

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA

" TOR VERGATA "



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA DELL'ENERGIA-AMBIENTE**

ANALISI TEORICA, PROGETTAZIONE E
SPERIMENTAZIONE DI SISTEMI PER LA
PRODUZIONE DI IDROGENO DA
IDROCARBURI

Responsabile del corso:

Prof. Ing. Fabio Gori

Relatore:

Prof. Ing. Stefano Cordiner

Dottorando: **Giulio de Simone**

XXI Ciclo 2005-2008

Alla mia famiglia

Indice

Introduzione.....	6
Capitolo 1 – aspetti teorici	10
1.1 Tecnologie di produzione dell'idrogeno	10
1.1.1 Steam reforming	13
1.1.2 Partial oxidation reforming.....	14
1.1.3 Auto thermal reforming.....	15
1.2 Il reforming dei combustibili fossili	17
1.2.1 Analisi termodinamica	17
1.2.2 L'influenza della cinetica chimica	26
1.2.3 Formazione del particolato.....	34
1.2.4 Aspetti critici	39
Capitolo 2 – Strumenti di progettazione	42
2.1 Il modello fluidodinamico.....	42
2.1.1 Le equazioni di base	42
2.1.2 Risoluzione numerica	46
2.2 Modellazione della turbolenza	49
2.2.1 Fisica e modellazione del fenomeno	49
2.2.2 I modelli di turbolenza	54

2.2.3 Formule empiriche per la determinazione dei valori di k ed ε sul contorno.....	58
2.3 Modellazione dello spray	59
2.3.1 Il modello di simulazione dello spray.....	59
2.3.2 Il modello di evaporazione multicomponente.....	63
2.4 Modellazione delle reazioni chimiche eterogenee.....	67
2.5 Modellazione termica equivalente	70
2.6 Modello di previsione dell'autoaccensione	75
2.7 Descrizione e modellazione della combustione turbolenta	79
Capitolo 3 – Validazione dei modelli di calcolo	93
3.1 Validazione del modello di simulazione dello spray.....	93
3.2 Validazione del modello di calcolo globale	99
3.2.1 Il reformer “Direct”	99
3.2.2 Dominio di calcolo e condizioni al contorno.....	102
3.2.3 Parametri operativi	107
3.3.3 Analisi dei risultati.....	108
Capitolo 4 – Progettazione e sperimentazione di un reformer per combustibili liquidi	123

4.1 Premessa	123
4.2 Obiettivi.....	124
4.3 La camera di miscelamento	125
4.4 La sperimentazione della camera di miscelamento	135
4.5 Progettazione del reattore	148
4.6 Sperimentazione del reattore	160
 Capitolo 5 – Progettazione e sperimentazione di un	
reformer per combustibili gassosi	188
5.1 Premessa	188
5.2 Validazione del modello cinetico	189
5.3 Descrizione fenomenologica del catalizzatore	197
5.4 Il reattore Syngas UTV	202
5.5 Sperimentazione del reattore Syngas UTV	207
Conclusioni.....	215
Bibliografia.....	219
Appendice	225

Introduzione

L'idrogeno è considerato una soluzione di elevata potenzialità per applicazioni in ambito energetico. L'elevata efficienza di produzione, a partire da fonti energetiche tradizionali o rinnovabili, e di sfruttamento, determinano la fattibilità economica del sistema nel suo complesso.

I sistemi a celle a combustibile rappresentano la tecnologia più interessante in assoluto per la produzione di energia elettrica, a causa dell'elevata efficienza di conversione.

Con particolare riferimento all'autotrazione, tale energia può essere sia utilizzata per alimentare un motore elettrico, che andrebbe a sostituire il tradizionale motore a combustione interna, sia per i dispositivi ausiliari.

I vantaggi fondamentali rispetto alle tecnologie attuali sono l'alto rendimento e il basso impatto ambientale; da ciò il sempre maggiore interesse verso l'idrogeno, ormai considerato uno fra i vettori energetici più promettenti in prospettiva futura.

L'impiego dell'idrogeno nei sistemi di conversione a celle a combustibile non è però l'unica applicazione di interesse ingegneristico ed, in particolar modo, automobilistico.

Ad esempio l'idrogeno eventualmente disponibile a bordo di un veicolo può essere utilizzato per incrementare l'efficienza dei sistemi di post trattamento dei gas esausti: sono note infatti le

proprietà riducenti dell'idrogeno e recenti studi né dimostrerebbero l'impiego per la riduzione catalitica degli NOx.

Ulteriori applicazioni potrebbero essere rappresentate dall'impiego dell'idrogeno come additivo al combustibile principale per migliorare il processo di combustione nei motori ad accensione comandata a carica magra ed ultra-magra: l'idrogeno è infatti in grado di estendere i limiti di infiammabilità della miscela ed incrementare la velocità di propagazione e la stabilità del fronte di fiamma, a vantaggio di prestazioni e consumi [22-23].

L'idrogeno è uno degli elementi presenti in maggior quantità sul nostro pianeta, basti pensare all'acqua (H_2O), ma non è presente, se non in modestissime quantità nell'atmosfera, allo stato puro (H_2). Per questo motivo se ne rende necessaria la produzione a partire dai suoi composti, e per questo motivo diverse tecnologie sono state sviluppate nel corso degli anni.

Rimangono tuttavia ancora non risolti notevoli problemi tecnologici per l'impiego dell'idrogeno a bordo di autoveicoli, principalmente legati alla bassa densità energetica (ad unità di volume occupato) alla difficoltà di sviluppare una rete di distribuzione ed alla pericolosità connessa al trasporto di considerevoli quantità di combustibile.

Una soluzione è rappresentata dalla produzione dell'idrogeno direttamente a bordo dell'autoveicolo, in questo caso si parla di produzione "on board".

Il vantaggio evidente è la risoluzione di ogni problematica legata al trasporto ed alla distribuzione, nonché alla sicurezza di esercizio anche in caso di incidente.

La tecnologia di produzione più idonea per lo sviluppo di sistemi compatti per produzione di idrogeno on board è quella relativa al reforming, e proprio questa costituisce l'oggetto del presente studio, che si concentrerà sullo sviluppo di sistemi di conversione compatti per potenze dell'ordine dei 3-15 kW termici, equivalenti a circa 1-5 kW elettrici.

Lo studio condotto ha approfondito l'analisi termodinamica e chimica, la progettazione e la sperimentazione di due diversi sistemi di riformulazione, uno per combustibili gassosi, l'altro per combustibili liquidi.

A supporto delle attività di progettazione sono stati sviluppati dei modelli di calcolo per la simulazione dei fenomeni fisici caratterizzanti il processo di reforming; i modelli sono stati validati utilizzando dati sperimentali in parte disponibili in letteratura scientifica ed in parte relativi ad un sistema sviluppato nell'ambito di un progetto finanziato dall'Unione Europea denominato "Direct", cui hanno partecipato enti di ricerca pubblici e privati ed aziende. Il reattore è stato realizzato presso l'Università di Fraunhofer (Germania), ed i dati sperimentali sono stati

gentilmente forniti dalla ALPPS – Advanced Low Pollution Power Systems.

Il lavoro svolto ha portato alla progettazione di due reattori, uno per combustibili gassosi, l'altro per combustibili fossili che sono stati testati presso i laboratori a disposizione dell'Università degli Studi di Roma "Tor Vergata".

Capitolo 1 – aspetti teorici

1.1 Tecnologie di produzione dell'idrogeno

La produzione dell'idrogeno può avvenire con l'uso di molteplici tecnologie, di cui si darà una sintetica descrizione nel seguito.

L'elettrolisi dell'acqua

E' un processo elettrochimico che permette di ricavare dall'acqua idrogeno gassoso, tramite l'uso di una corrente elettrica. La tecnica non è inquinante, dato che l'unico prodotto di scarto del processo è l'ossigeno.

L'elettrolisi incontra notevoli ostacoli per la quantità limitata di idrogeno prodotta e per i costi, ancora troppo elevati, dovuti all'impiego di energia elettrica. Attualmente, solo il 4% della produzione mondiale di idrogeno avviene per elettrolisi dell'acqua e solo per soddisfare richieste limitate di idrogeno estremamente puro.

La riformulazione (reforming) di idrocarburi

Idrocarburo è qualunque molecola che abbia formula chimica C_nH_m ; tutti i combustibili derivati dal petrolio e il gas naturale sono idrocarburi.

Il reforming di idrocarburi, è un processo che scinde i legami carbonio-idrogeno della molecola, così da ottenere composti di carbonio (fondamentalmente CO e CO_2), idrogeno (H_2) e composti di idrogeno (fondamentalmente H_2O); il prodotto del reforming è quindi un gas di sintesi ad alto tenore di H_2 .

Attualmente, circa il 78% della produzione mondiale di idrogeno avviene avvalendosi di questa tecnologia.

La gassificazione del carbone

In generale, il processo di gassificazione consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, di una sostanza solida, liquida o gassosa che ha l'obiettivo finale di produrre un combustibile gassoso, formato principalmente da idrogeno, ossido di carbonio e da idrocarburi leggeri come il metano.

La produzione di idrogeno mediante gassificazione del carbone è una tecnologia che trova numerose applicazioni commerciali, ma i gassificatori producono delle sostanze inquinanti (principalmente

ceneri, ossidi di zolfo e ossidi di azoto) che devono essere eliminate prima che entrino a far parte del gas prodotto.

Attualmente, circa il 18% della produzione mondiale di idrogeno avviene secondo questa tecnologia.

Pirolisi di biomasse

Come la gassificazione, anche la pirolisi, o distillazione secca, è un processo che per mezzo della decomposizione termica, spezza le molecole complesse delle sostanze organiche in elementi semplici, separati. Essa consiste nel riscaldare la sostanza a 900-1000 °C, in assenza di aria, in opportuni impianti, con ottenimento di sostanze volatili e di un residuo solido.

L'applicazione di calore alle biomasse (legno, grassi e rifiuti agricoli) produce numerosi differenti gas, tra cui l'idrogeno. La composizione dei gas dipende dal tipo di materiale, dalla presenza di ossigeno, dalla temperatura della reazione e da altri parametri.

Fra le tecnologie elencate, quella più idonea per lo sviluppo di sistemi compatti per produzione di idrogeno on board è evidentemente il reforming.

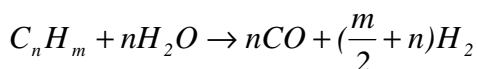
All'interno di questa tecnologia si riconoscono tre grandi famiglie, che verranno discusse con maggiore dettaglio nei seguenti paragrafi:

- Steam reforming (SR) – Reforming con vapor d’acqua.
- Partial oxidation reforming (Pox) – Reforming per ossidazione parziale.
- Auto Thermal Reforming (ATR) – Reforming autotermico.

1.1.1 Steam reforming

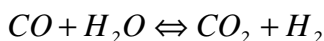
La tecnologia Steam reforming (SR) prevede di far reagire, in presenza di un catalizzatore, che può essere rodio o platino, una miscela di aria e vapor d’acqua, ad alta temperatura (generalmente intorno agli 800 °C).

In linea teorica la reazione può essere così schematizzata:



La reazione è endotermica, i rapporti vapore/combustibile vengono in genere espressi con il parametro S/C ovvero $\frac{moli H_2 O}{moli C}$.

La quantità di idrogeno prodotta può essere incrementata, fornendo alla miscela un ulteriore quantitativo di acqua, sfruttando così la reazione di gas shift:

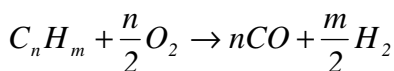


La reazione di gas shift avviene generalmente per temperature inferiori ai 750 °C; la reazione è esotermica se l'acqua viene aggiunta in fase vapore o circa neutra se l'acqua viene aggiunta in fase liquida.

1.1.2 – Partial oxidation reforming

Il processo di ossidazione parziale (Pox) consiste nel far reagire, in presenza di un catalizzatore, che può essere rodio o platino, una miscela di aria e combustibile, con un rapporto aria/combustibile notevolmente al di sotto di quello stechiometrico.

In linea teorica la reazione può essere così schematizzata:



La reazione è esotermica, il suo potere calorifico dipende dal tipo di combustibile utilizzato, e dalla temperatura finale della miscela, il

salto entalpico è comunque dell'ordine di grandezza di 8-10 MJ/kg_{fuel}.

I rapporti aria/combustibile vengono in genere espressi con il parametro O/C ovvero $\frac{moliO}{moliC}$.

Le temperature all'uscita del catalizzatore sono dell'ordine dei 1000-1100 °C, la quantità di idrogeno rapportato alla quantità di combustibile utilizzato è inferiore (anche meno della metà) a quanto ottenibile con la tecnologia SR.

Tale tecnologia ha comunque il grande vantaggio di non consumare acqua, pertanto risulta più attraente per un componente dall'utilizzazione on board.

1.1.3 Auto thermal reforming

Il processo di Auto thermal reforming (ATR) è una combinazione delle tecnologie SR e POx che consiste nel far reagire, in presenza di un catalizzatori analoghi a quelli visti in precedenza, una miscela di aria, vapor d'acqua e combustibile, con un rapporto aria/combustibile notevolmente al di sotto di quello stechiometrico.

Le quantità di aria e vapor d'acqua vengono calcolate, a seconda del tipo di combustibile, in modo da avere un $\Delta H_R \approx 0$.

Ciò che si osserva sperimentalmente è che, anche se la temperatura di uscita della fase gassosa rimane la stessa di quella in entrata, all'interno del catalizzatore possono registrarsi picchi di temperatura fino a 300 °C.

Molto spesso le quantità di aria e vapor d'acqua vengono calcolate in maniera diversa da quanto appena detto per avere un $\Delta H_R < 0$, così che la reazione possa essere auto sostenuta.

Anche se la tecnologia ATR sembra essere il compromesso ottimale fra POx e SR, nell'applicazione a sistemi on board presenta comunque lo svantaggio di consumare acqua, quindi l'intero sistema di produzione dell'idrogeno diviene più complesso, in quanto si necessita a bordo di un condensatore o di un serbatoio ausiliare di acqua.

1.2 Il reforming dei combustibili fossili

Come detto il reforming dei combustibili fossili in sistemi on board, attrae notevole interesse per le svariate tipologie di impiego, e per la possibilità di utilizzare la logistica consolidata per la distribuzione (tanto è valido in particolar modo per i combustibili liquidi).

Di seguito verrà condotta un'analisi tecnica di introduzione ai vari aspetti che caratterizzano il fenomeno fisico.

1.2.1 Analisi termodinamica

L'analisi termodinamica può essere sviluppata ipotizzando la presenza di un'unica fase gassosa, in cui le specie sono miscelate in maniera perfettamente omogenea, trascurando i processi di evaporazione e miscelazione dei reagenti.

Detta ipotesi fondamentale, il cui rispetto ai fini pratici è lasciato alla bontà del sistema di evaporazione e miscelazione, consente di calcolare i prodotti di equilibrio in funzione della composizione iniziale, della pressione e della temperatura.

L'analisi termodinamica, per sistemi chiusi che scambiano calore con l'ambiente circostante può essere condotta attraverso il principio di minimizzazione dell'energia libera di Gibbs.

Per ogni reazione chimica la condizione di equilibrio termodinamico è una condizione di equilibrio dinamico, ovvero, in un determinato intervallo di tempo, la quantità di reagenti trasformata in prodotti deve essere uguale alla quantità di prodotti trasformata in reagenti.

Questa condizione viene scritta analiticamente imponendo che l'energia libera dei prodotti sia pari a quella dei reagenti, e quindi la variazione di energia libera passando dai reagenti ai prodotti è nulla:

$$\Delta G = 0$$

Essendo per definizione:

$$G = H - TS$$

Si ottiene:

$$\Delta H - T\Delta S = 0$$

Può quindi analizzarsi l'effetto della temperatura sulla composizione di equilibrio:

1° caso – reazione esotermica $\Delta H < 0$

- $\Delta S > 0$ la reazione avviene spontaneamente e l'equilibrio è tanto più spostato verso i prodotti quanto più è alta la temperatura, è il caso della reazione di ossidazione parziale (cfr. 1.1.2).
- $\Delta S < 0$ la reazione avviene solo se $T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta G|}$ e l'equilibrio è tanto più spostato verso i prodotti quanto più è bassa la temperatura, è il caso della reazione di gas-shift (cfr. 1.1.1).

2° caso – reazione endotermica $\Delta H > 0$

- $\Delta S > 0$ la reazione avviene solo se $T > \frac{|\Delta H|}{|\Delta G|}$ e l'equilibrio è tanto più spostato verso i prodotti quanto più è alta la temperatura, è il caso della reazione di steam reforming (cfr. 1.1.1).
- $\Delta S < 0$ la reazione non può avvenire in maniera spontanea.

Nell'ipotesi in cui il combustibile è formato da soli idrocarburi C_nH_m , il rapporto $\frac{m}{n}$ determina il tipo di combustibile analizzato (benzina, gasolio, kerosene, ecc.).

Nota che sia la composizione dei reagenti (funzione dei rapporti m/n , o/c , s/c) è possibile analizzare quantitativamente la composizione dei prodotti in funzione della pressione e della temperatura.

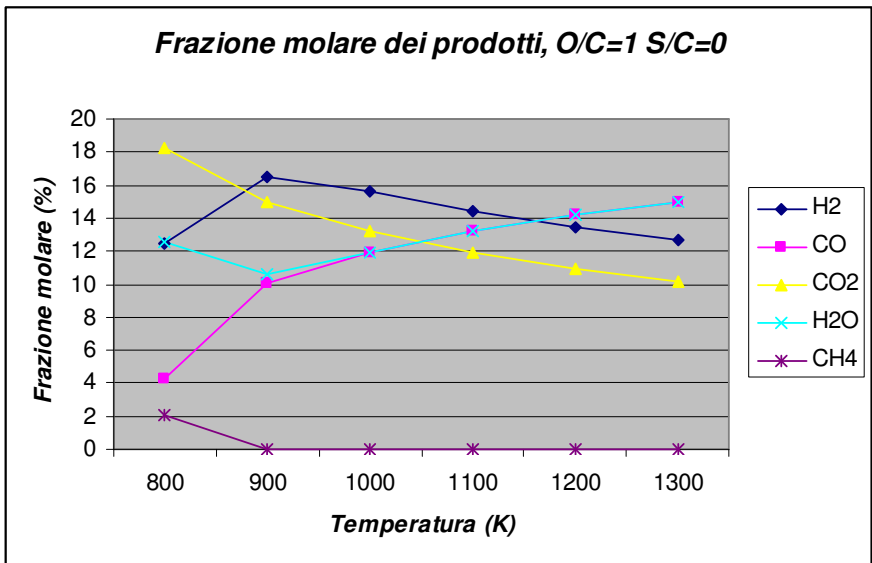


Figura 1.1 – Andamento della composizione dei prodotti in funzione della temperatura a pressione atmosferica e rapporto $m/n=2.2$ (gasolio).

