistema di recupero dei prodotti C<sub>5+</sub>. Pertanto, risultano presenti anche le paraffine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Il rapporto H<sub>2</sub>/CO in ingresso al reattore risulta pari a 2.65.

Si riportano nelle Figg. 11 i risultati allo stazionario della simulazione in termini di conversione di CO e H<sub>2</sub>, temperature del gas e del solido, pressione lungo il reattore.

Tabella 6. Composizione del syngas alimentato al reattore (Wang *et al.*, 2003b).

Syngas alimentato	
Componente	% vol.
CO	18.5
H <sub>2</sub>	50.2
CO <sub>2</sub>	18.9
CH <sub>4</sub>	4.97
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.47
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.28
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.16
N <sub>2</sub>	6.41

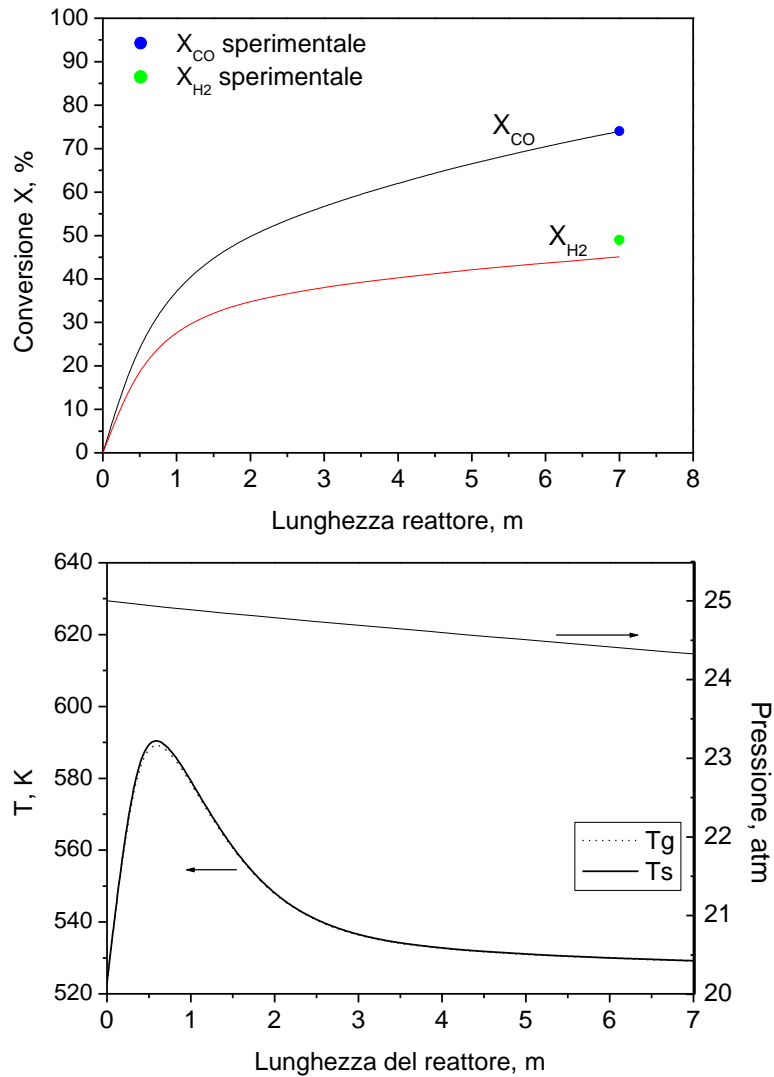


Figura 11. Andamento allo stazionario della conversione di CO e H<sub>2</sub>, della temperatura del gas e del solido e della pressione lungo il reattore.

La resa dei prodotti  $C_{5+}$  ottenuta dalla simulazione è risultata  $144 \text{ g}/(\text{Nm}^3(\text{CO}+\text{H}_2)_{\text{convertiti}})$ , corrispondente a  $76 \text{ g}/(\text{Nm}^3(\text{CO}+\text{H}_2)_{\text{alimentati}})$ , mentre il valore sperimentale è  $80\text{-}84 \text{ g}/(\text{Nm}^3(\text{CO}+\text{H}_2)_{\text{alimentati}})$  (Wang *et al.*, 2003b).