Ciò che si osserva è che, partendo da 800 K, aumentando la temperatura, la quantità di metano diminuisce grazie alla reazione di steam reforming con l'acqua, confermando quanto

precedentemente detto al riguardo di reazione endotermiche con $\Delta S > 0$.

La quantità di acqua nella miscela raggiunge un minimo per il valore di 920 K, valore oltre il quale la percentuale di metano in equilibrio con il sistema è trascurabile.

Da 920 K in poi si osserva un decremento delle frazioni molari di idrogeno ed anidride carbonica e un aumento di quelle del vapor d'acqua e monossido di carbonio.

Ciò è legato alla reazione di gas shift, che essendo una reazione esotermica con $\Delta S < 0$, all'aumentare della temperatura sposta le concentrazioni di equilibrio verso i reagenti, CO ed H₂O.

Per quantificare l'efficienza di conversione del combustibile risulta utile adimensionalizzare le moli dei prodotti alle moli di combustibile iniziale:

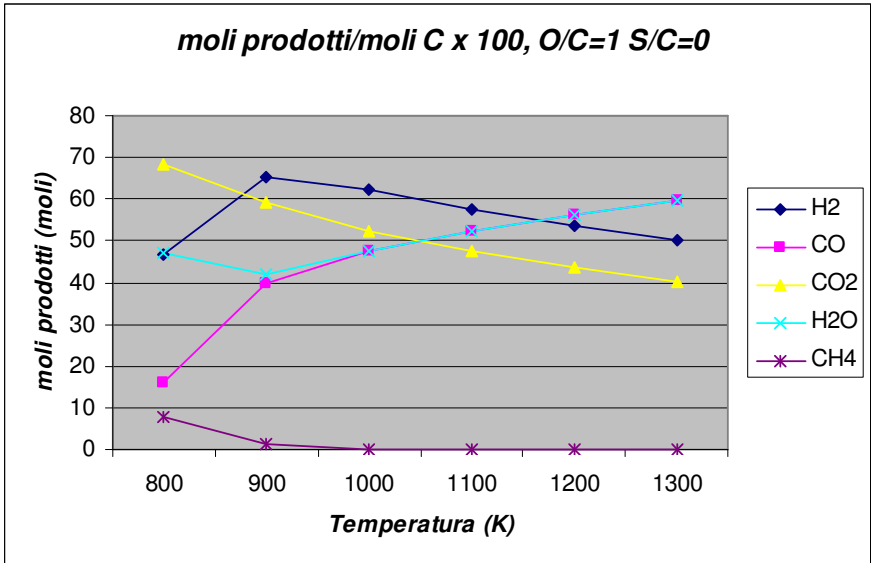


Figura 1.2 – moli di prodotto ottenute a partire da cento moli di carbonio a pressione atmosferica e rapporto $m/n=2.2$ (gasolio).

Il grafico in figura 1.2 rispetta l'andamento visto in precedenza (figura 1.1) per la composizione dei prodotti.

L'introduzione di un certo quantitativo di acqua può aumentare la quantità di idrogeno prodotta, come osservabile dai grafici in figura 1.3 ed 1.4, in quanto sposta l'equilibrio rispetto alla reazione di steam reforming.

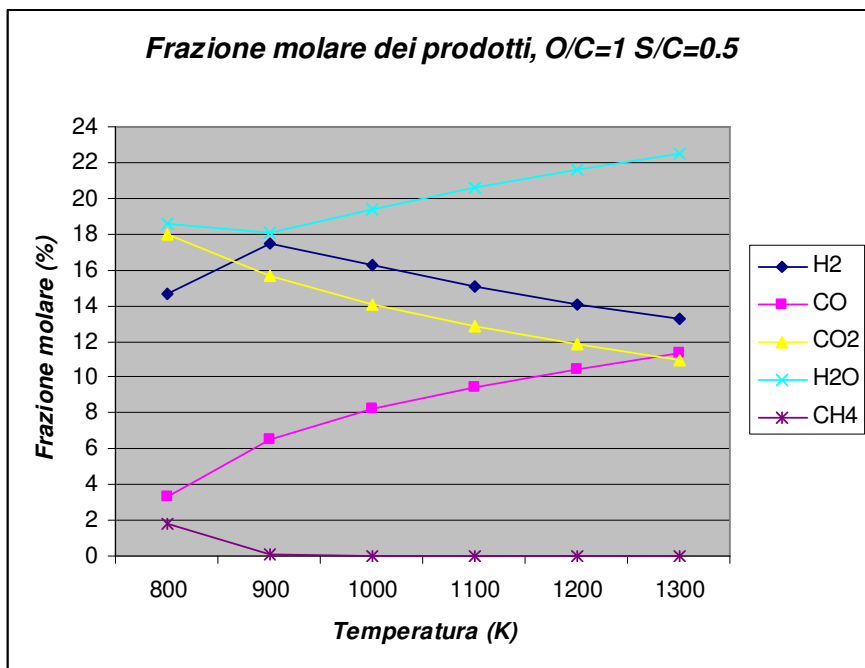


Figura 1.3 – Andamento della composizione dei prodotti in funzione della temperatura a pressione atmosferica e rapporto $m/n=2.2$ (gasolio).

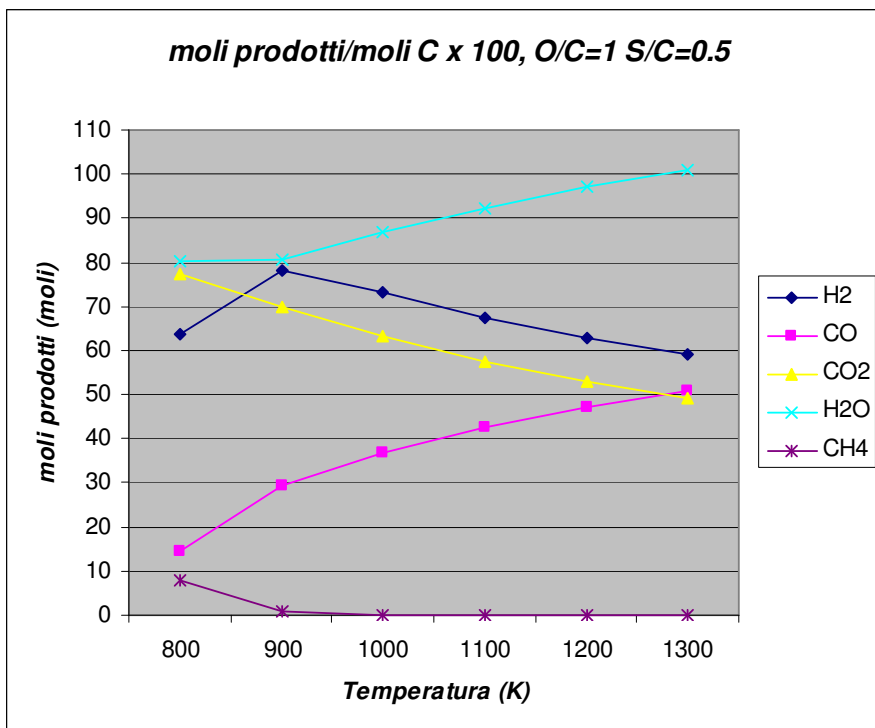


Figura 1.4 – moli di prodotto ottenute a partire da cento moli di carbonio a pressione atmosferica e rapporto $m/n=2.2$ (gasolio).

La maggiore quantità di acqua va a spostare verso i prodotti l'equilibrio della reazione di steam reforming del metano, con conseguente riduzione della temperatura per la quale si osservano concentrazioni di metano trascurabili, che ora è pari a 895 K. Stesso discorso vale per l'equazione di gas shift, con conseguente aumento delle concentrazioni di CO₂ e H₂.

Un ulteriore vantaggio legato all'adduzione di acqua, è il controllo della temperatura, infatti l'apporto di acqua diluisce la miscela e ne aumenta il calore specifico, pertanto aumentando la quantità di acqua si va a ridurre la temperatura di reforming, consentendo di operare nelle condizioni ottimali.

La variazione di temperatura (adiabatica) fra ingresso e uscita del catalizzatore ed il rapporto S/C, sono correlati pressappoco linearmente secondo quanto riportato al grafico in figura 1.5 [10].

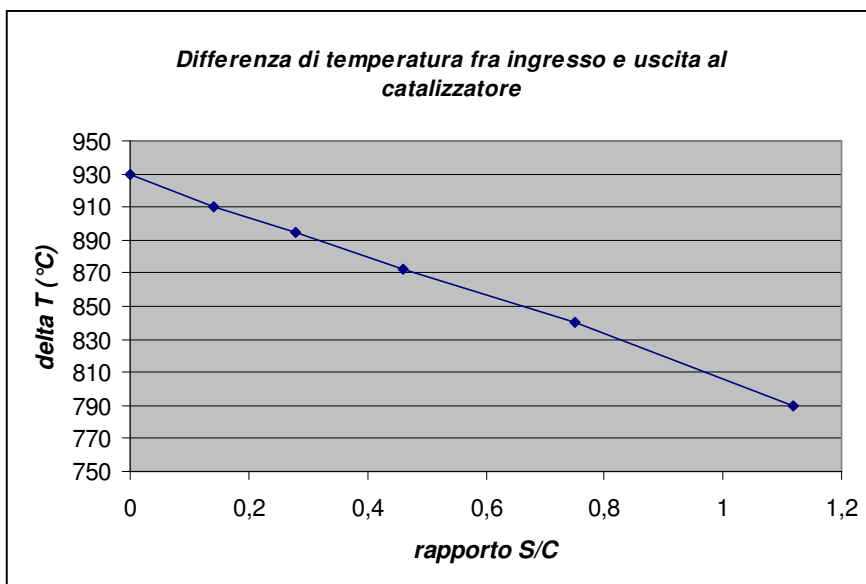


Figura 1.5 – differenza di temperatura tra ingresso ed uscita al catalizzatore per trasformazione adiabatica.

Va comunque osservato che la temperatura di reforming influisce in maniera determinante sulla cinetica delle reazioni, quindi valori troppo bassi (sotto i 1000 K per i più comuni catalizzatori in rodio), anche se termodinamicamente favorevoli, possono risultare in realtà sconvenienti, in quanto il sistema termodinamico non riesce a raggiungere la condizione di equilibrio.

1.2.2 L'influenza della cinetica chimica

Il reforming dei combustibili fossili è effettuato con l'utilizzo di metalli nobili, tipicamente platino o rodio, ai fini di accelerare le cinetiche secondo quanto attiene alla catalisi eterogenea. I catalizzatori agiscono rendendo possibile un meccanismo di reazione diverso da quello che si ha in loro assenza, ma non spostano il punto finale di equilibrio termodinamico.

Generalmente il meccanismo di reazione avviene in più stadi con energia d'attivazione inferiore, per cui la reazione decorre più velocemente. Si ha pertanto una successione teorica di processi elementari, in ognuno dei quali si forma un composto intermedio, fino a raggiungere il prodotto finale.

Normalmente questi intermedi sono instabili e non rivelabili sperimentalmente.

Nella catalisi eterogenea i reagenti, catalizzatori e prodotti sono presenti in fasi diversi.

Il catalizzatore non è uniformemente distribuito nell'ambiente di reazione, per cui la reazione avviene solo sulla superficie del catalizzatore. Per questo motivo risulta particolarmente importante disporre di un supporto con superficie specifica elevata, così da avere catalizzatori più efficienti.

Nel percorso che devono compiere reagenti e i prodotti si individuano varie fasi:

- Diffusione esterna: i reagenti raggiungono la superficie esterna, attraversando per diffusione lo strato limite;
- Diffusione interna: i reagenti diffondono all'interno dei pori del catalizzatore;
- Assorbimento: i reagenti si adsorbono dalla superficie del catalizzatore all'interno della fase solida;
- Desorbimento: successivamente allo sviluppo delle reazioni chimiche i prodotti si desorbono attraverso la superficie del catalizzatore per tornare alla fase gassosa;
- Controdiffusione interna: i prodotti diffondono attraverso i pori fino a raggiungere la superficie esterna;
- Controdiffusione esterna: i prodotti diffondono attraverso lo strato limite fluidodinamico.

Non sempre tutti gli stadi sono presenti. Se il catalizzatore non è poroso per esempio manca la diffusione e la controdiffusione interna.

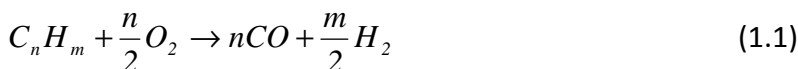
La velocità globale dipende da quella dei singoli stadi; se uno stadio è più lento è detto cineticamente limitante e, in condizioni stazionarie, tutti gli altri stadi possono essere considerati in equilibrio virtuale.

La reazione chimica superficiale decorre tra i reagenti, di cui almeno uno assorbito sul catalizzatore. I meccanismi con cui avviene possono essere molto diversi, in relazione al tipo di reazione.

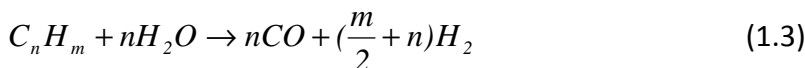
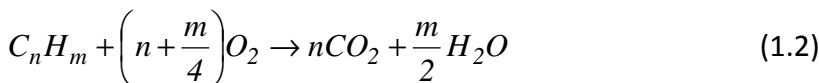
Il reforming dei combustibili fossili alle temperature di funzionamento standard ($\sim 1000^\circ\text{C}$) è generalmente limitato dal trasferimento dei reagenti alla superficie del catalizzatore, che avviene in seno al flusso secondo i meccanismi della diffusione termica e molecolare già descritti.

Per questo motivo i supporti impiegati, su cui è depositato il materiale catalizzatore, perseguono la massimizzazione della superficie esposta al fluido.

La formazione del gas di sintesi, per processi di ossidazione parziale, può essere descritto dalla concorrenza tra un percorso “diretto” governato dalla reazione globale (1.1):



con entalpia di reazione $\Delta H_R < 0$, ed un percorso “indiretto” descritto dal susseguirsi delle reazioni (1.2 e 1.3):



Il riformato è prodotto attraverso il percorso diretto e indiretto. In quest’ultimo la formazione dell’idrogeno è conseguente allo Steam Refoming del combustibile (reazione 1.3 - $\Delta H_R > 0$) con il vapore prodotto dall’ossidazione totale (reazione 1.2 - $\Delta H_R \ll 0$). Il percorso preferenziale è localmente determinato dal flusso di ossigeno alla superficie catalitica.

Tuttavia, come conseguenza delle entalpie di reazione notevolmente diverse fra i due percorsi, i profili di temperatura

all'interno del catalizzatore risultano profondamente influenzati al percorso preferenziale.

Nell'ipotesi in cui esistesse soltanto il percorso diretto si avrebbe, in condizioni adiabatiche, un aumento graduale della temperatura passando dal bordo di ingresso del catalizzatore a quello di uscita ($\Delta H_R < 0$). Il percorso indiretto, al contrario, porterebbe dapprima ad un brusco incremento della temperatura ($\Delta H_R \ll 0$) immediatamente a valle del bordo di ingresso del catalizzatore e successivamente ad una riduzione della stessa per effetto delle reazioni di steam reforming ($\Delta H_R > 0$). L'andamento dei due percorsi è prospettato in figura 1.6.

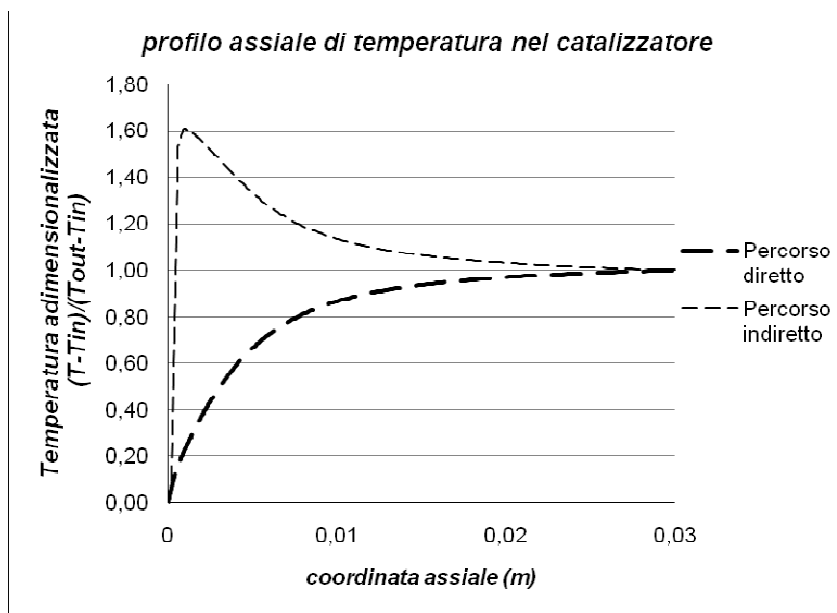


Figura 1.6 – andamento adimensionalizzato della temperatura nel catalizzatore per percorso diretto ed indiretto

La progettazione di un reformer, al fine di massimizzare l'efficienza di conversione e garantire una vita operativa adeguata al catalizzatore, deve tener conto degli effetti termici conseguenti ai fenomeni descritti in precedenza. Mentre la temperatura media del catalizzatore determina, insieme con il tempo di residenza, l'efficienza di conversione, il comportamento termico locale influenza i processi fondamentali relativi allo scambio di calore nel catalizzatore con conseguenti problemi che coinvolgono la resistenza dei materiali. Inoltre va considerato quanto i fenomeni

possano agire sia sulla stessa scala locale (ad esempio le reazioni chimiche, lo scambio di massa ed energia sulle superfici catalitiche, ecc), che su scala globale, influenzando per effetto della conduzione del calore parti del reattore diverse da quelle ove sono localizzati i fenomeni. Ad esempio profili di temperatura diversi nel catalizzatore possono portare a temperature di esercizio diverse in camera di miscelazione, nei condotti di adduzione dei fluidi e di scarico, ecc.

Di qui l'estrema importanza di una modellazione accurata dei meccanismi cinetici.

Per quanto alla modellazione del reforming eterogeneo del metano sono disponibili in letteratura diversi schemi cinetici [42-43]. In particolare per la progettazione del reattore operante la riformulazione degli idrocarburi gassosi (metano) si è fatto riferimento allo schema cinetico proposto da Deutschmann et al [42] riportato alla tabella 1.

Reaction			A / S^0	β / μ	E_a / ϵ
I	Adsorption				
1.	$H_2 + Rh(s) + Rh(s) \rightarrow$	$H(s) + H(s)$	$S^0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$	0.0	0.0
2.	$O_2 + Rh(s) + Rh(s) \rightarrow$	$O(s) + O(s)$	$S^0 = 1.0 \cdot 10^{-2}$	0.0	0.0
3.	$CH_4 + Rh(s) \rightarrow$	$CH_4(s)$	$S^0 = 8.0 \cdot 10^{-3}$	0.0	0.0
4.	$H_2O + Rh(s) \rightarrow$	$H_2O(s)$	$S^0 = 1.0 \cdot 10^{-1}$	0.0	0.0
5.	$CO_2 + Rh(s) \rightarrow$	$CO_2(s)$	$S^0 = 1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0	0.0
6.	$CO + Rh(s) \rightarrow$	$CO(s)$	$S^0 = 5.0 \cdot 10^{-1}$	0.0	0.0
II	Desorption				
7.	$H(s) + H(s) \rightarrow$	$Rh(s) + Rh(s) + H_2$	$3.000 \cdot 10^{21}$	0.0	77.8
8.	$O(s) + O(s) \rightarrow$	$Rh(s) + Rh(s) + O_2$	$1.300 \cdot 10^{22}$	0.0	355.2
9.	$H_2O(s) \rightarrow$	$H_2O + Rh(s)$	$3.000 \cdot 10^{13}$	0.0	45.0
10.	$CO(s) \rightarrow$	$CO + Rh(s)$	$3.500 \cdot 10^{13}$	0.0	133.4
11.	$CO_2(s) \rightarrow$	$CO_2 + Rh(s)$	$1.000 \cdot 10^{13}$	0.0	21.7
12.	$CH_4(s) \rightarrow$	$CH_4 + Rh(s)$	$1.000 \cdot 10^{13}$	0.0	25.1
III	Surface reactions				
13.	$H(s) + O(s) \rightarrow$	$OH(s) + Rh(s)$	$5.000 \cdot 10^{22}$	0.0	83.7
14.	$OH(s) + Rh(s) \rightarrow$	$H(s) + O(s)$	$3.000 \cdot 10^{20}$	0.0	37.7
15.	$H(s) + OH(s) \rightarrow$	$H_2O(s) + Rh(s)$	$3.000 \cdot 10^{20}$	0.0	33.5
16.	$H_2O(s) + Rh(s) \rightarrow$	$H(s) + OH(s)$	$5.000 \cdot 10^{22}$	0.0	106.4
17.	$OH(s) + OH(s) \rightarrow$	$H_2O(s) + O(s)$	$3.000 \cdot 10^{21}$	0.0	100.8
18.	$H_2O(s) + O(s) \rightarrow$	$OH(s) + OH(s)$	$3.000 \cdot 10^{21}$	0.0	224.2
19.	$C(s) + O(s) \rightarrow$	$CO(s) + Rh(s)$	$3.000 \cdot 10^{22}$	0.0	97.9
20.	$CO(s) + Rh(s) \rightarrow$	$C(s) + O(s)$	$2.500 \cdot 10^{21}$	0.0	169.0
21.	$CO(s) + O(s) \rightarrow$	$CO_2(s) + Rh(s)$	$1.400 \cdot 10^{20}$	0.0	121.6
22.	$CO_2(s) + Rh(s) \rightarrow$	$CO(s) + O(s)$	$3.000 \cdot 10^{21}$	0.0	115.3
23.	$CH_4(s) + Rh(s) \rightarrow$	$CH_3(s) + H(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	61.0
24.	$CH_3(s) + H(s) \rightarrow$	$CH_4(s) + Rh(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	51.0
25.	$CH_3(s) + Rh(s) \rightarrow$	$CH_2(s) + H(s)$	$3.700 \cdot 10^{24}$	0.0	103.0
26.	$CH_2(s) + H(s) \rightarrow$	$CH_3(s) + Rh(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	44.0
27.	$CH_2(s) + Rh(s) \rightarrow$	$CH(s) + H(s)$	$3.700 \cdot 10^{24}$	0.0	100.0
28.	$CH(s) + H(s) \rightarrow$	$CH_2(s) + Rh(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	68.0
29.	$CH(s) + Rh(s) \rightarrow$	$C(s) + H(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	21.0
30.	$C(s) + H(s) \rightarrow$	$CH(s) + Rh(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	172.8
31.	$CH_4(s) + O(s) \rightarrow$	$CH_3(s) + OH(s)$	$1.700 \cdot 10^{24}$	0.0	80.3
32.	$CH_3(s) + OH(s) \rightarrow$	$CH_4(s) + O(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	24.3
33.	$CH_3(s) + O(s) \rightarrow$	$CH_2(s) + OH(s)$	$3.700 \cdot 10^{24}$	0.0	120.3
34.	$CH_2(s) + OH(s) \rightarrow$	$CH_3(s) + O(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	15.1
35.	$CH_2(s) + O(s) \rightarrow$	$CH(s) + OH(s)$	$3.700 \cdot 10^{24}$	0.0	158.4
36.	$CH(s) + OH(s) \rightarrow$	$CH_2(s) + O(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	36.8
37.	$CH(s) + O(s) \rightarrow$	$C(s) + OH(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	30.1
38.	$C(s) + OH(s) \rightarrow$	$CH(s) + O(s)$	$3.700 \cdot 10^{21}$	0.0	145.5

Tabella 1 – schema cinetico utilizzato per la simulazione del metano

Ben più complessa è la modellazione delle reazioni chimiche caratterizzanti la riformulazione dei combustibili liquidi, in particolare per i cosiddetti “idrocarburi pesanti”. Per quest’ultimi infatti non sono disponibili, nella letteratura scientifica, modelli di simulazione adeguati. Per questo motivo si è proceduto ad una modellazione fenomenologica del comportamento termico del catalizzatore secondo quanto proposto da Cordiner e De Simone [54].

1.2.3 Formazione del particolato

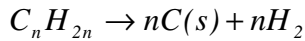
Il problema principale legato alla produzione di idrogeno per ossidazione parziale è la formazione del particolato.

Il particolato, qualora si formi, si deposita sulle superfici laterali del catalizzatore e rende in brevissimo tempo il reformer inutilizzabile in quanto preclude lo scambio di specie chimiche attraverso le superfici catalitiche.

La formazione di particolato avviene principalmente per tre motivi:

- Pirolisi
- Zone di equilibrio di carbonio solido
- Contatto fra gocce di combustibile liquido ed il catalizzatore (solo per reforming di combustibili liquidi)

La reazione di pirolisi o thermal cracking consiste nella rottura dei legami carbonio-idrogeno dell'idrocarburo con formazione di nuclei di carbonio solido ed idrogeno gassoso:



Tale reazione avviene a temperature relativamente alte ($T > 800\text{ K}$) e solo se la concentrazione dell'idrocarburo è molto alta.

Tale fenomeno può intervenire in particolar modo per la riformulazione dei combustibili liquidi.

Infatti durante la vaporizzazione delle gocce di combustibile, in seguito ad iniezione in fase liquida, se la temperatura è superiore a quella di auto iniezione del combustibile, le prime quantità di combustibile evaporato si ossidano, consumando rapidamente l'ossigeno presente nella miscela.

Il calore sprigionato dalla reazione forza ulteriormente l'evaporazione della goccia, portando così alla formazione di una miscela molto ricca in combustibile che circonda la goccia stessa.

Si vanno quindi a creare tutti i presupposti per formazione di carbonio solido per pirolisi, stante l'alta concentrazione di

combustibile e l'alta temperatura (forzata dai fenomeni di ossidazione totale).

L'ossidazione del carbonio solido così formato risulta molto difficile in quanto essendo la miscela globalmente molto ricca in combustibile la concentrazione di ossigeno è bassa.

La formazione vera e propria del particolato avviene poi in seguito a crescita e agglomerazione dei vari nuclei solidi così formati [11].

Le zone di equilibrio di carbonio solido, sono invece legate alla reazione di Boudart:



Nell'ipotesi di validità di tutte le ipotesi di cui al paragrafo 1.2.1, è possibile effettuare un'analisi termodinamica delle condizioni che possono portare alla formazione di particolato.

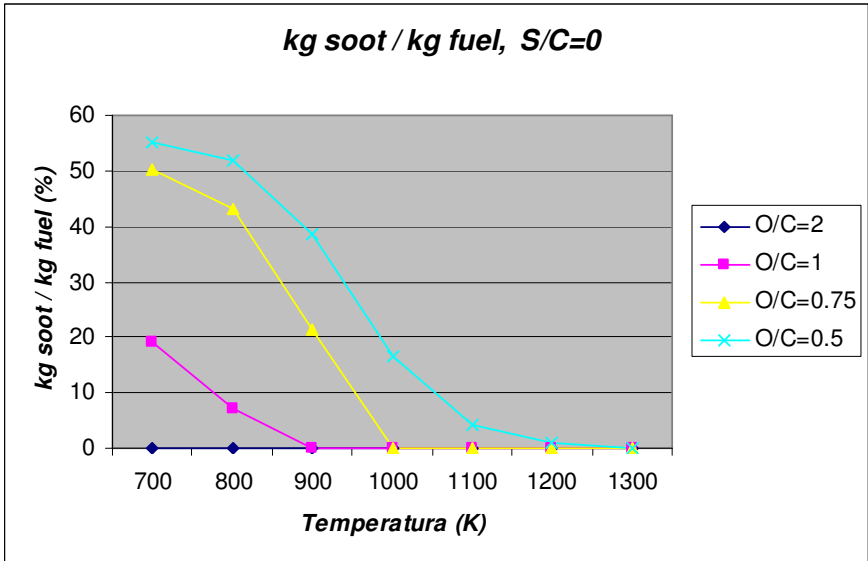


Figura 1.7 – quantità di carbonio solido in equilibrio, in funzione della temperatura e del rapporto O/C a pressione atmosferica e rapporto $m/n=2.2$ (gasolio).

La quantità di carbonio solido in equilibrio decresce all'aumentare della temperatura e della quantità di ossigeno presente nella miscela.

E' comunque necessario osservare che, poiché temperatura incide profondamente sulla velocità di reazione, per valori di temperatura inferiori ai 900 K, il grafico perde di significatività, in quanto la formazione di carbonio sarà limitata dalla cinetica.

Dal grafico in figura 1.7 si può inoltre notare l'esistenza di una temperatura limite, funzione delle concentrazioni dei prodotti, oltre la quale non vi è formazione di particolato.

L'introduzione di una certo quantitativo di acqua può ridurre drasticamente la quantità di carbonio prodotta, oltre che abbassare notevolmente la temperatura minima per la sua scomparsa, come evidenziato in figura 1.8.

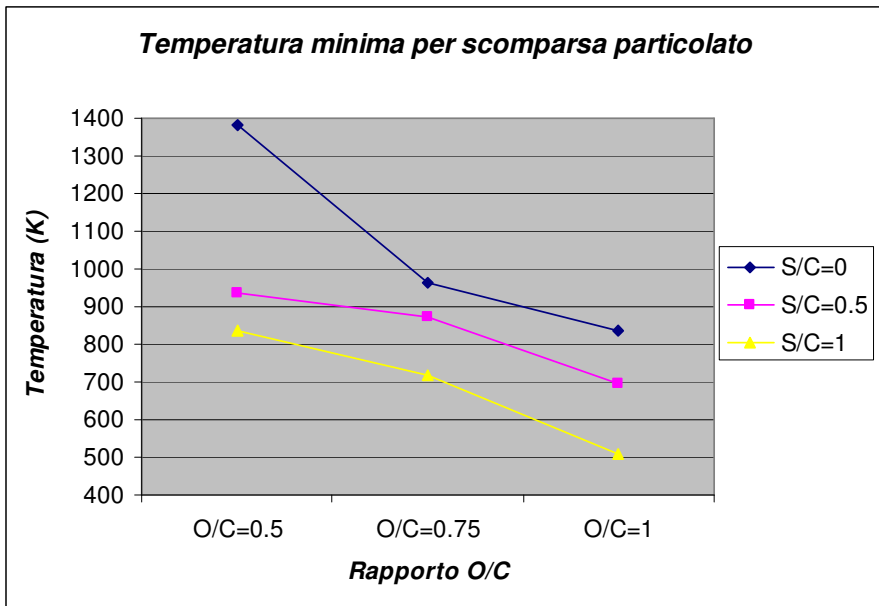


Figura 1.8 – temperatura minima per la scomparsa del particolato in funzione dei rapporti O/C ed S/C a pressione atmosferica e rapporto m/n=2.2 (gasolio).

La formazione di particolato causata da zone di equilibrio termodinamico avviene in genere a causa della non omogeneità della miscela, che può portare localmente il rapporto O/C ben al di sotto del valore medio. Anche questo fenomeno può manifestarsi con maggiore probabilità per la riformulazione dei combustibili liquidi, in quanto più difficili da miscelare in maniera omogenea.

1.2.4 Aspetti critici

Il reforming di combustibili liquidi comporta generalmente la presenza di sistemi multifase (liquido più gas) ad eccezione del caso in cui si operasse il processo di Steam Reforming (SR) a partire dall'acqua: solo in quel caso si partirebbe da un'unica fase liquida. Il reforming di quelli gassosi comporta generalmente la presenza della sola fase gassosa ad eccezione del caso in cui vi fosse adduzione di acqua liquida.

Ai fini pratici la bontà del sistema di evaporazione e miscelazione è fondamentale al soddisfacimento delle ipotesi alla base delle considerazioni sulla termodinamica e la cinetica del processo effettuate in precedenza.

Partendo da questa considerazione è possibile concludere che, da un punto di vista tecnico, il reforming degli idrocarburi è tanto più difficile quanto più questi sono pesanti.

Infatti, all'aumentare del peso molecolare aumenta la temperatura di ebollizione e si riduce la temperatura di auto iniezione, questo comporta una grande difficoltà a vaporizzare il fluido senza incorrere in fiamme o esplosioni.

Inoltre il basso rapporto $\frac{m}{n}$ aumenta la tendenza alla formazione di particolato.

Il problema si complica ulteriormente per i combustibili convenzionali, che, essendo miscele di idrocarburi di diverso peso molecolare, presentano un range di ebollizione e specie chimiche di diversa reattività, tendenza alla pirolisi e rapporto $\frac{m}{n}$.

Ciò può generare una serie di situazioni sfavorevoli, ad esempio, all'interno del catalizzatore, l'alta reattività degli idrocarburi alifatici può consumare rapidamente l'ossigeno presente nella miscela a scapito degli idrocarburi aromatici, che per il loro più basso rapporto $\frac{m}{n}$ sono più inclini alla pirolisi rispetto agli stessi alifatici [12].

Il risultato è una maggiore tendenza alla formazione di particolato rispetto al reforming di soli idrocarburi alifatici o soli idrocarburi aromatici.

A questa variabilità “interna” si aggiunge una variabilità “esterna”, in quanto spesso, passando da un fornitore all’altro, anche se alcuni parametri come il numero di cetano vengono garantiti entro determinate specifiche, la composizione chimica del combustibile può variare, comportando una notevole indeterminazione già solo per il calcolo del rapporto O/C.

Inoltre il contenuto di zolfo del combustibile può deattivare precocemente il catalizzatore, si rende quindi necessario l’utilizzo di unità di desolforizzazione a monte del sistema.

Capitolo 2 – Strumenti di progettazione

Data la complessità dei fenomeni fisici e chimici caratterizzanti il comportamento di un reformer, la progettazione non può prescindere dall'utilizzo di strumenti di calcolo raffinati, in grado di garantire un'accurata modellazione fluidodinamica volta ad individuare e comprendere le possibili criticità di funzionamento, oltre che a verificare l'efficacia delle eventuali soluzioni. Per questo motivo sono stati elaborati dei modelli computazionali specifici, che hanno costituito il fulcro dell'attività di dottorato per almeno due anni. Dei modelli prodotti si darà un breve accenno nel seguito.

2.1 Il modello fluidodinamico

2.1.1 Le equazioni di base

Il moto di un fluido risulta governato dalle seguenti equazioni di bilancio di:

massa (eq. di continuità):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0$$

quantità di moto (eq. di Navier-Stokes):

$$\frac{\partial(\rho u_j)}{\partial t} + \frac{\partial \left[\rho u_i u_j - p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right]}{\partial x_i} = g_i$$

Con:

μ viscosità dinamica;

δ_{ij} indice di Kroneker;

g_i forze di volume del campo.

energia:

$$\frac{\partial \left[\rho \left(\frac{I}{2} u_i^2 + I \right) \right]}{\partial t} + \frac{\partial \left[\rho u_j \left(\frac{I}{2} u_i^2 + I \right) - u_i \left[-p \delta_{ij} + \mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \mu k_c \left(\frac{\partial I}{\partial x_i} \right) \right]}{\partial x_j} = \rho u_j g_i$$

Con:

k_c coefficiente di scambio termico;

I energia interna specifica (nell'ipotesi di gas ideale $dI = c_v dT$).