Pertanto, i risultati ottenuti, sia in termini di conversioni che di resa di  $C_{5+}$ , sono in buon accordo con i dati sperimentali utilizzati per la validazione del modello.

Inoltre, i risultati delle simulazioni mostrano che le differenze tra la temperatura della fase gas e la temperatura della fase solida (catalizzatore) sono molto piccole, generalmente al di sotto di  $1^\circ\text{C}$ . Tale risultato concorda con quanto riportato da Wang *et al.* (2001) che ottiene differenze inferiori a  $2^\circ\text{C}$  tra la temperatura di bulk e la temperatura della superficie esterna della particella di catalizzatore.

## 5.2 ANALISI PARAMETRICA

Una volta validato il modello, è stata condotta un'analisi parametrica al fine di valutare l'effetto di alcuni parametri operativi, quali diametro del tubo, temperatura del fluido raffreddante e la pressione del reattore, sulle conversioni, resa dei  $C_{5+}$  e profili di temperatura lungo il reattore. Nei test condotti si è mantenuta costante la velocità superficiale del gas all'ingresso del reattore FT ( $\text{GHSV} = 450 \text{ h}^{-1}$ , corrispondente ad una velocità superficiale del gas di  $0.5 \text{ m/s}$ ), ciò a consentito di operare, nelle varie prove, con tempi di permanenza nel reattore pressoché simili e con portata di ingresso di CO e  $\text{H}_2$  costanti.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 7 e nelle Figg. 12.a-c.

Tabella 7. Effetto di alcuni parametri di processo sulle conversioni, selettività e resa  $C_{5+}$ .

Parametro	$d_{\text{tubo}}$ (mm)				$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )				$P_{\text{in}}$ (atm)			
	30	38	45	55	503	513	523	533	15	20	25	30
$X_{\text{CO}}$	70.2	74.0	76.7	80.8	57.3	66.34	74.0	79.63	55.0	65.9	74.0	80.4
$X_{\text{H}_2}$	42.5	45.1	47.2	51.0	35.7	40.7	45.1	48.5	34.5	40.3	45.1	49.3
$S_{\text{CO}_2}$	0.20	0.21	0.214	0.22	0.19	0.20	0.21	0.213	0.20	0.20	0.21	0.211
$S_{\text{CH}_4}$	0.012	0.013	0.016	0.029	0.014	0.013	0.013	0.015	0.015	0.014	0.013	0.015
$S_{\text{C}_{5+}}$	0.74	0.62	0.48	0.23	0.77	0.70	0.62	0.53	0.78	0.72	0.62	0.48
$C_{5+} \text{ g}/\text{Nm}^3(\text{CO}+\text{H}_2)_{\text{convertiti}}$	171.1	142.5	111.3	53.0	173.8	161.1	142.5	122.8	177.6	165.4	142.5	111.2
$C_{5+} \text{ g}/\text{Nm}^3(\text{CO}+\text{H}_2)_{\text{alimentati}}$	85.5	76.3	61.3	31.3	72.1	76.6	76.3	69.9	71.1	78.1	76.3	64.1

### *Effetto diametro tubo*

L'effetto del diametro del tubo sul profilo termico nel reattore è mostrato in Fig.12a. Come si osserva, all'aumentare di  $d_{\text{tubo}}$ , la temperatura massima (hotspot) raggiunta e la temperatura in uscita dal reattore aumentano. Tale comportamento è dovuto al fatto che, a parità di velocità del gas ( $GHSV = 450 \text{ h}^{-1}$ ), all'aumentare del diametro del tubo aumenta la quantità di calore da rimuovere per unità di area di scambio, rendendo così più difficile il controllo della temperatura. L'effetto del diametro del tubo sulle conversioni e la resa di  $C_{5+}$  è mostrato in Tab. 7. Si può vedere che all'aumentare del diametro del tubo, le conversioni aumentano e ciò è strettamente legato all'aumento delle temperature medie nel reattore (Fig. 12a) che promuove le reazioni di conversione di CO e  $H_2$ . Tuttavia, la resa dei prodotti  $C_{5+}$  diminuisce, indicando che l'aumento di  $d_{\text{tubo}}$  ha un effetto sfavorevole sulla produzione di  $C_{5+}$  a vantaggio principalmente della produzione di  $CH_4$ .