La modellazione dei flussi ad elevato numero di Reynolds inoltre viene approcciata solitamente con l'utilizzo di modelli di turbolenza.

Fermo restando che nel paragrafo 2.2 si approfondirà la questione da un punto di vista teorico e numerico, il modello utilizzato per la simulazione dei flussi turbolenti opera il bilancio delle equazioni di conservazione di:

energia cinetica turbolenta k (modello di turbolenza k-ε):

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right]}{\partial x_j} + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k$$

Con:

G_k generazione di turbolenza dovuta al gradiente di velocità:

$$G_k = -\rho u_i' u_j' \frac{\partial u_j}{\partial x_i};$$

G_b generazione di turbolenza dovuta alla spinta ascensionale

causata delle variazioni di densità del fluido: $G_b = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial T}{\partial x_i}$

(Pr_t Prandtl turbolento; β coefficiente di dilatazione termica a pressione costante, $\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$);

Y_M effetto di dissipazione turbolenta dovuta alla dilatazione del fluido per elevati valori del numero di Mach: $Y_M = 2\rho\epsilon M_t^2$ (M_t

Mach turbolento $M_t = \sqrt{\frac{k}{c_s^2}}$; c_s velocità del suono);

σ_k, S_k sono costanti del modello di turbolenza.

dissipazione turbolenta ϵ :

$$\frac{\partial(\rho\epsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\epsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right]}{\partial x_j} + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon$$

Con

$\sigma_\epsilon, C_{1\epsilon}, C_{2\epsilon}, C_{3\epsilon}, S_\epsilon$ costanti del modello di turbolenza.

Le equazioni fin qui scritte vengono poi discretizzate e linearizzate in modo da ottenere un sistema algebrico che sarà risolto con un metodo iterativo. Una volta che il sistema di equazioni algebrico lineare sarà portato a convergenza, sarà possibile accedere ai

valori di tutte le variabili fluidodinamiche, per ogni cella appartenente al dominio di calcolo.

2.1.2 Risoluzione numerica

Il codice di calcolo utilizzato come piattaforma per la risoluzione delle equazioni di base e lo sviluppo dei modelli di calcolo specifici descritti di seguito, prevede due diversi algoritmi di calcolo per la risoluzione delle equazioni che governano il moto dei fluidi:

- Segregated (separato)
- Coupled (accoppiato)

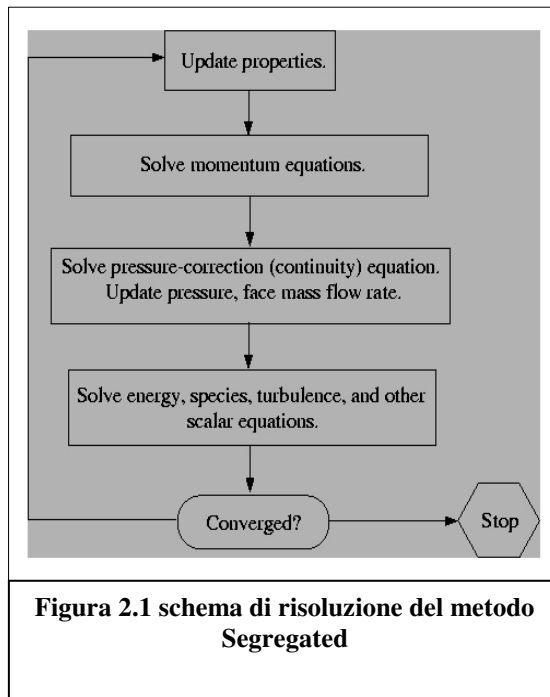
Entrambi operano alla risoluzione delle equazioni citate nel paragrafo precedente, ma l'approccio usato per la linearizzazione e la risoluzione del sistema di algebrico è diverso.

Il metodo di risoluzione Segregated prevede, partendo dai valori delle variabili fluidodinamiche dell'ultima iterazione (o inizializzate dall'utente se si tratta della prima iterazione), il calcolo delle velocità tali da rispettare l'equazione di Navier-Stokes.

I valori ottenuti vengono poi utilizzati alla risoluzione dell'equazione di continuità e se non è verificata, viene apportata

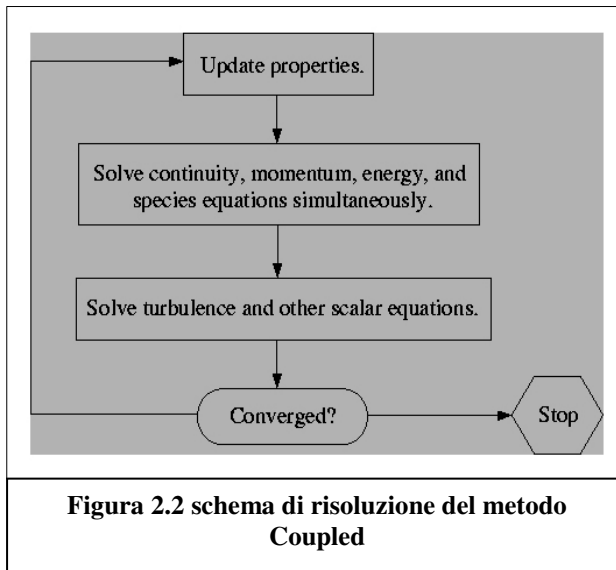
una correzione al valore della pressione fino a giungere al soddisfacimento dell'equazione.

Infine si calcolano, in base ai nuovi valori di velocità e pressione, tutte le altre variabili (temperatura, specie chimiche, energia cinetica turbolenta ecc...), che vengono confrontate con quelle dell'iterazione precedente: se la differenza percentuale tra i valori eccede una soglia fissata dall'utente si procede ad un'altra iterazione (cfr figura 2.1).



Il metodo di risoluzione Coupled, invece, opera la risoluzione contemporanea delle equazioni di continuità, trasporto (se ci sono effetti di diffusione per la presenza di diverse specie chimiche), bilancio di quantità di moto ed energia, partendo dai valori delle variabili fluidodinamiche dell'ultima iterazione.

Poi, con i nuovi valori, si procede al calcolo delle altre equazioni, ed infine si valuta la convergenza del sistema algebrico e, nel caso non fosse rispettata si procede ad un'altra iterazione (cfr. figura 2.2).



In generale il metodo coupled garantisce maggiore stabilità di calcolo a fronte però di un maggior costo computazionale. Per questo motivo si è utilizzato sempre il solutore separato ad

eccezione dei casi in cui detto solutore portava a divergenza il calcolo.

2.2 Modellazione della turbolenza

2.2.1 Fisica e modellazione del fenomeno

Com'è noto il numero di Reynolds di un flusso fornisce una misura dell'importanza relativa tra le forze d'inerzia (associate ad effetti di natura convettiva) e le forze viscosi.

Per valori bassi del numero di Reynolds il moto del fluido è laminare: il fluido si muove a strati e ogni particella del fluido stesso segue un cammino regolare e continuo.

L'aumento del numero di Reynolds comporta un radicale cambiamento nel moto del fluido. Esiste un valore critico oltre il quale intervengono una serie di fenomeni, l'insieme dei quali viene identificato con il nome di turbolenza [7].

La turbolenza è causata da un valore di viscosità che non è sufficientemente elevato da sopprimere le instabilità del campo di moto dovute ai disturbi.

I fenomeni tipici attraverso i quali si manifesta la turbolenza sono:

- la presenza di perturbazioni del campo di moto e di tutte le grandezze fluidodinamiche per effetto di componenti fluttuanti sovrapposte al campo medio;
- una notevole sensibilità del campo di moto ai disturbi e alle condizioni iniziali del fenomeno;
- una dissipazione dell'energia immessa nel sistema che è di gran lunga maggiore di quella potenzialmente dissipabile da termini viscosi proporzionali alla sola viscosità molecolare;
- la presenza di campi di moto caratterizzati da piccola lunghezza d'onda (elevata frequenza) sotto forma di vortici le cui dimensioni caratteristiche sono molto minori della dimensione caratteristica del fenomeno;
- una superiore capacità di trasferimento (diffusività) di tutte le grandezze trasportate.

Al fine di analizzare i differenti aspetti del comportamento di un flusso turbolento è necessario tenere in conto che le strutture rotazionali, ossia i vortici turbolenti, in esso presenti si legano all'esistenza di un gran numero di scale di lunghezza.

I vortici più grandi trovano confine a livello dimensionale a mezzo del contorno del dominio; quelli più piccoli sono invece limitati dalla diffusione molecolare.

I primi interagiscono fra loro sottraendo energia al moto medio: la presenza di gradienti della velocità media nel flusso soggetto a sforzi viscosi, distorce i vortici turbolenti e tale processo trasferisce il moto a strutture rotazionali su scale di lunghezza più piccole.

L'energia cinetica, dunque, si trasferisce in una sorta di processo a cascata dalle strutture rotazionali più grandi a quelle più piccole dove viene dissipata.

Nel regime turbolento le equazioni della fluidodinamica continuano ad essere valide istantaneamente e localmente, tuttavia la loro simulazione diretta richiederebbe, a causa delle dimensioni caratteristiche e dei tempi caratteristici del fenomeno, risorse computazionali, troppo elevate.

Pertanto si rende necessaria una ***modellazione della turbolenza***.

L'approccio al problema consiste nella decomposizione della velocità come somma di un valor medio $\bar{u}$ e la sua fluttuazione u' ; analogo discorso può essere fatto per la pressione.

Applicando la suddetta decomposizione alle equazioni di continuità e di Navier-Stokes, e applicando all'intera equazione l'operatore "*media*" si ottengono delle equazioni che descrivono

il campo di moto medio, ma nelle quali sono compresi dei termini che tengono conto dell'esistenza di componenti fluttuanti [7].

Osservando che l'operatore "*media*" applicato ad una fluttuazione restituisce il valore zero, mentre applicato ad un valor medio restituisce il valore stesso, si ottiene per l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_i} = 0$$

E per l'equazione di Navier-Stokes:

$$\frac{\partial \overline{\rho u_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho u_i u_j} + \overline{\rho u'_i u'_j}) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial \overline{u_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{u_j}}{\partial x_i} \right) \right]$$

Rispetto al caso laminare, le equazioni contengono gli stessi termini ma riferiti alle parti medie.

Inoltre compaiono delle correlazioni tra le parti fluttuanti che possono essere considerate come termini diffusivi addizionali, dovuti alla turbolenza, rispetto a quelli già presenti nelle equazioni.

Matematicamente, l'effetto diffusivo appare evidente quando si considera che tutti i termini aggiuntivi dovuti alla turbolenza compaiono all'interno dell'operatore divergenza e che quindi, una volta integrati su un dominio limitato utilizzando il teorema della divergenza, forniscono un contributo complessivamente nullo.

I termini di diffusione turbolenta si vanno quindi ad aggiungere ai termini di diffusione molecolare, al punto che spesso si rivelano preponderanti.

L'obiettivo è dunque quello di modellare il termine aggiuntivo $\overline{\rho u'_i u'_j}$, detto *tensore degli sforzi turbolenti di Reynolds* [7].

2.2.2 I modelli di turbolenza

I modelli di turbolenza più diffusi sono:

- *Spalart-Allmaras*
- *Standard, RNG e Realizable $k-\varepsilon$*
- *Standard e SST $k-\omega$*
- *Reynolds Stress*
- *Large Eddy Simulation (LES)*

I diversi modelli hanno diverse caratteristiche di accuratezza e costo computazionale, per avere un giusto compromesso fra queste due caratteristiche è stato scelto per la simulazione un modello di turbolenza di tipo $k-\varepsilon$.

Verranno quindi approfondite le teorie alla base dei modelli *Standard, RNG, e Realizable $k-\varepsilon$* .

Tutti i modelli di turbolenza $k-\varepsilon$, per il calcolo delle fluttuazioni turbolente, utilizzano l'ipotesi di "viscosità turbolenta", cioè, si assume che il prodotto $u'_i u'_j$ delle fluttuazioni turbolente sia uguale

a $\nu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$, dove ν_t è la viscosità turbolenta e u è la velocità

media nella generica direzione [7].

Il valore della viscosità turbolenta si ricava in funzione di due variabili: k (energia cinetica turbolenta, rappresentativa della quantità di turbolenza generata negli spazi macroscopici) ed ε (percentuale di dissipazione turbolenta, rappresentativa della dissipazione di turbolenza causata dall' attrito fra le particelle), ad ognuna delle quali è associata un'equazione di conservazione precedentemente descritta nel paragrafo 2.1.1.

I tre modelli di turbolenza si differenziano dunque per il modo di calcolare il valore della viscosità turbolenta a partire dai valori di k ed ε :

Il modello *Standard k-ε*:

Il modello *Standard k-ε* è un modello semi-empirico molto semplice, e ricava il valore della viscosità turbolenta come:

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

Con C_μ costante che vale 0.09

Il modello *RNG k-ε*:

Il modello *RNG* è totalmente analitico e si differenzia da quello *Standard* per una caratterizzazione della viscosità turbolenta in base al numero di Reynolds.

Per bassi numeri di Reynolds infatti viene usata la relazione:

$$\frac{\partial \left(\frac{k}{\sqrt{\varepsilon} \nu} \right)}{\partial \left(\frac{\nu + \nu_t}{\nu} \right)} = 1.72 \frac{\frac{\nu + \nu_t}{\nu}}{\sqrt{\left(\frac{\nu + \nu_t}{\nu} \right)^3 + 100}}$$

Mentre per alti valori del numero di Reynolds la relazione ridiventa:

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

Dove però la costante C_μ vale 0.0845

Questo consente di ottenere una più accurata descrizione del fenomeno fisico lì dove si hanno valori del numero di Reynolds più bassi, quindi soprattutto in prossimità delle pareti.

Il modello *Realizable k-ε*:

Anche il modello *Realizable* è totalmente analitico ma l'impostazione è molto simile a quella del modello *Standard*, in quanto la viscosità turbolenta viene calcolata, per qualunque valore del numero di Reynolds come:

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$$

La differenza con i modelli precedenti sta nel fatto che il valore di C_μ non viene più assunto costante ma calcolato localmente per ogni cella del dominio, operando alcune correzioni rispetto al valore costante di 0.09 che porterebbe in talune circostanze a violare localmente alcune limitazioni fondamentali imposte dalla fisica alla base dei fenomeni turbolenti.

Dalle simulazioni effettuate il modello *Realizable* si è dimostrato il più affidabile fra i tre, per questo motivo risulta essere quello adoperato come riferimento.

Si precisa che, per le ipotesi di omogeneità ed isotropia della turbolenza alla base dei modelli k - ε non è stato possibile utilizzare i modelli suddetti per la progettazione della camera di miscelamento. Infatti l'elevato swirling determinato dalla geometria della camera invalida le ipotesi alla base del modello. Per questo motivo si è utilizzato il Reynold Stress Model (RSM) che, operando il trasporto separato dei 6 termini che compongono il tensore degli sforzi di Reynolds, è in grado di gestire con buona accuratezza anche flussi notevolmente distorti.

2.2.3 Formule empiriche per la determinazione dei valori di k ed ε sul contorno

Come precedentemente esposto, sia a k che ad ε è associata un'equazione di conservazione.

E' necessario, dunque, impostare delle condizioni al contorno relativamente ai valori di tali variabili, al fine di definire la quantità di turbolenza associata ai flussi in ingresso e in uscita.

Per far ciò, si utilizzano in genere le seguenti relazioni empiriche:

$$k = 1.5 \times (v \times Ti)^2$$

dove v è la velocità in m/s e Ti è l'intensità turbolenta, il cui valore è generalmente compreso nell'intervallo $0.01 \div 0.10$ per fluidodinamica esterna e $0.10 \div 0.20$ per fluidodinamica interna, ma che richiede delle prove sperimentali per l'esatta determinazione;

$$\varepsilon = \frac{C_\mu^{3/4} \times k^{3/2}}{0.07L}$$

dove C_μ è una costante caratteristica del modello (pari in genere a 0.09) ed L è una lunghezza caratteristica in metri.

2.3 Modellazione dello spray

2.3.1 Il modello di simulazione dello spray

Per quel che riguarda la simulazione del reforming dei combustibili liquidi, vi è la necessità di provvedere alla modellazione dello spray, ovvero all'atomizzazione del getto liquido in presenza di una fase gassosa. Il codice di calcolo commerciale utilizzato (il Fluent 6.3) consente di scegliere fra cinque diversi modelli di atomizzatore, in funzione del tipo di iniettore realmente utilizzato [4].

Il modello utilizzato è il “plain-orifice atomizer”, ovvero quello corrispondente ad un iniettore a foro di uscita singolo e a diametro costante.

La trattazione resta comunque valida per iniettori multiforo, in quanto un iniettore multiforo può essere modellato utilizzando più iniettori a foro singolo.

Per tale configurazione geometrica il Fluent riconosce tre diversi regimi operativi:

single-phase (fig 2.3), cavitating (fig 2.4), e flipped (fig 2.5) che influenzano pesantemente le caratteristiche dello spray [8].