### *Effetto temperatura di raffreddamento*

L'effetto della temperatura di raffreddamento (temperatura di ebollizione dell'acqua all'esterno del tubo) sul profilo termico nel reattore è mostrato in Fig. 12b. Si può osservare che aumentando  $T_{\text{cooling}}$ , la temperatura massima che si raggiunge nel reattore aumenta e così anche il profilo termico lungo il reattore. Questo andamento è facilmente spiegabile dato che all'aumentare di  $T_{\text{cooling}}$  le reazioni avvengono più velocemente e una grande quantità di calore viene generata. Di conseguenza, la rimozione del calore diventa più difficile paragonata con la generazione di calore, portando ad un aumento della temperatura di hotspot nel reattore. Pertanto, il controllo della temperatura di ebollizione dell'acqua e, conseguentemente, della pressione dell'acqua bollente, risulta un metodo efficiente per il controllo della temperatura nel reattore.

L'effetto dell'aumento di  $T_{\text{cooling}}$  sulle conversioni e la resa di  $C_{5+}$  è mostrato in Tab. 7. Si può vedere che le conversioni aumentano, a seguito delle temperature più alte nel reattore (Fig. 12b), ma la resa dei prodotti  $C_{5+}$  relativa ai  $Nm^3(CO + H_2)_{\text{convertiti}}$  diminuisce mentre la produzione dei  $C_{5+}$  presenta un massimo nel range di  $T_{\text{cooling}} = 513\text{-}523\text{K}$ .

*Effetto della pressione*

L'effetto della pressione del reattore sul profilo termico nel reattore è mostrato in Fig. 12c. Aumentare la pressione corrisponde ad aumentare le concentrazioni dei reagenti e conseguentemente le velocità di reazione. Questo porta ad aumentare la temperatura massima raggiunta vicino all'ingresso del reattore e le temperature lungo il reattore. Conseguentemente, aumentano le conversioni di CO e H<sub>2</sub>. Riguardo alla resa di C<sub>5+</sub>, l'aumento della pressione porta ad una riduzione della resa mentre la produzione di C<sub>5+</sub> presenta un massimo tra 20-25 atm (Tab. 7).

I risultati delle simulazioni, sopra riportati, sono in pieno accordo con quelli ottenuti da Wang *et al.* (2003b).

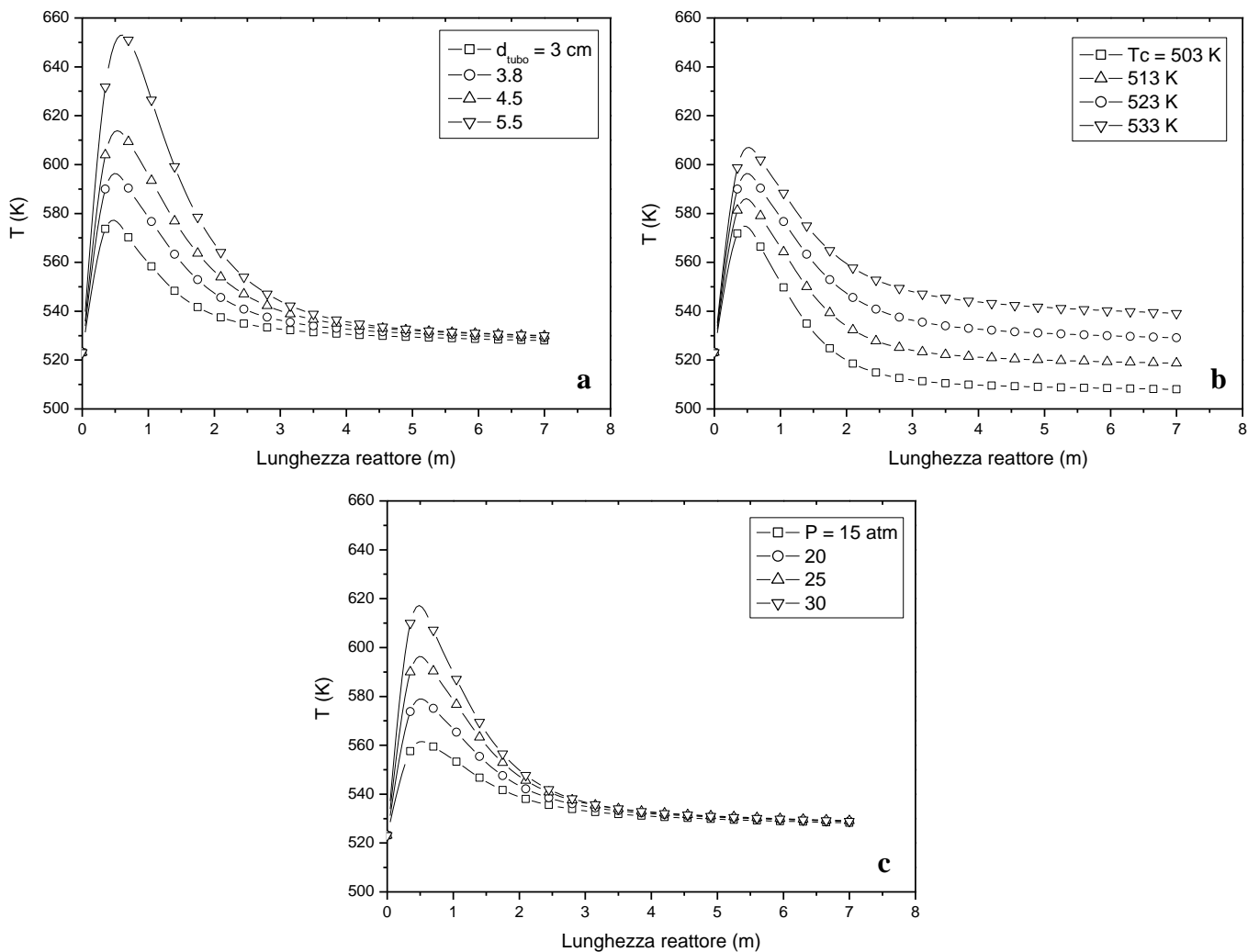


Fig. 12. Effetto dei parametri di processo sul profilo termico assiale nel reattore FT. Condizioni caso base:  $d_{tubo} = 38$  mm,  $T_c = T_{g,in} = 523$  K (250°C),  $P_{in} = 25$  atm, composizione del syngas alimentato in Tab. 6.

### 5.3 TEST GASSIFICATORE E REATTORE FT

Una volta validato il modello ed effettuata l'analisi parametrica, sono state eseguite prove di simulazione sul sistema integrato: gassificatore, interfaccia e reattore FT.

Si riportano in Tabella 8 le condizioni operative adottate nel modello del gassificatore a carbone relative al gassificatore Wellman-Galusha (WG) (Hobbs *et al.*, 1992). I parametri operativi riportati sono quelli utilizzati per la validazione del modello "gassificatore" precedentemente sviluppato e testato. Al fine di avere un syngas a basso tenore di azoto è stato utilizzato come agente gassificante ossigeno/vapore.

Tabella 8. Composizione del carbone e parametri operativi per il gassificatore.

Carbone: Rosebud sub-bituminoso		Parametri operativi	
<u>Analisi immediata</u> , %		Diametro reattore, m	1.98
Cenere	11.8	Altezza del letto, m	2
Umidità	21.3	Pressione del reattore, atm	1
Volatili	26.8	Densità apparente, kg/m <sup>3</sup>	1310
Carbonio fisso	40.1	Diametro particelle carbone, m	0.0229
<u>Analisi elementare</u> , %		Grado di vuoto, -	0.28
Carbonio	78.7	Temperatura carbone ingresso, °C	25
Idrogeno	4.9	Portata carbone, kg/s	0.179
Azoto	1.1	Portata ossigeno, kg/s	0.078
Zolfo	1.3	Portata vapore, kg/s	0.05
Ossigeno	14.0	Temperatura del gas ingresso, °C	370
		Temperatura parete, °C	37

I risultati ottenuti all'uscita del gassificatore, allo stazionario, sono stati i seguenti:

portata raw syngas (Nm<sup>3</sup>/s): 0.36 Nm<sup>3</sup>/s avente la seguente composizione (vol %):

N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Tar
0.69	9.37	19.46	32.97	26.87	0.57	0.33	9.66

Il rapporto H<sub>2</sub>/CO ottenuto è uguale a 1.2 e rientra pienamente nell'intervallo operativo dei catalizzatori a base di ferro.