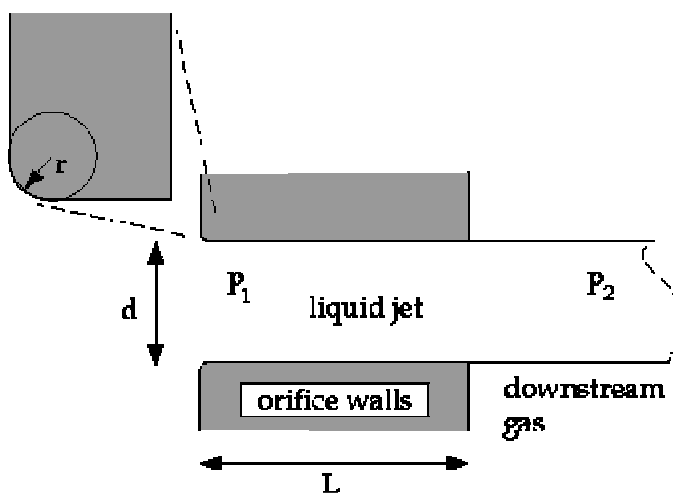


Figura 2.3 esempio di atomizzatore piano single-phase

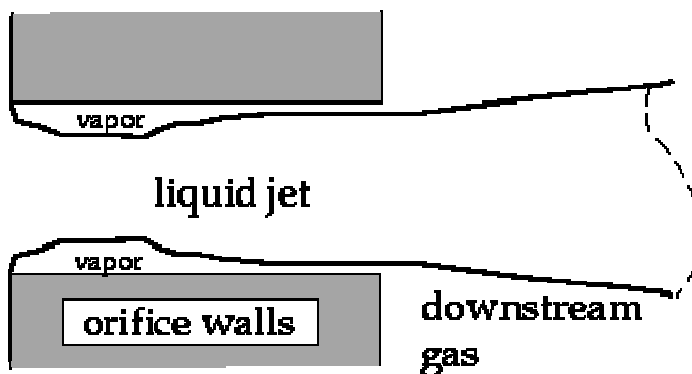


Figura 2.4 esempio di atomizzatore piano cavitating

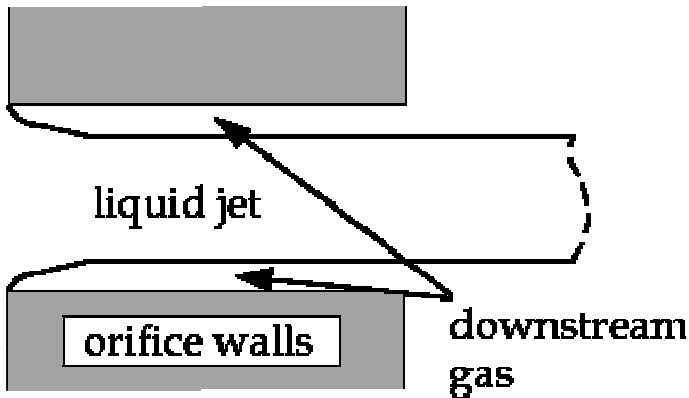


Figura 2.5 esempio di atomizzatore piano flipped

La determinazione del regime operativo passa attraverso il valore del numero di cavitazione K [9]:

$$K = \frac{P_l - P_v}{P_l - P_2}$$

Con:

P_1 pressione a monte dell'iniettore

P_2 pressione a valle dell'iniettore

P_v pressione di saturazione del fluido

Il numero di cavitazione viene confrontato con dei valori critici, legati allo stato cavitating ed allo stato flipped, calcolati con relazioni sperimentali così da determinare il regime operativo dell'iniettore.

A questo punto, per i diversi casi, viene calcolato l'angolo di spray, la distribuzione di velocità delle gocce, il diametro medio di Sauter e tramite un coefficiente di guadagno, la distribuzione dei diametri delle gocce tramite l'equazione di Rosin-Rammler [4].

Le gocce vengono trasportate all'interno della fase continua utilizzando un sistema di riferimento Lagrangiano, l'equazione di bilancio delle forze sull'asse x può essere così scritta:

$$\frac{du_p}{dt} = F_D(u - u_p) + \frac{g_x(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + F_x$$

Dove il pedice p indica i valori relativi alla goccia, F_D è la forza di drag ad unità di massa, che può essere ricavata a partire dal coefficiente di drag c_d , F_x sono ulteriori forze che possono agire in casi particolari, ad esempio la forza centrifuga nel caso di sistemi di riferimento rotanti.

Appropriati modelli vengono poi utilizzati per prevedere ulteriori fenomeni quali il breakup secondario, le collisioni fra gocce, la loro dispersione turbolenta e distorsione (con ripercussioni sul coefficiente di drag) causata dal campo di forze.

In particolare, sono disponibili due modelli per il breakup secondario, il Taylor Analogy Breakup ed il Wave Breakup Model, la

scelta fra i quali deve essere effettuata in funzione del numero di Weber.

2.3.2 Il modello di evaporazione multicomponente

Essendo i combustibili liquidi commerciali una miscela di idrocarburi di diverso peso molecolare e diverse proprietà termofisiche, sopraggiunge la necessità di simulare gli effetti dovuti all'evaporazione di una miscela multicomponente.

Non essendo disponibili, all'interno di Fluent, dei modelli di evaporazione per miscele multicomponente, sono state scritte delle apposite subroutine, che, richiamate ad ogni iterazione dal codice, calcolano e restituiscono i valori aggiornati delle proprietà della fase discreta e di quella continua, così da ottenere maggiore accuratezza nella descrizione del fenomeno fisico rispetto al modello standard a singolo componente.

Per quanto riguarda l'evaporazione di fluidi multicomponente, sono disponibili in letteratura svariati modelli con diversa accuratezza e costo computazionale.

Il modello scelto è un Distillation Curve Model (DC model), che si contraddistingue per un'alta efficienza numerica, ed una buona accuratezza [1].

Tale modello è in grado di cogliere gli effetti di evaporazione multicomponente di una goccia senza necessitare di discretizzare la goccia al suo interno, ma semplicemente avvalendosi della caratterizzazione termofisica delle proprietà del fluido legata alla curva di distillazione ASTM (American Society for Testing and Materials).

Per alte velocità di evaporazione è tenuta in conto la resistenza interna alla diffusione di specie, ma non quella legata alla diffusività termica, pertanto vi è l'approssimazione che la temperatura internamente alla goccia sia uniforme.

Tale approssimazione non dovrebbe costituire un grosso limite all'accuratezza della simulazione, in quanto, per un reformer operante in maniera corretta (assenza di fiamme od esplosioni), i tempi di vita delle gocce risultano alti data l'assenza di combustione.

Tutte le proprietà della goccia sono espresse in funzione di M_{vap} , ovvero il peso molecolare della specie gassosa, che è la singola variabile atta a descrivere l'andamento del fenomeno.

L'influenza della resistenza alla diffusione delle specie viene quantificata con il numero di Peclet:

$$Pe = \frac{\dot{m}_{vap}}{2\pi D_d \Gamma_l \rho_l}$$

Con:

$\dot{m}_{vap}$ = flusso di massa dalla goccia verso la fase continua (kg/s)

D_d = diametro della goccia (m)

Γ_l = coefficiente di diffusione del liquido (m²/s)

ρ_l = densità del liquido (kg/m³)

$Pe \rightarrow 0$ descrive la situazione in cui il tempo caratteristico di evaporazione è molto maggiore del tempo necessario alla diffusione delle specie internamente alla goccia, pertanto l'evaporazione della goccia segue l'andamento della curva di distillazione.

$Pe \rightarrow \infty$ descrive la situazione in cui il tempo caratteristico di diffusione è molto maggiore del tempo di vita della goccia, pertanto la diffusione internamente alla goccia viene soppressa e la sua composizione nel tempo resta inalterata.

Definendo Ω come:

$$\Omega(t) = 1 - \frac{m_d(t)}{m_{d,0}}$$

Con:

$m_d(t)$ = massa della goccia al tempo t (kg)

$m_{d,0}$ = massa della goccia iniziale

E' possibile esprimere il peso molecolare della specie gassosa in caso di $Pe \rightarrow 0$ e $Pe \rightarrow \infty$ in funzione della percentuale di massa residua della goccia Ω nel seguente modo:

1. $Pe \rightarrow 0$

$$M_{vapPe \rightarrow 0} = f(\Omega)$$

Con $f(\Omega)$ funzione polinomiale che lega il peso molecolare alla curva di distillazione [2]

2. $Pe \rightarrow \infty$

$$M_{vapPe \rightarrow \infty} = \frac{\int_0^1 M_{vapPe \rightarrow 0}(\Omega) d\Omega}{1 - \Omega}$$

Per una condizione intermedia fra $Pe \rightarrow 0$ e $Pe \rightarrow \infty$ M_{vap} viene così calcolato:

$$M_{vap} = M_{vapPe \rightarrow \infty} + (M_{vapPe \rightarrow 0} - M_{vapPe \rightarrow \infty})e^{-(CPe)}$$

Con:

$$C = 0.305\Omega - 0.35\Omega^2 + 0.14\Omega^3$$

Determinato il peso molecolare della specie gassosa ad ogni istante di tempo, è possibile calcolare le proprietà termo-fisiche della goccia, come densità, temperatura di ebollizione, tensione di vapore, etc. tramite apposite relazioni [3].

2.4 Modellazione delle reazioni chimiche eterogenee

Per modellare le reazioni catalitiche eterogenee, sono stati utilizzati i meccanismi cinetici di superficie descritti al capitolo 1 in relazione al reforming degli idrocarburi gassosi (gli unici per cui sono disponibili in letteratura degli schemi cinetici).

La costante di Arrhenius, che caratterizza la velocità di ciascuna reazione in funzione di temperatura, pressione e del valore locale del site coverage, è determinata secondo la relazione seguente,

dove il pedice i individua la specie i -esima ed il pedice k la reazione k -esima:

$$k_{fk} = A_k T^{\beta_k} \exp \left[-\frac{E_{ak}}{RT} \right] \prod_{i=1}^{N_s} \Theta_i^{\mu_{ik}} \exp \left[\frac{\varepsilon_{ik} \Theta_i}{RT} \right]$$

in cui, oltre ai parametri di Arrhenius tipici (pre-esponenziale, coefficiente di temperatura ed energia di attivazione), si riconosce il surface coverage Θ_i della specie i -esima.

Tale parametro è legato a sua volta alla densità di siti Γ , che rappresenta il numero di siti ad unità di superficie nel quale può reagire la specie i -esima, ed alla velocità di reazione $\dot{S}$ secondo la relazione:

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{S}_i}{\Gamma}$$

L'assorbimento delle specie gassose sulla superficie catalitica è invece determinato dal coefficiente cinetico S^0 (sticking coefficient) che consente la determinazione della costante di Arrhenius attraverso la relazione:

$$k_{f_k}^{\text{ads}} = \frac{S_i^0}{\Gamma_i^\tau} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}}$$

dove l'esponente τ rappresenta il numero di siti occupati dalla specie assorbita, ed M è il peso molecolare della specie i -esima.

Note che siano per ciascuna reazione le costanti di Arrhenius il rate di produzione/consumo di ciascuna specie chimica è determinato dalla relazione:

$$\dot{s}_i = \sum_{k=1}^{K_s} \nu_{ik} k_{fk} \prod_{j=1}^{N_g+N_s} [X_j]^{v'_{jk}}, \quad i = 1, \dots, N_g + N_s$$

Nella formula K_s rappresenta il numero di reazioni elementari (inclusendo assorbimento e desorbimento), ν_{ik} e v'_{jk} sono i coefficienti stechiometrici della specie i -esima per la reazione k -esima, X_i le concentrazioni molari ed N_g+N_s il numero di specie chimiche complessive dello schema cinetico (in particolare N_g individua le specie in fase gassosa, N_s quelle in assorbite in fase solida).

In condizioni stazionarie il sistema può essere risolto imponendo che:

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \frac{\dot{s}_i}{\Gamma} = 0, \quad i = N_g + 1, \dots, N_g + N_s$$

La risoluzione delle equazioni descritte comporta in automatico la descrizione dei fenomeni termici, infatti il rilascio di calore alla superficie del catalizzatore risulta pari a:

$$q(x) = \left(\sum_{i=1}^{N_s} h_i(x) J_i(x) \cdot \vec{r} \right)$$

Dove h indica l'entalpia specifica di ciascuna specie, J il flusso di specie attraverso la superficie catalitica ed r il versore ortogonale alla superficie stessa.

La metodologia di calcolo descritta in questo paragrafo è stata adottata esclusivamente per la modellazione del processo di reforming del metano, in quanto per gli idrocarburi pesanti non sono disponibili in letteratura scientifica schemi cinetici adeguati.

Per la modellazione del processo di reforming degli idrocarburi pesanti si è pertanto condotta una modellazione fenomenologica dei soli effetti termici, secondo quanto descritto al paragrafo 2.5.

2.5 Modellazione termica equivalente

Si è già parlato nel capitolo 1 delle difficoltà di modellare le reazioni chimiche caratterizzanti la riformulazione dei combustibili

liquidi, in particolare per i cosiddetti “idrocarburi pesanti”. Per quest’ultimi infatti non sono disponibili, nella letteratura scientifica, modelli di simulazione adeguati.

Ai fini della progettazione di un reformer è possibile ovviare alla descrizione dettagliata dei fenomeni chimici utilizzando, per il calcolo delle superfici catalitiche e della composizione del catalizzatore, delle relazioni empiriche basate fondamentalmente su una stima del tempo di residenza necessario, in funzione della temperatura del catalizzatore, a garantire un’efficienza di conversione soddisfacente, in relazione all’impiego previsto per il gas riformulato.

Da un punto di vista termico però, la progettazione non può non tenere in conto del rilascio di calore nel catalizzatore, poiché questo influenza profondamente il corretto funzionamento del reattore. Infatti una corretta progettazione dei flussi termici è indispensabile per garantire, in ogni zona del reattore, la corretta temperatura di esercizio.

Ad esempio una temperatura troppo bassa nel catalizzatore può comportare una riduzione dell’efficienza di conversione, o addirittura portare alla formazione di particolato (cfr paragrafo 1.2.3), una troppo alta può portare ad un rapido invecchiamento

del catalizzatore o comportare problemi di resistenza dei materiali.

Allo stesso modo temperature in camera di miscelazione diverse da quelle di normale esercizio possono inficiare profondamente l'efficienza e la resistenza del sistema: temperature troppo basse possono compromettere la completa evaporazione ed il corretto miscelamento, temperature troppo alte possono portare all'insorgenza di fiamme o esplosioni. In entrambi i casi l'operatività del reattore può essere compromessa in maniera irreversibile anche per via del notevole quantitativo di particolato che può formarsi a causa dei fenomeni descritti.

Per questo motivo si è proceduto ad una modellazione fenomenologica del comportamento termico del catalizzatore secondo quanto proposto da Cordiner e De Simone [54].

Il modello, applicabile esclusivamente per condizioni stazionarie, prevede la modellazione del rilascio di calore nel catalizzatore mediante l'utilizzo di un'equazione di trasporto dell'energia modificata:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + q(x)$$

Il termine aggiuntivo $q(x)$ identifica il rilascio di calore a seguito delle reazioni chimiche che è considerato dipendere dalla posizione assiale della porzione di flusso considerata nel catalizzatore.

Tale termine è modellato attraverso le seguenti relazioni:

$$q(x) = q_0 + A_1 e^{B_1 x} + A_2 e^{B_2 x} \quad \text{per} \quad x \leq L_1$$

$$q(x) = q_3 + A_3 e^{B_3 x} \quad \text{per} \quad x > L_1$$

L_1 è l'ascissa del catalizzatore a cui la curva di rilascio del calore raggiunge il valore minimo che nel caso del metano può essere determinata con l'espressione seguente, e negli altri casi in maniera sperimentale.

$$L_1 = [1 + 0.3(O/C - 1.1)] [0.00069 + 7.01(d - 0.0005)v]$$

Dove d è una lunghezza caratteristica identificata con il diametro dei canali del catalizzatore (cfr. figura 2.6 - per geometrie non cilindriche si fa riferimento al diametro idraulico) e v è la velocità media del flusso in ingresso al catalizzatore.

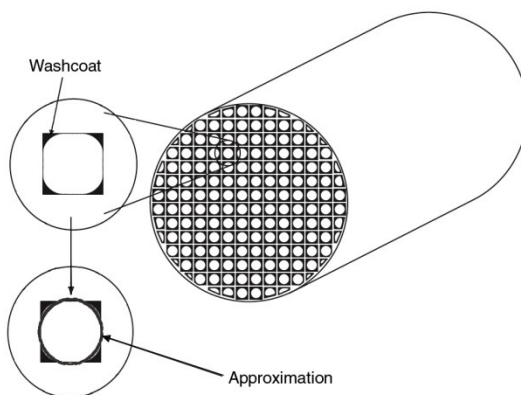


Figura 2.6 – individuazione diametro caratteristico dei canali

Le costanti q_0 , q_3 , A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 , B_3 descrivono la forma della curva di rilascio del calore in funzione del combustibile utilizzato, della temperatura media e della composizione chimica del catalizzatore, del rapporto O/C e della lunghezza caratteristica d del catalizzatore.

Tali costanti, da determinarsi sperimentalmente, sono state stimata sulla base dei dati sperimentati messi a disposizione da ALPPS sul reformer “Direct”.

2.6 Modello di previsione dell'autoaccensione

Nel reforming dei combustibili liquidi va posta particolare attenzione alla verifica delle condizioni di autoaccensione durante la fase di vaporizzazione e di miscelazione del combustibile con l'aria.

Tale problematica diventa via via più complessa all'aumentare del peso molecolare degli idrocarburi da riformulare.

Infatti, all'aumentare del peso molecolare aumenta la temperatura di ebollizione e si riduce la temperatura di auto iniezione, questo comporta una grande difficoltà a vaporizzare il fluido senza incorrere in fiamme o esplosioni.

Il caso più difficile è certamente quello del gasolio: si ha infatti che a fronte di una temperatura di autoaccensione di circa 220 °C si ha un range di ebollizione compreso tra 170 e 360 °C (il range è dovuto al fatto che il combustibile in oggetto è multicomponente).

Sembrerebbe dunque impossibile vaporizzare completamente il combustibile senza incorrere in fenomeni di autoaccensione.

In realtà vi sono dei fenomeni fisici che rendono possibile la completa evaporazione del combustibile senza incorrere nel fenomeno dell'autoaccensione.

Va innanzitutto osservato che il range di ebollizione considerato (170 - 360 °C) fa riferimento all'evaporazione del solo combustibile a pressione atmosferica. Nel caso in cui, mantenendo il valore della pressione totale costante e pari al valore della pressione atmosferica, si provveda ad introdurre altri gas (nel caso specifico: aria) si ottiene una riduzione della pressione parziale delle specie chimiche che compongono il gasolio con il risultato di facilitare il processo di evaporazione.