Una volta rimossi tar e H<sub>2</sub>S, con efficienza del 100%, e H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, con efficienza del 90%, si ottiene il syngas da inviare al reattore FT che, in questo caso, presenta la seguente composizione (vol %):

N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
1.09	1.46	3.04	51.53	41.98	0.90

L'aggiornamento della composizione è stato fatto attraverso la funzione matlab *interfaccia.m*.

Utilizzando i parametri cinetici del modello validato, i parametri operativi riportati in Tabella 5 e la composizione del syngas prodotto nel gassificatore WG sono state condotte simulazioni con GHSV variabile da 350 a 600 h<sup>-1</sup> e temperatura cooling da 503 a 523 K. In Fig. 13 si riporta l'andamento della temperatura lungo il reattore nel caso in cui  $T_{g_{in}} = T_{cooling} = 503$  K (230°C) e  $T_{g_{in}} = T_{cooling} = 523$  K (250°C) ed una velocità superficiale di ingresso del gas pari a GHSV = 450 h<sup>-1</sup>. Come si osserva, date le concentrazioni elevate di CO e H<sub>2</sub> in ingresso al reattore si ottiene un picco di temperatura di circa 980 K (707 °C) quando  $T_{g_{in}} = T_{cooling} = 523$  K date l'elevate velocità di reazione. Tali temperature sono inaccettabili nel processo Fischer-Tropsch ( $T_{max} = 350-370^{\circ}C$ ); pertanto è necessario, per contenere l'innalzamento della temperatura nel reattore, operare con temperature  $T_{g_{in}}$  e  $T_{cooling}$  più basse. Adottando  $T_{g_{in}} = T_{cooling} = 503$  K il picco di temperatura subisce una forte riduzione e raggiunge 640 K (370°C).

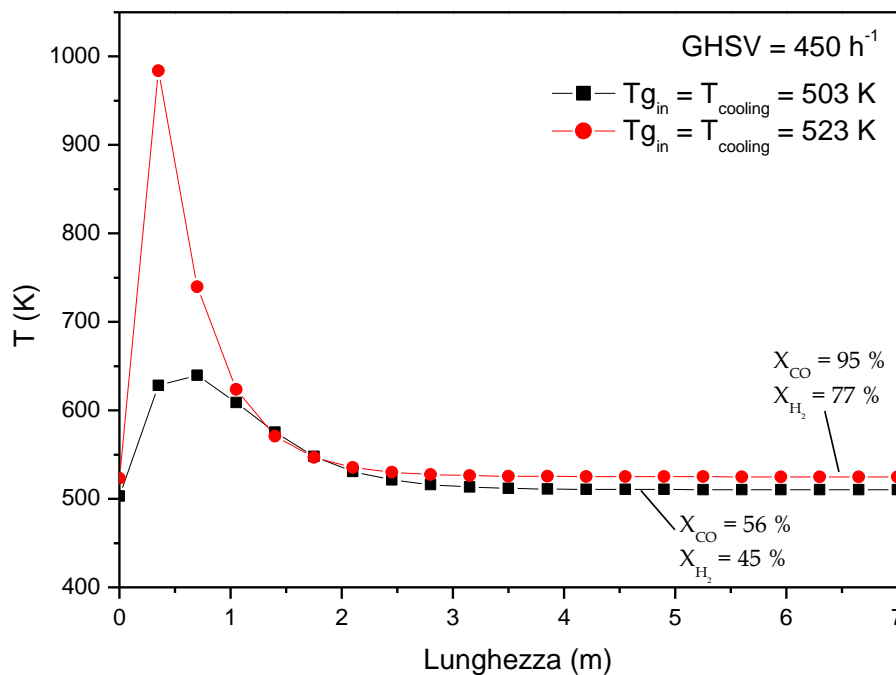


Fig.13. Effetto delle temperature di ingresso del gas e della temperatura di cooling sul profilo termico nel reattore e sulle conversioni finali di CO e H<sub>2</sub>.

A fronte dei risultati sopra riportati, sono state condotte simulazioni con  $T_{g_{in}} = T_{cooling} = 503$  K variando GHSV al fine di valutarne l'effetto sul profilo termico, sulle conversioni, le rese di C<sub>5+</sub> e la selettività di C<sub>5+</sub> espressa come  $gC(C_{5+})/gC(CO)_{convertito}$ . I risultati sono riportati nelle Figg.14 a-c.



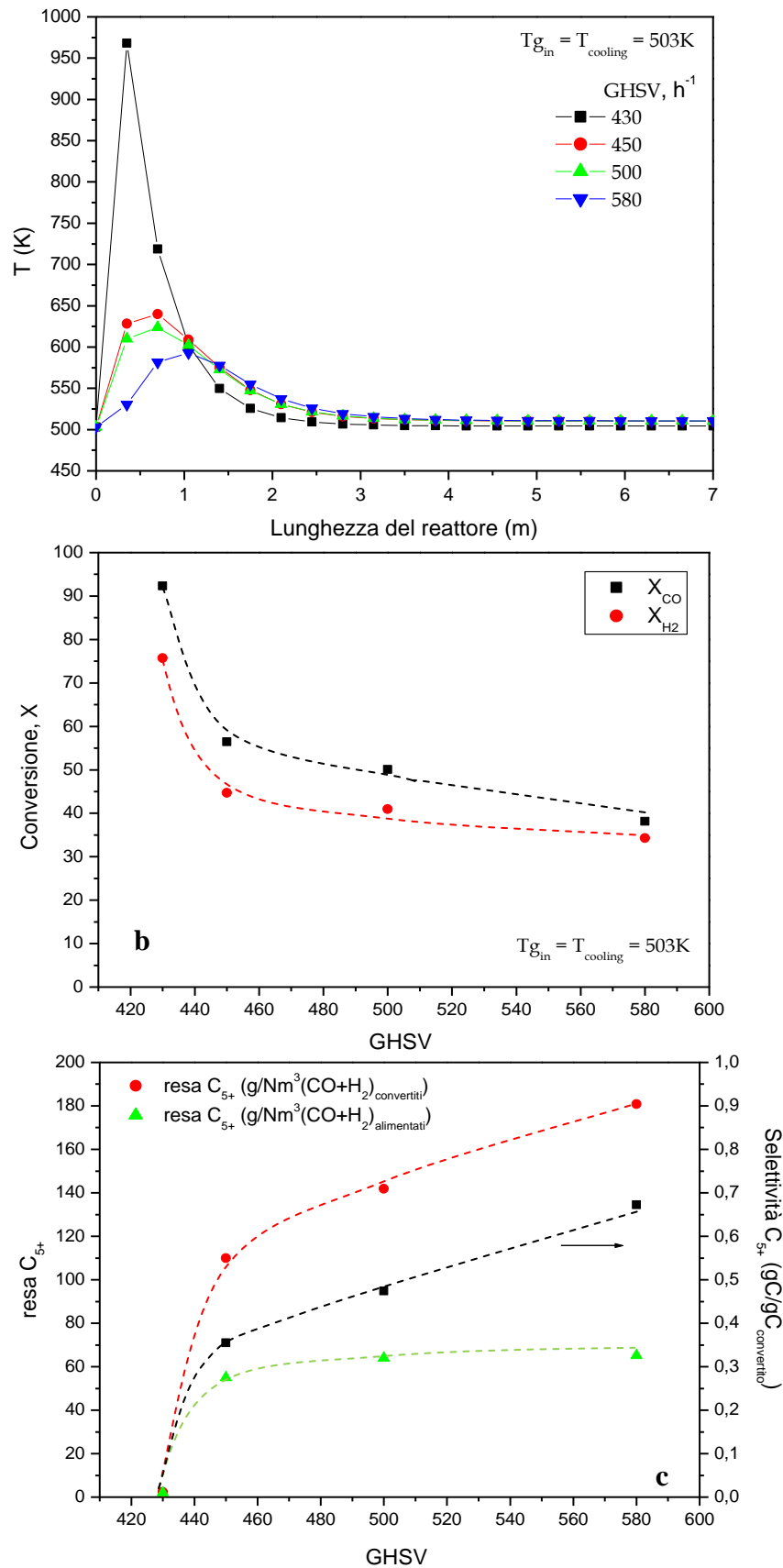


Figura 14. Effetto della velocità superficiale di ingresso del gas a) sul profilo termico, b) sulle conversioni e c) sulle rese e selettività S<sub>C5+</sub>.