Inoltre la combustione, in seguito alla formazione di una miscela stechiometrica ad alta temperatura non è istantanea, ma avviene dopo un certo tempo dal determinarsi delle condizioni di autoaccensione. Questo tempo, detto "ritardo di accensione", dipende dalle condizioni di pressione e temperatura del sistema.

Ove si riuscisse a vaporizzare e miscelare il fluido, in un tempo inferiore a quello di autoaccensione, si eviterebbe lo sviluppo di fiamme od esplosioni in quanto la composizione della miscela aria/combustibile a regime non è infiammabile perché troppo ricca in combustibile.

Ai fini di verificare l'insorgenza o meno di fenomeni di accensione spontanea è stato sviluppato un modello previsionale basato sul trasporto di una specie chimica adimensionalizzata (Y^*) rappresentativa della concentrazione dei radicali instabili rispetto alla concentrazione critica (quella che determina l'innesco delle reazioni di combustione).

Il trasporto della specie adimensionalizzata non concorre al bilancio globale di massa e delle specie chimiche. L'innesco della combustione si ha nelle zone ove $Y^* > 1$, ovvero ove la concentrazione dei radicali instabili sia pari o superiore alla concentrazione critica.

L'equazione adottata per il trasporto della specie adimensionalizzata è:

$$\frac{\partial}{\partial t}(Y^*) + \nabla \cdot \left(\vec{v} Y^* \right) = \nabla \cdot \left(\frac{v_t}{Sc} \nabla Y^* \right) + \frac{1}{\tau}$$

Dove τ rappresenta il ritardo di accensione e può essere determinato con la relazione:

$$\tau = A p^{-n} \exp \frac{Ea}{RT}$$

Per la determinazione delle costanti del modello di autoaccensione si può fare riferimento ad una consolidata bibliografia sperimentale:

CORRELATION	TEST APPARATUS	A	N	Ea/R
Wolfer	C.V. Bomb	0.44	1.19	8360
Kadota	Single Droplet	6.58	0.52	4400
Watson	Diesel Engine	3.45	1.02	2100
Ikegami	Free Piston Engine	0.44	1.19	4650
Spadaccini	Steady Flow	1.78E+05	1.83	*****
Spadaccini	Steady Flow	4.00E-10	1	20080
Hiroyasu	C.V. Bomb	0.01*Phi-1.04	2.5	6000
Pischinger	Steady Flow	0.0081	1.14	7813

Al fine aumentare la precisione di calcolo del tempo di autoaccensione possono adoperarsi anche espressioni più complesse, quale ad esempio quella proposta da Watson et. al. (1980) in grado di considerare anche gli effetti della composizione chimica per mezzo dell'equivalence ratio ϕ :

$$\tau_{ID} = 2.4\phi^{-0.2}\bar{P}^{-1.02} \exp\left(\frac{E_a}{R_u \bar{T}}\right)$$

Con $E_a/R_u = 2100$.

Al fine di operare un calcolo del tempo di autoaccensione in sicurezza, nella progettazione si sono adoperate correlazioni diverse prendendo come riferimento quella che ha evidenziato il ritardo di accensione più breve.

2.7 Descrizione e modellazione della combustione turbolenta

L'insorgenza di fenomeni (indesiderati) di accensione spontanea può portare allo sviluppo di fiamme od esplosioni nel reattore. Al fine di valutare gli effetti dell'eventuale innesco è stato necessario procedere alla modellazione dei fenomeni di combustione turbolenta secondo quanto descritto di seguito.

La combustione è una reazione chimica che comporta l'ossidazione di un combustibile da parte di un comburente - l'ossigeno presente nell'aria - con sviluppo di calore e radiazioni elettromagnetiche.

Il processo di combustione in un reformer avviene pressoché a volume costante ed è caratterizzato dallo stabilizzarsi di un fronte di fiamma all'interno del reattore.

Ove il processo abbia inizio bruscamente e coinvolgendo una massa di miscela rilevante, si può avere una detonazione.

L'intimo accoppiamento tra chimica e turbolenza richiede modelli matematici specifici per un'accurata risoluzione del problema. In particolare, per la risoluzione in forma chiusa delle equazioni dell'energia e delle specie chimiche è necessario fornire

un'espressione dei termini sorgenti dovuti alle reazioni chimiche mediante dei modelli di combustione turbolenta.

Essi modellano il *reaction rate* 🧪 , definito come la variazione nell'unità di tempo della concentrazione della specie chimica considerata. L'analisi diretta di questo termine tramite le espressioni tipiche della cinetica chimica, come l'equazione di Arrhenius, non consente una adeguata descrizione del fenomeno, a causa della forte interazione esistente tra fenomeni chimici e fluidodinamici (in particolare la turbolenza).

Come già accennato precedentemente, la turbolenza si manifesta con la presenza di vortici tridimensionali di grandezza variabile. Attraverso meccanismi di instabilità, generati dalla presenza di elevati gradienti di velocità nel flusso, questi vortici sottraggono energia al moto medio secondo un *trasferimento a cascata* dell'energia ossia, vengono prodotti dei vortici più piccoli che a loro volta generano vortici ancora più piccoli (secondo un processo essenzialmente non viscoso) e così via fino a quando le dimensioni sono talmente piccole che la viscosità dissipa le strutture impedendo ogni ulteriore trasferimento.

Il processo di combustione risulta notevolmente influenzato dalla presenza di un regime turbolento nel campo di moto. Il fronte di fiamma viene distorto dai vortici più grandi, che ne incrementano

l'estensione superficiale, e dai vortici più piccoli, interni al fronte, che ne aumentano lo spessore intensificandone i processi di trasferimento di energia e di massa.

Lo studio del comportamento delle fiamme turbolente viene effettuato con l'introduzione di una serie di parametri adimensionali:

- Il numero di Reynolds turbolento;
- Il numero di Damkohler;
- Il numero di Karlovitz.

Il numero di Reynolds turbolento è definito come $Re_t = \frac{u' L_I}{\nu}$ con u' il valore quadratico medio delle fluttuazioni di velocità ed L_I la *scala di lunghezza integrale*, che rappresenta una misura media della grandezza dei vortici maggiori. In condizioni di locale omogeneità ed isotropia, esso è legato al rapporto tra le grandezze dei vortici più grandi e di quelli più piccoli dalla relazione:

$$\frac{\eta}{L_I} = Re_t^{-3/4}$$

con L_I scala di lunghezza in cui avviene l'immissione di energia del flusso (scala integrale) ed η la dimensione della più piccola struttura presente nel sistema (scala di Kolmogorov).

Il numero di Damkohler Da è definito come il rapporto tra il tempo caratteristico turbolento $\tau_t = L_I/u'$ e il tempo caratteristico delle reazioni chimiche $\tau_c = s_l/w_l$ (equivalente alla scala di tempo laminare), dove s_l è lo spessore del fronte di fiamma in regime laminare e w_l è la velocità di combustione laminare.

Il numero di Karlovitz Ka è definito come il rapporto tra la scala di tempo laminare $t_l = \frac{s_l}{w_l}$ e quella turbolenta di Kolmogorov:

$$t_\eta = \left(\frac{v}{\epsilon} \right)^{1/2}$$

Questi parametri attraverso il diagramma di Borghi (figura 2.7) definiscono i diversi regimi di combustione. In tale diagramma è riportato l'andamento del rapporto u'/w_l tra la componente fluttuante della velocità e la velocità di combustione laminare vs il rapporto L_I/s_l tra la dimensione dei vortici maggiori e lo spessore del fronte di fiamma. Le diverse curve isoparametriche, corrispondenti a valori unitari dei numeri adimensionali sopra definiti, definiscono diverse regioni nel piano, caratterizzate da un diverso comportamento della fiamma.

Al di sotto della curva caratterizzata da $Re_t=1$, il regime di combustione è laminare, pertanto il fronte di fiamma risulta essere di forma sferica ed abbastanza regolare; La zona con valori di Re_t maggiore dell'unità si suddivide a sua volta in tre regioni. Per

$Ka < 1$ lo spessore della fiamma è minore della scala di Kolmogorov, di conseguenza si parla di “*flamelets*” (zone indicate come *Corrugated Flamelets* e *Wrinkled Flamelets*), ossia delle fiamme laminari corrugate: la fiamma è distorta dai vortici che ne aumentano la superficie, ma lo spessore è piccolo e localmente il fronte avanza con velocità tipiche del regime laminare. Per valori del numero di Damkohler minori dell’unità (zona a sinistra della curva $Da=1$, *well stirred reaction*) lo spessore del fronte di fiamma è grande rispetto alla scala di lunghezza integrale; il processo di combustione è regolato dalla cinetica chimica piuttosto che dai fenomeni di scambio di massa turbolenti.

In queste condizioni la combustione avviene in una parte molto estesa del dominio di fluido, in maniera tale da non rendere più distinguibile un vero e proprio fronte di fiamma. Infine, l’ultima regione, indicata come *distributed reactions*, è caratterizzata dalla presenza di un fronte di fiamma, il cui spessore non è così piccolo da poter considerare localmente proprietà vigenti in regime laminare.

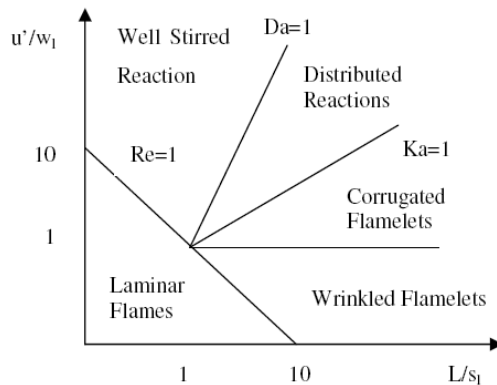


Figura 2.7 - diagramma di Borghi

Una volta definito un diagramma di questo tipo, si stabilisce, dunque, la modalità di evoluzione del fenomeno e quindi si individua una possibile strada per la modellazione del *reaction rate*.

Punto di partenza, dunque, per stabilire la modalità con la quale avviene il processo di combustione è l'analisi del numero di Damkohler. Esso, come già sottolineato, rappresenta il rapporto tra il tempo caratteristico chimico, associato all'evoluzione delle specie chimiche nelle reazioni di combustione, e il tempo caratteristico turbolento, associato alla rivoluzione di un vortice di lunghezza pari alla scala integrale di turbolenza.

Sono possibili due casi estremi:

- Per $Da \gg 1$, ovvero il tempo caratteristico turbolento è molto più grande di quello chimico, i vortici turbolenti non hanno la possibilità di penetrare nell'intimità del fronte di fiamma, che viene quindi lasciato intatto e simile a quello di una fiamma laminare monodimensionale; l'unico ruolo dei vortici turbolenti consiste nella corrugazione del fronte di fiamma che diviene frastagliato, dividendo nettamente la zona dei prodotti da quella dei reagenti (ipotesi *flamelet*); il *reaction rate* può pertanto essere espresso in termini equivalenti ad una fiamma laminare, tenendo conto del campo turbolento solo attraverso la valutazione della superficie istantanea corrugata media.
- Per $Da \ll 1$, ovvero il tempo caratteristico turbolento è molto minore di quello chimico, i vortici turbolenti riescono a miscelare efficacemente reagenti e prodotti (ipotesi di *well stirred reaction*): questa condizione semplifica l'analisi, consentendo la determinazione del reaction rate mediante un modello Arrhenius funzione del valor medio della temperatura locale.

In base alla valutazione dei tempi caratteristici descritti in precedenza, in caso di accensione spontanea all'interno del reattore risulta probabile lo stabilizzarsi di regimi intermedi tra le due condizioni estreme. Per questo motivo si è scelto di utilizzare

il modello di combustione EDC (Eddy Dissipation Concept) in quanto ritenuto idoneo a descrivere in maniera efficace lo sviluppo e la stabilizzazione di un fronte di fiamma anche per regimi di combustione intermedi.

Come discusso nei paragrafi precedenti, l'insediarsi dell'effetto della turbolenza all'interno di un flusso rende indispensabile l'analisi di componenti di velocità non deterministiche, che vanno a sovrapporre il loro effetto a quello del campo di moto medio.

Per un flusso non reattivo, l'ipotesi di Reynolds consente la soluzione del problema di chiusura della turbolenza, consentendo la determinazione del moto medio, tuttavia, subentra la difficoltà di determinare il valore corretto del *chemical reaction rate* ω in quanto un calcolo basato sulle quantità medie del flusso, condurrebbe ad errori importanti.

Scopo dell'EDC è, dunque, correlare la velocità di combustione alle fluttuazioni locali del campo di moto, prendendo in esame i valori di k ed ϵ .

Il modello EDC offre una giustificazione analitica al *reaction rate* medio, basandosi sull'assunto che la reazione avvenga in delle regioni fluide in cui prende piede la dissipazione di energia turbolenta.

Queste regioni sono occupate da strutture le cui caratteristiche dimensionali sono nell'ordine dei valori della scala di Kolmogorov η in una o due direzioni spaziali (mai nella terza).

L'EDC assume che lo stato della miscela sia determinato da:

- lo stato delle strutture fini (*fine structures*);
- lo stato del fluido contornante (*surrounding state*);
- la frazione in volume, rispetto a tutto il volume fluido, che è occupata all'istante di tempo t dalle strutture fini.

Fatte queste premesse, si costruiscono delle scale di frazione di flusso occupata dalle *fine scales* γ e delle scale di tempistica di evoluzione del fenomeno τ , sulla base di considerazioni dimensionali analoghe a quelle svolte da Kolmogorov nella trattazione del problema della turbolenza.

La combinazione delle scale di Kolmogorov (η) e di Taylor (λ) offre la base per la determinazione delle relazioni empiriche di seguito presentate.

Le frazioni spaziali vengono determinate come:

$$\gamma = (C^*)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\frac{\eta}{\lambda} \right)$$

oppure:

$$\gamma = \left(\frac{3 C_{D2}}{4 C_{D1}^2} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\nu^* \varepsilon}{k^2} \right)^{\frac{1}{4}}$$

dove il rapporto tra le costanti vale $C_v = 2,1377$. La frazione del flusso occupata dalle fine scales è modellata come γ^3 .

La scala dei tempi è:

$$\tau^* = \left(\frac{C_{D2}}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu^*}{\varepsilon} \right)^{1/2}$$

dove il primo fattore moltiplicativo vale $C_t = 0,4082$.

La velocità con cui avviene lo scambio di massa all'interno del fronte di fiamma è determinata dal rapporto γ^2/τ^* , che conferisce al mean reaction rate la seguente forma:

$$\omega_i = \frac{\gamma^2}{\tau^*} \chi (Y_i^0 - Y_i^*)$$

dove:

- χ è la frazione delle fine structures in cui effettivamente stanno avvenendo le reazioni chimiche turbolente;
- Y_i^0 è la concentrazione iniziale della specie reagente i-esima;

Se si considerano tempi di residenza infinitamente grandi, al limite per $\Delta t \rightarrow \infty$ si ha che la velocità della reazione procede come:

$$\frac{Y_i - Y^m}{\tau^*} = \omega_i$$

dove col pedice i si intendono le quantità attualizzate di frazione massica della specie i-esima disponibile, e con m le quantità di specie che stanno entrando nella zona di reazione effettiva.

Nel caso di *fast chemistry*, invece, l'equazione viene modellata imponendo:

$$\chi = \chi_1 \chi_2 \chi_3$$

dove:

- χ_1 indica la probabilità di coesistenza dei reattanti:

$$\chi_1 = \frac{(Y_{min} + Y_p)^2}{(Y_f + Y_p)(Y_o + Y_p)}$$

- χ_2 esprime il grado di riscaldamento del fronte di fiamma:

$$\chi_2 = \min \left[\frac{Y_p}{\gamma(Y_{min} + Y_p)}, 1 \right]$$

- χ_3 il limite delle reazioni dovuto alla mancanza di reagenti nella zona di combustione:

$$\chi_3 = \min \left[\frac{\gamma(Y_{min} + Y_p)}{Y_{min}}, 1 \right]$$

Avendo precedentemente posto:

$$Y_f = \frac{\bar{Y}_f}{I}$$

$$Y_o = \frac{\bar{Y}_o}{r_f}$$

$$Y_p = \frac{\bar{Y}_p}{(I + r_f)}$$

$$Y_{min} = \min [Y_f, Y_o],$$

se per 1 kg di miscela evolvente si necessita di r_f kg di ossidante (o) e si producono $(1+r_f)$ kg di prodotti della combustione (p).

Da queste considerazioni si ottiene l'equazione di Gran (1990) per il reaction rate:

$$\omega_i = -\frac{\gamma^2 \chi_i}{\tau^*} \min \left[Y_{min}, Y_p, (Y_{min} + Y_p) \gamma \right] \frac{1}{1 - \gamma^3 \chi}$$

Nel caso di chimica non istantanea, ovvero di finite-rate chemistry, gli effetti di variazione del reaction rate nel tempo sono tenuti in conto trattando le strutture fini come reagenti omogenei a pressione costante. Vale, quindi, il seguente set di equazioni di governo:

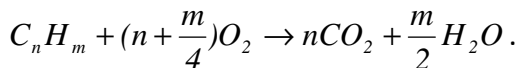
$$\begin{aligned} \frac{dh}{dt} &= 0 \\ \frac{dp}{dt} &= 0 \\ \frac{dY_i}{dt} &= \omega_i + \nu_r (Y_i^m + Y_i) \end{aligned}$$

in cui il pedice m si riferisce alle frazioni massiche attive dei reagenti, mentre il coefficiente ν_r fa riferimento al tasso di miscelamento o *mixing rate*.

La risoluzione al problema si ottiene imponendo $\chi = 1$ nell'equazione $\omega_i = \frac{\gamma^2 \chi}{\tau^*} (Y_i^0 - Y_i^*)$ e calcolando sotto tale ipotesi il valore di ω_i .

I valori di primo tentativo della soluzione della conservazione della massa della specie i -esima sono ricavati imponendo che non vi sia variazione di specie nel tempo, ovvero che la soluzione sia stazionaria.

Lo schema chimico utilizzato per il calcolo del rate di reazione laminare utilizza una reazione di ossidazione totale single step:



Capitolo 3 – Validazione dei modelli di calcolo

3.1 Validazione del modello di simulazione dello spray

Il modello per la simulazione dello spray è stato validato utilizzando dati sperimentali presenti in letteratura scientifica [14].