I risultati mostrano che, aumentando GHSV da 430 a 580 h<sup>-1</sup>, le temperature di hotspot diminuiscono e si spostano verso l'interno del reattore a seguito del maggior flusso di gas che attraversa il tubo, mentre le temperature del resto del reattore non risentono in modo apprezzabile delle variazioni di GHSV. Le conversioni diminuiscono all'aumentare di GHSV in quanto diminuiscono le temperature e il tempo di permanenza dei gas reagenti nel reattore. Tuttavia, le temperature più basse e le conversioni più contenute (concentrazioni dei reagenti più alte nel reattore), ottenute con GHSV sufficientemente elevati, contribuiscono ad aumentare la resa e la selettività di C<sub>5+</sub>. Tale risultato suggerisce l'opportunità di lavorare a conversioni non troppo elevate e, di conseguenza, di adottare a valle del reattore un riciclo dei gas non convertiti una volta recuperati e allontanati i prodotti C<sup>5+</sup>, come avviene nella pratica industriale.

Inoltre si osserva un aumento significativo della produttività specifica di C<sub>5+</sub> fino a GHSV = 500h<sup>-1</sup>, dopo di che tale aumento risulta trascurabile. Ciò suggerisce l'opportunità di lavorare con GHSV non troppo elevati ma sufficienti a controllare il profilo della temperatura nel reattore e a garantire buona produttività dei prodotti C<sub>5+</sub>.

## 6. CONCLUSIONI

Un modello matematico monodimensionale teso a simulare il comportamento dinamico di un reattore Fischer-Tropsch a letto fisso alimentato con syngas prodotto dalla gassificazione di carbone è stato sviluppato e implementato su MATLAB<sup>®</sup> utilizzando SIMULINK<sup>®</sup> come piattaforma di simulazione.

Il modello si basa su un sistema di equazioni differenziali risolte mediante il risolutore a passo variabile ode15s, particolarmente adatto per problemi *stiff*. I processi chimici che sono stati modellati hanno incluso: le reazioni FT per la produzione di n-paraffine e  $\alpha$ -olefine con atomi di carbonio fino a  $n = 19$  e la reazione water-gas shift a velocità finita. I parametri cinetici e chimico-fisici utilizzati nel modello sono stati presi da letteratura scientifica. Per le reazioni FT è stato adottato il modello cinetico proposto da Wang *et al.* (2001).

Ai fini della simulazione, il reattore è stato discretizzato in celle in serie a volume costante di altezza pari a  $\Delta z$  (parametro modificabile dall'utente per ciascuna cella), ciascuna cella è considerata come un CSTR e pertanto risulta caratterizzata dalla pressione, velocità, concentrazioni e temperature in uscita. Nella piattaforma SIMULINK<sup>®</sup> ogni cella rappresenta un sottosistema in cui viene risolto il sistema di equazioni costitutive del modello: bilanci della quantità di moto, bilanci materiali per ciascun componente in fase gas e le equazioni di bilancio termico in fase gas e in fase solida.

Il modello sviluppato è, pertanto, in grado di calcolare i profili di pressione, della velocità del gas, della temperatura della fase solida e gassosa, i profili di concentrazione delle specie presenti in fase gas, nonché i profili delle conversioni di CO e H<sub>2</sub> e le rese dei prodotti nel tempo lungo il reattore.

E' stata inoltre sviluppata un'interfaccia grafica per un facile inserimento da parte dell'utente dei parametri operativi (portata e composizione del gas alimentato, dati geometrici del reattore, pressione del gas in ingresso, grado di vuoto, etc. ) con cui si vuol testare il modello nonché la visualizzazione della variabile desiderata lungo il letto in funzione del tempo.