Il sistema di prova è costituito da una camera quiescente contenente aria ad alta pressione e temperatura ambiente, in cui viene iniettato un flusso di gasolio a temperatura ambiente.

L'iniettore è di tipo mono-foro il cui diametro è pari a 0.32 mm, la pressione di iniezione del liquido vale 100 bar.

I riscontri sono effettuati sulla base della lunghezza di penetrazione dello spray in funzione del tempo e della pressione del vessel (figure 3.1 e 3.2).

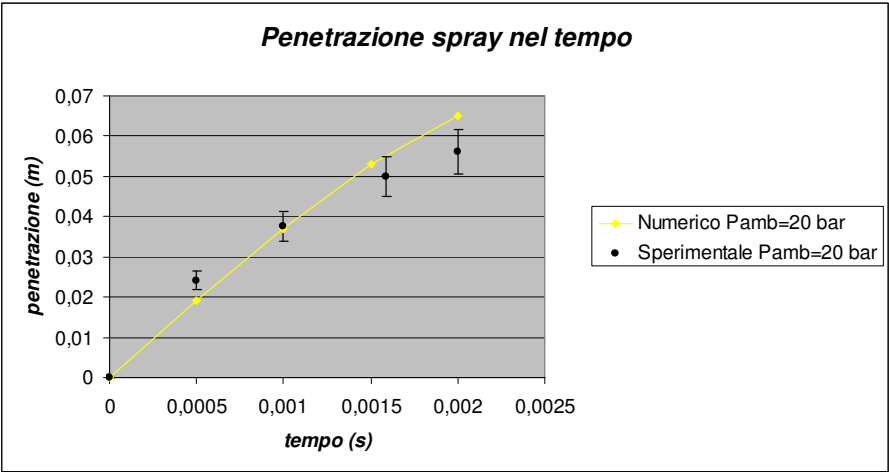


Figura 3.1 raffronto fra la penetrazione dello spray calcolata e sperimentale per pressione del vessel di 20 bar.

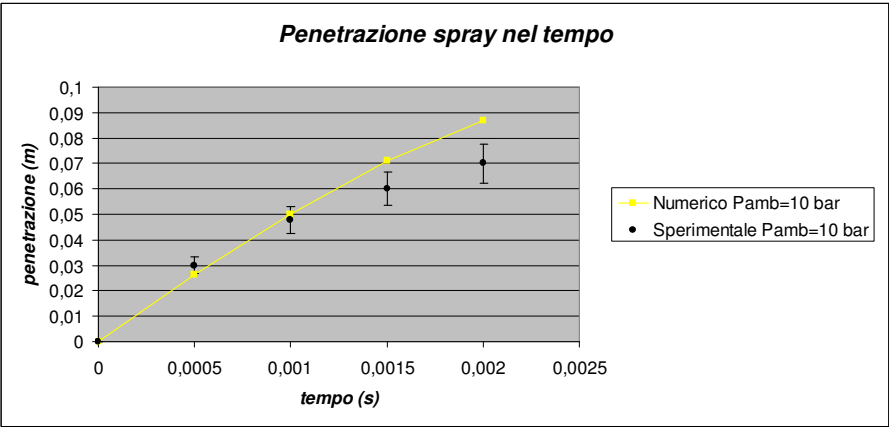


Figura 3.2 raffronto fra la penetrazione dello spray calcolata e sperimentale per pressione del vessel di 10 bar.

La risoluzione della griglia è un fattore critico; le analisi svolte hanno infatti evidenziato che infittendo progressivamente la griglia di calcolo si ottengono risultati sempre più precisi fino al raggiungimento di un valore ottimale oltre il quale ulteriori infittimenti peggiorano il risultato della simulazione.

Un'analisi di sensibilità rispetto alle dimensioni della griglia di calcolo è riportata in figura 3.3.

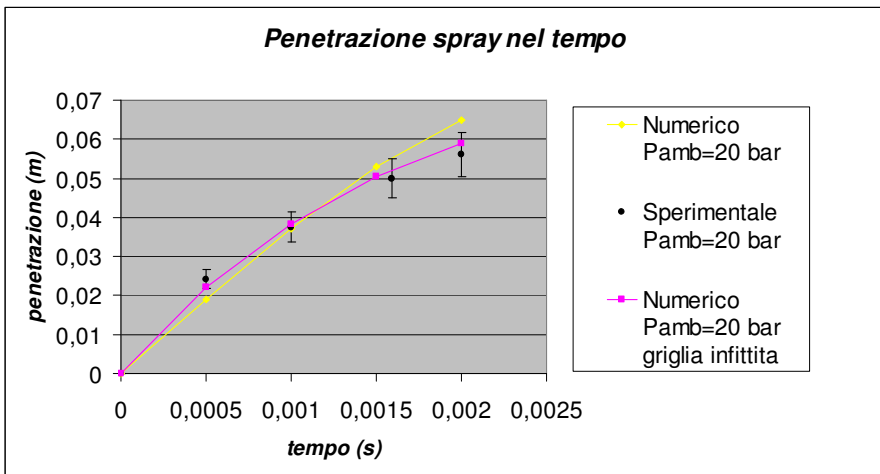


Figura 3.3 raffronto fra la penetrazione dello spray calcolata con griglia normale (81000 celle) e griglia fitta (196000 celle) per pressione del vessel di 20 bar.

Il valore di fittezza ottimale della griglia si ottiene per dimensioni caratteristiche delle celle pari a circa 2 volte il diametro dell'iniettore.

Nelle figure 3.4-3.6 si riporta la distribuzione delle gocce di gasolio in funzione del tempo per iniezione in ambiente a 10 bar; la scala cromatica indica la differente penetrazione dello spray nel tempo.

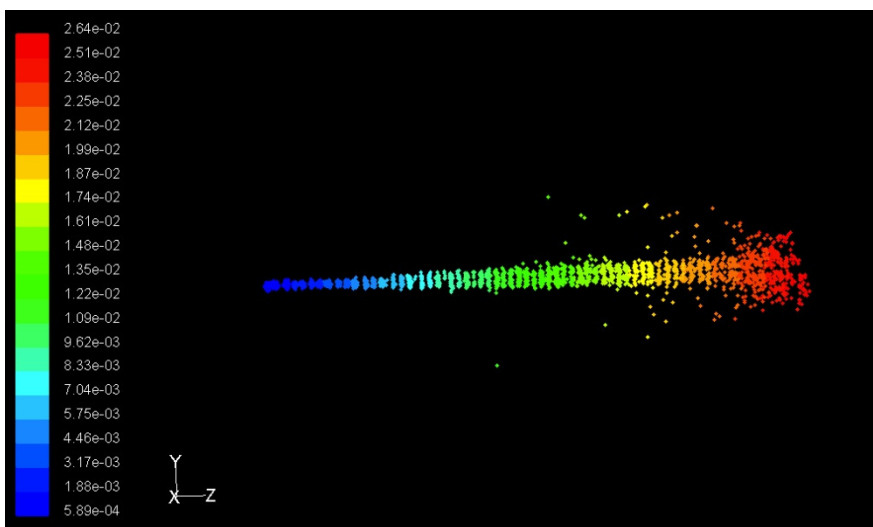


Figura 3.4 - dispersione delle gocce per iniezione in ambiente a 10 bar, residence time 0.0005 s.

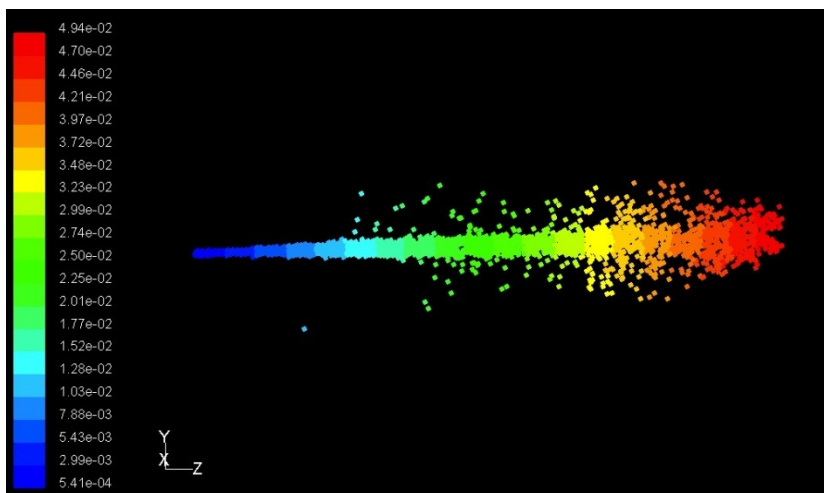


Figura 3.5 - dispersione delle gocce per iniezione in ambiente a 10 bar, residence time 0.001 s.

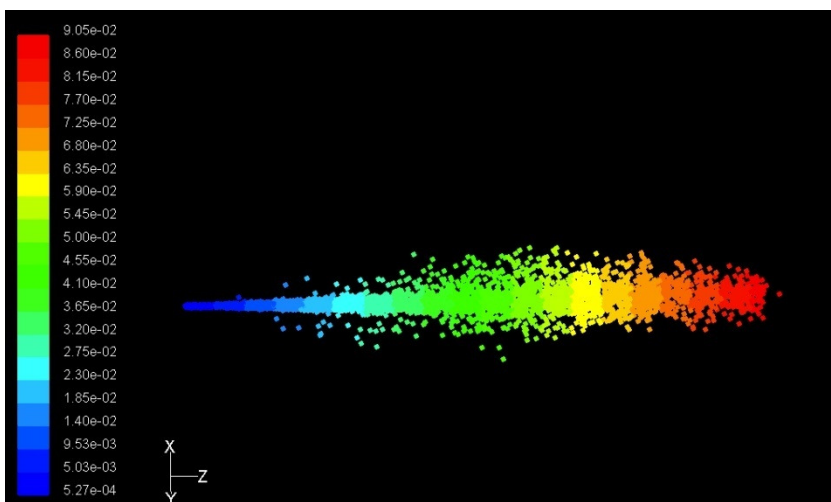


Figura 3.6 - dispersione delle gocce per iniezione in ambiente a 10 bar, residence time 0.002 s.

Successivamente alle attività di progettazione del reattore, si è provveduto ad effettuare, nell'ambito dell'attività di dottorato, dei test di laboratorio su singoli componenti costituenti il reattore.

In particolare, per quanto concerne all'iniettore del reformer per idrocarburi liquidi, sono stati condotti degli esperimenti in laboratorio volti a determinare l'ampiezza del cono di spray in condizioni stazionarie, per iniezione in aria a temperatura e pressione ambiente.

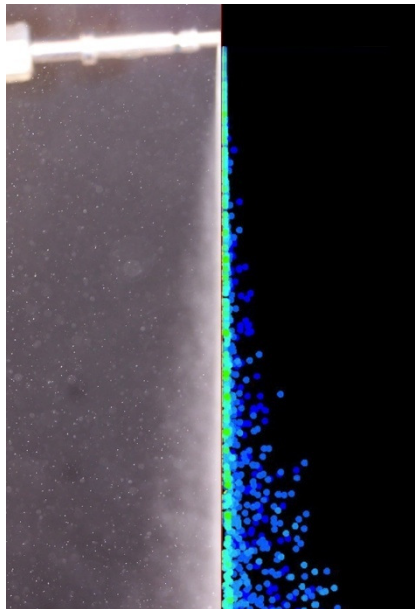


Figura 3.7 - dispersione delle gocce per iniezione in ambiente di gasolio, pressione di iniezione: 25 bar – la colorazione è proporzionale ai diametri medi delle gocce.

Il fluido utilizzato per gli esperimenti è gasolio, il raffronto qualitativo fra le immagini sperimentali, determinate per mezzo di una fotocamera, con quelle ottenute mediante simulazione CFD ha evidenziato una capacità predittiva soddisfacente, come evidenziato dalla figura 3.7.

3.2 Validazione del modello di calcolo globale

3.2.1 Il reformer “Direct”

Il reformer “Direct” è stato realizzato presso l’Università di Fraunhofer (Germania) nell’ambito di un progetto finanziato dall’Unione Europea, a cui hanno partecipato svariate aziende (tra cui il centro ricerche Fiat) ed Università Europee.

I dati sperimentali sono stati gentilmente forniti dalla ALPPS – Advanced Low Pollution Power Systems ed utilizzati per la validazione del modello globale, attraverso il raffronto con i valori estrapolati dall’utilizzo del modello fluidodinamico.

Il reattore, schematizzato in fig. 3.8 presenta in testa il sistema di iniezione di combustibile, costituito da due iniettori concentrici, uno di aria, l’altro di gasolio.

L'iniettore di gasolio costituisce il corpo interno.

Poco sotto il sistema di iniezione sono situati 12 fori per l'adduzione di aria secondaria e vapor d'acqua.

Il miscelamento dei fluidi avviene all'interno del reattore, il quale è isolato termicamente dall'esterno grazie all'impiego di materiali ceramici e minerali, la miscela giunge poi al catalizzatore in rodio depositato su un supporto metallico.

Lo scopo della presente validazione del modello è quello di correlare i risultati sperimentali a quelli teorici, oltre che a fornire una spiegazione al cattivo funzionamento del reformer per bassi valori del rapporto S/C (cfr. capitolo 1).

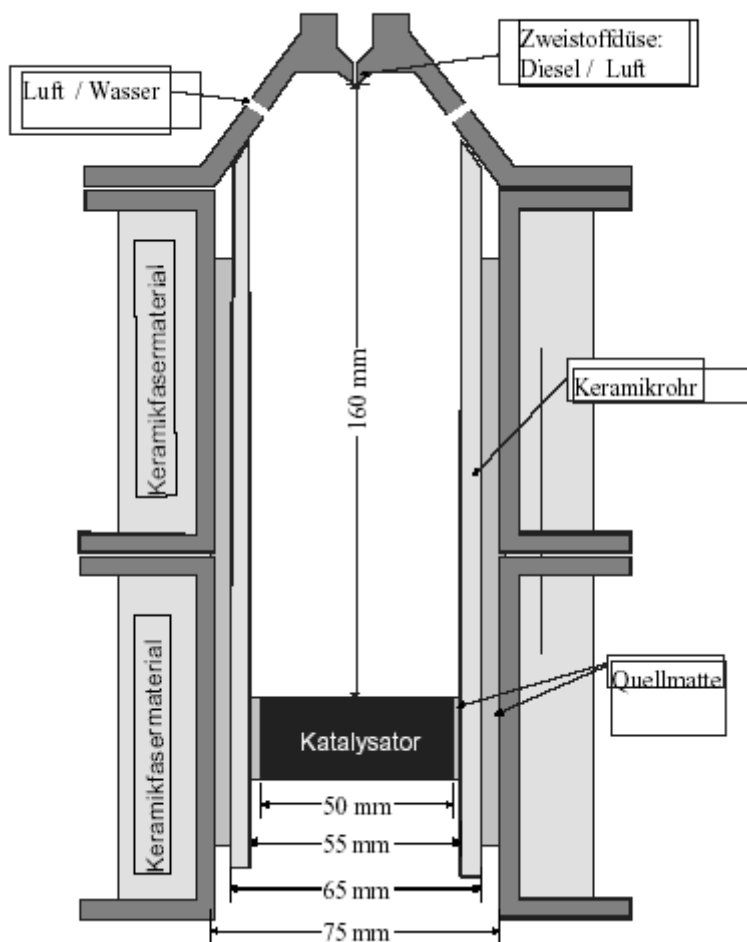


Figura 3.8 – rappresentazione schematica del reattore

3.2.2 Dominio di calcolo e condizioni al contorno

Data la simmetria che caratterizza la geometria in esame, è stato simulato soltanto uno spicchio di reattore pari ad $1/12$ del totale (30° - figura 3.9) imponendo delle condizioni di simmetria sulle facce laterali.

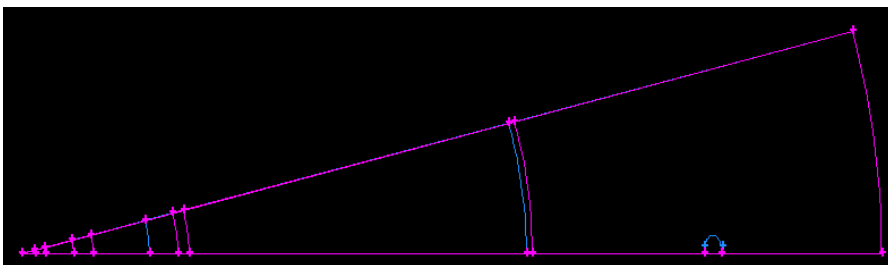


Figura 3.9 – vista dall’alto della geometria del reformer

La condizione al contorno utilizzata per le pareti consiste nell'imposizione di una velocità di scorrimento nulla e di flusso di calore nullo attraverso la superficie.

Dal punto di vista strettamente fluidodinamico il catalizzatore è stato trattato come un mezzo poroso equivalente, i parametri fluidodinamici del poroso sono stati ricavati con un'ulteriore simulazione fluidodinamica, che ha permesso di determinare la perdita di carico in una singolo canale.

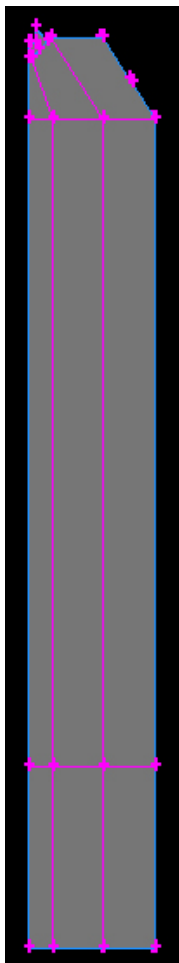


Figura 3.10 – vista frontale della geometria del reformer

Le condizioni al contorno per l'ingresso e l'uscita del fluido sono rispettivamente di tipo mass-flow-inlet e pressure-outlet.