Il modello del reattore FT è stato integrato in un'unica task con il modello di gassificatore a carbone, precedentemente sviluppato ed implementato su Matlab.

Data la struttura modulare del codice sviluppato risulta agevole aumentare il numero delle celle sia del gassificatore che del reattore FT al fine di incrementare l'accuratezza dei profili delle variabili lungo i reattori anche se a spese di un maggiore tempo computazionale.

Le predizioni del modello sono risultate in buon accordo con dati sperimentali di letteratura mostrando l'effettiva capacità predittiva del modello del reattore Fischer-Tropsch sviluppato. Un'analisi di sensitività parametrica è stata condotta per verificare le assunzioni adottate nella stesura del modello e per investigare l'effetto dei principali parametri operativi sul comportamento del reattore FT a letto fisso multi-tubolare.

## 7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Basini, L.; Piovesan, L., 1998. Reduction on synthesis gas costs by decrease of steam/carbon and oxygen/carbon ratios in the feedstock. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 258–266.

Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Particle Technology and Separation Processes. Volume 2, Fifth Edition, J. F. Richardson and J. H. Harker. 2002.

Cybulski, A.; Edvinsson, R.; Irandoust, S.; Andersson, B., 1993. Liquid-phase methanol synthesis: modelling of a monolithic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 48, 3463–3478.

Dry, M. E. 2002. *Catalysis Today* 71, 227.

Hobbs, M.J., Radulovic, P.T., Smoot, L.D., 1992. Modeling fixed-bed coal gasifiers. *AIChE Journal*, 38 (5), 681-702.

Jager, B.; Dry, M.E.; Shingles, T.; Steynberg, A.P., 1990. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Lett.* 7, 293-302.

Jager, B., 1997. Developments in Fischer-Tropsch technology, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 107, 219-224.

Jess, A., Popp, R., Hedden, K. 1999. *Appl. Cat. A. Gen.* 186, 321.

Jess, A., Kern, C. 2009. Modeling of multi-tubular reactors for Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 32, 1164-1175.

Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, K. 1991. Thermo-chemical Properties of inorganic Substances. 2<sup>nd</sup> Ed. Springer-Verlag. Berlin.

Fischer, F.; Tropsch, H., German Patent 484337, 1925.

Fischer, F.; Tropsch, H., 1926. *Brennstoff-Chem.* 7, 97.

Green, D. and Perry, R.H. Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, New York, 8th edn. 2007.

Güttel, R., Kunz, U., Turek, T. 2008. *Chem. Eng. Tech.* 31, 746.

Güttel, R., Turek, T. 2009. *Chem. Eng. Sci.* 64, 955.

Løvik, I., 2001. *Ph. D. Thesis*. Norwegian University of Science and Technology Trondheim.

Moutsoglou, A., Sunkara, P.P. 2011. Fischer-Tropsch Synthesis in a Fixed Bed Reactor. *Energy & Fuels* 25, 2242–2257.

Radulovic, P.T., Ghani, M.U., Smoot, L.D., 1995. An improved model for fixed bed coal combustion and gasification. *Fuel*, 74 (4), 582-592.

Sie, S.T., 1998. Process development and scale up: IV Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process, *Rev. Chem. Eng.* 14, 109–157.

Teng Bo-Tao, Chang Jie, Zhang Cheng-Hua, Cao Dong-Bo, Yang Jun, Liu Ying, Guo Xiao, Hui, Xiang Hong-Wei, Li Yong-Wang. 2006. A comprehensive kinetics model of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe–Mn catalyst. *Applied Catalysis A: General* 301, 39–50.

Wang, Y. N., Xu, Y. Y., Xiang, H. W., Li, Y. W., Zhang, B. J. 2001. Modeling of catalyst pellets for Fischer-Tropsch synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40, 4324–4335.

Wang Y.N., Ma W.P., Lu Y.J., Yang J., Xu Y.Y., Xiang H.W., Li Y.W., Zhao Y.L., Zhang B.J. 2003a. Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe–Cu–K catalyst. *Fuel* 82, 195-213.

Wang Y.N., Xu Y.Y., Li Y.W., Zhao Y.L., Zhang B.J. 2003b. Heterogeneous modeling for fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis: reactor model and its applications. *Chemical Engineering Science* 58, 867-875.