La condizione di mass-flow-inlet impone la velocità del fluido in direzione normale alla faccia e verso entrante al dominio fluido; il valore della velocità viene ricavato ad ogni iterazione in funzione della densità del fluido, in modo da soddisfare l'equazione:

$$\dot{m} - \int_A \rho \vec{v} \cdot d\vec{A} = 0.$$

Tale condizione al contorno consente anche la specificazione delle frazioni massiche delle specie chimiche in ingresso.

La condizione di pressure-outlet imposta la velocità sulla faccia con direzione normale alla stessa, verso uscente dal dominio fluido, modulo calcolato in modo tale da ottenere una pressione sulla faccia pari a quella impostata.

I dettagli geometrici del sistema di adduzione dei reagenti è riportato alle figure 3.11 e 3.12.

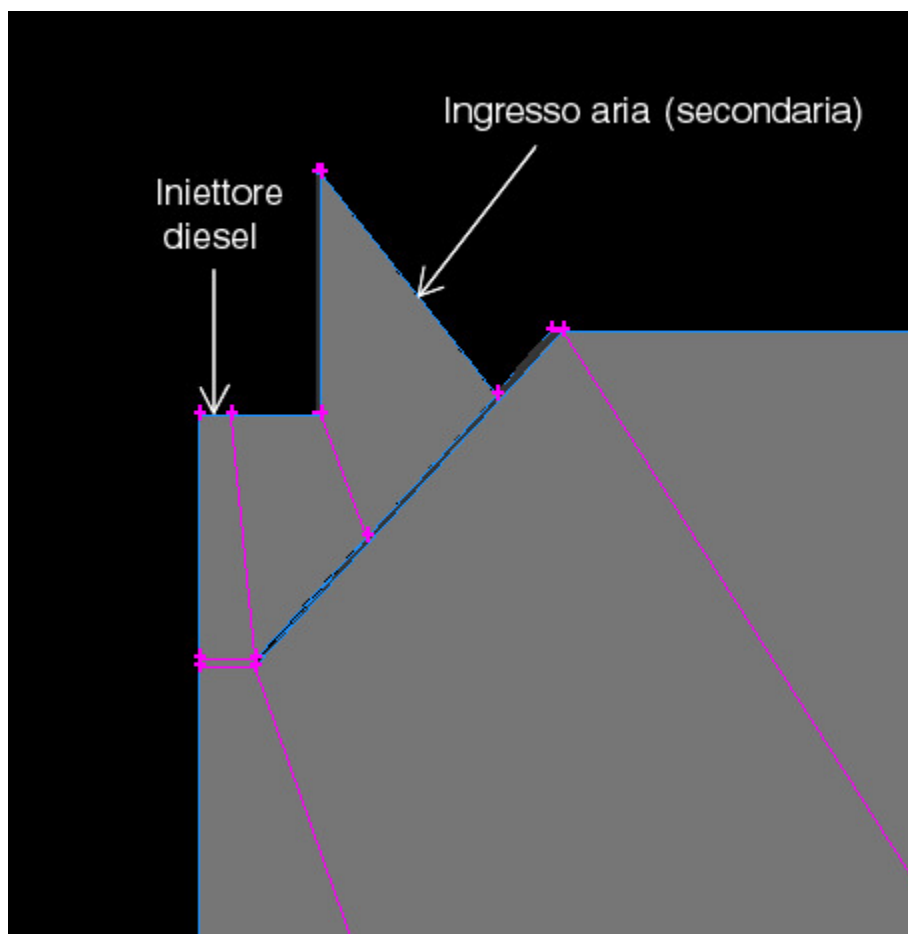


Figura 3.11 – particolare geometrico ingresso aria secondaria



Figura 3.12 – particolare geometrico ingresso aria primaria dai fori laterali

3.2.3 Parametri operativi

La portata massica di combustibile è stata calcolata assumendo una potenza termica in ingresso di 10 kW con potere calorifico di 42800 kJ/kg per il combustibile diesel.

In luogo del parametro O/C (cfr. capitolo 1) è stato utilizzato, per la determinazione delle portate di aria in ingresso, il parametro lambda definito come il rapporto fra il numero di moli di ossigeno e quello stechiometrico, funzione della quantità di combustibile presente nella miscela:

$$\lambda = \frac{n_{O_2}}{n_{O_{2,st}}}$$

La simulazione è stata condotta per lambda pari a 0.33, corrispondente ad un rapporto O/C=1, il rapporto S/C è stato fissato a 0.25, il valore sperimentalmente determinato come limite superiore del comportamento instabile (per valori di S/C superiori non si osserva produzione di particolato).

La temperatura di ingresso del combustibile diesel è pari a 70 °C, quella dell'aria primaria è di 183 °C, mentre per l'aria secondaria vale 28 °C.

La portata di aria secondaria è pari al 20% della portata di aria totale.

Per la simulazione della turbolenza è stato utilizzato un modello k- ϵ Realizable, le condizioni al contorno sono state ricavate con le formule empiriche di cui al paragrafo 2.2.3, ipotizzando un'intensità turbolenta pari al 10% dell'energia cinetica in ingresso.

3.3.3 Analisi dei risultati

Si riportano i valori delle variabili fluidodinamiche su una sezione ortogonale all'asse longitudinale del reattore e passante per il centro del reattore e dei fori di adduzione dell'aria secondaria.

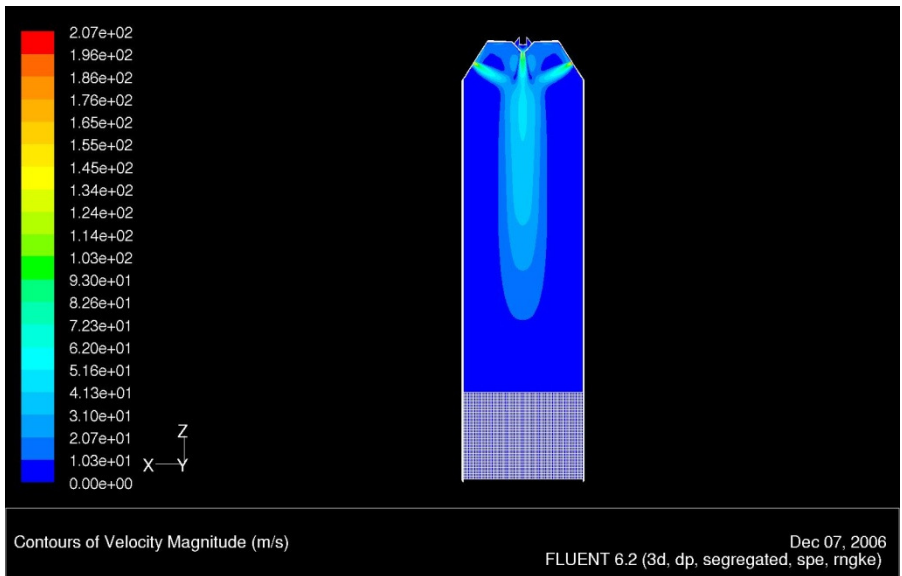


Figura 3.13 - Andamento della velocità un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria – il reticolo in basso indica la parte del reattore occupata dal catalizzatore.

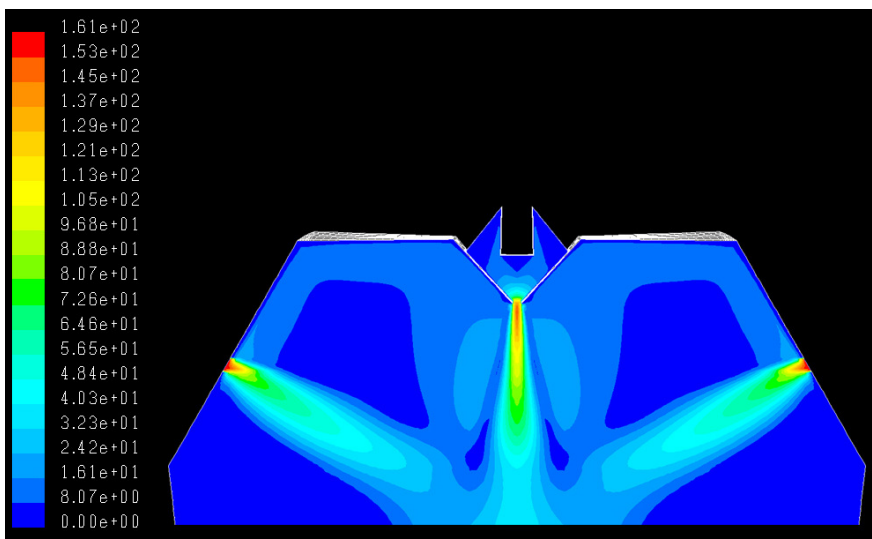


Figura 3.14 - Particolare della velocità un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria.

Attraverso l'utilizzo delle path lines, è possibile seguire il percorso del fluido internamente al reformer: si osserva è un ricircolo che fa risalire il fluido in corrispondenza della parete, tale da aumentare il flusso di specie e di energia fra la parte bassa e la parte alta del reformer (figura 3.15).

Se ciò può essere visto come un fattore positivo relativamente al trasporto di specie, in quanto comporta una maggiore uniformità della miscela, non è un fenomeno positivo dal punto di vista del trasporto di energia, in quanto va ad innalzare la temperatura nella

parte alta del reformer, dove, essendo la miscela non omogenea, possono innescarsi reazioni indesiderate di combustione.

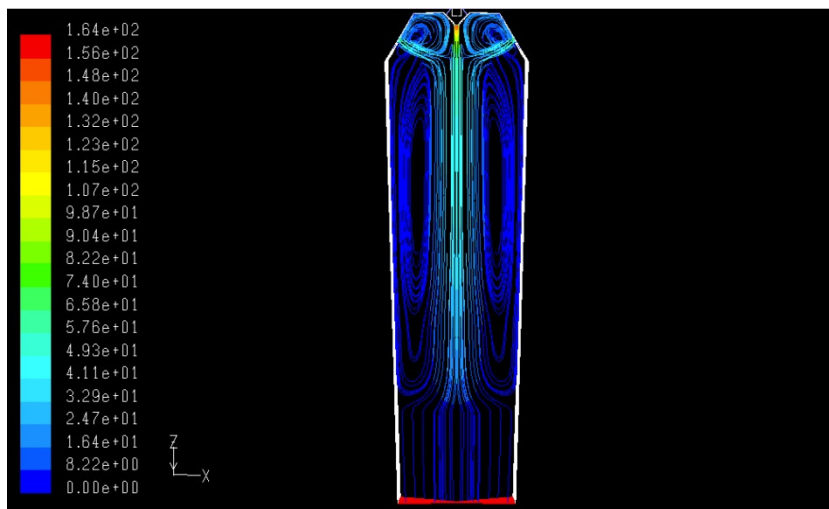


Figura 3.15 - Andamento della linee di flusso in un piano trasversale al reattore passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria. La colorazione delle streamlines evidenzia il modulo della velocità del fluido nel reattore

In figura 3.16 è riportato il profilo di temperatura, in assenza di reazioni chimiche di combustione (indesiderate), mentre le figure 3.17 e 3.18 mostrano i campi di intensità cinetica turbolenta.

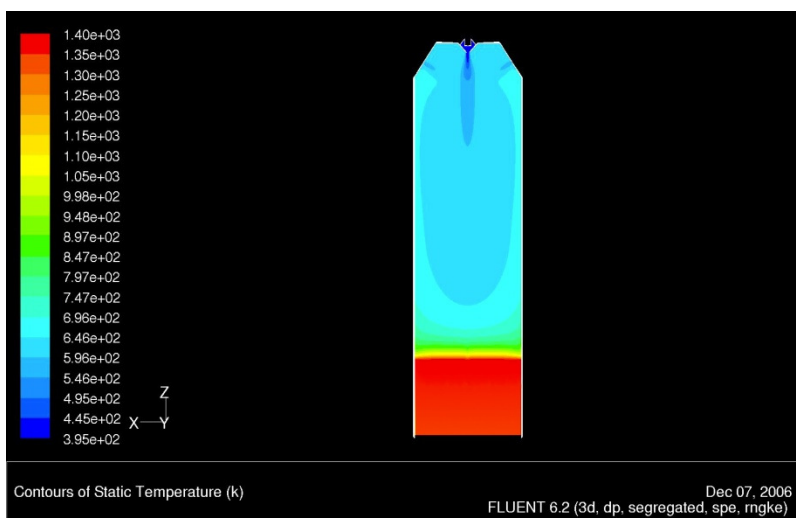


Figura 3.16 - Andamento della temperatura in un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria.

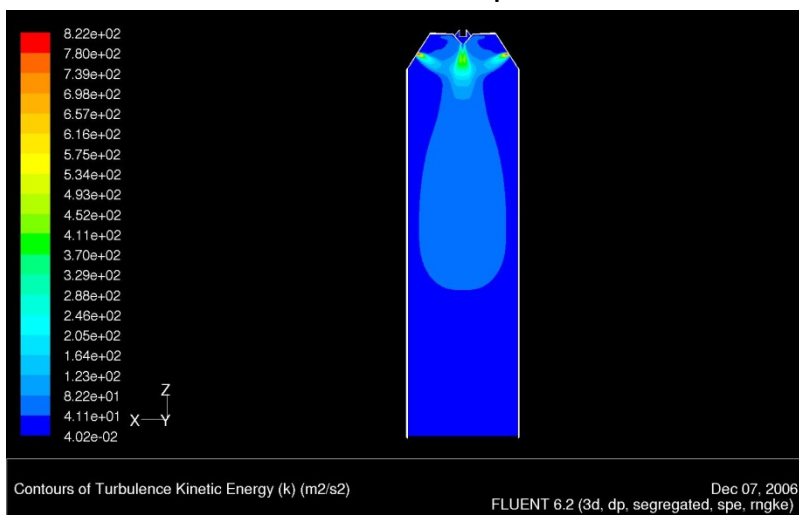


Figura 3.17 - Andamento dell'energia cinetica turbolenta (k) in un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria.

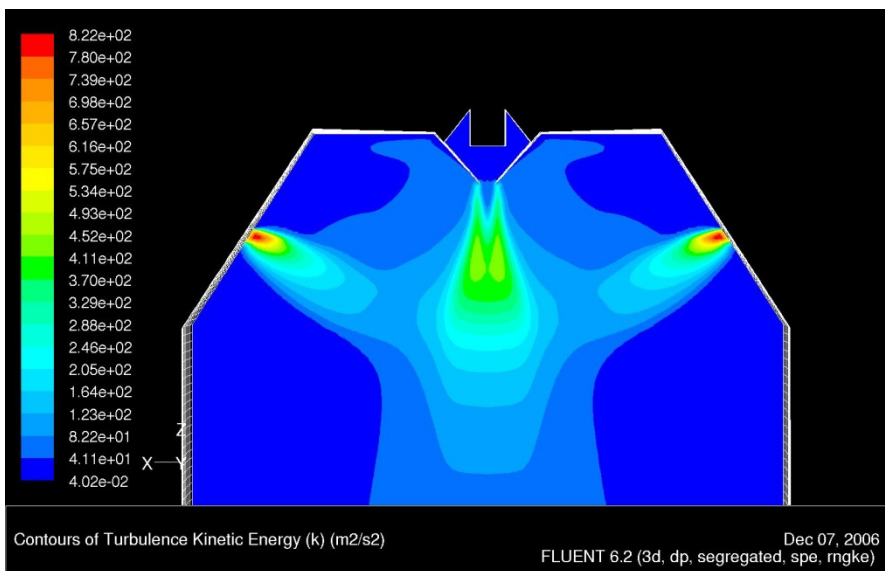


Figura 3.18 - Particolare dell'energia cinetica turbolenta (k) nella parte alta del reformer in un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria.

Il sistema di iniezione crea forte turbolenza nella parte alta del reformer, poi l'intensità turbolenta si riduce sempre più andando verso il catalizzatore.

Ciò implica una più alta capacità di miscelamento nella parte alta del reformer, grazie al trasporto di massa legato alla turbolenza .

L'iniezione di gasolio in fase liquida determina la dispersione delle gocce nel reformer riportata in figura 3.19.

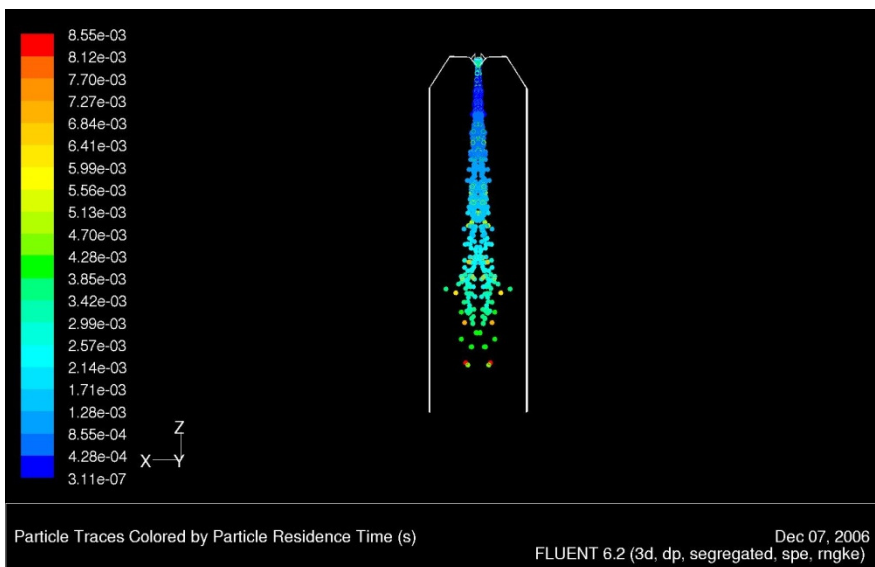


Figura 3.19 - Dispersione delle gocce di gasolio in uno spicchio di 12° del reformer.

La dispersione delle gocce di liquido nel reattore risulta fortemente non omogenea, ciò è dovuto al sistema di iniezione di aria e gasolio: la portata di aria secondaria confina le goccioline sull'asse del reformer (figura 3.20) e le trascina nella parte bassa, dove poi vengono disperse dal campo di moto.

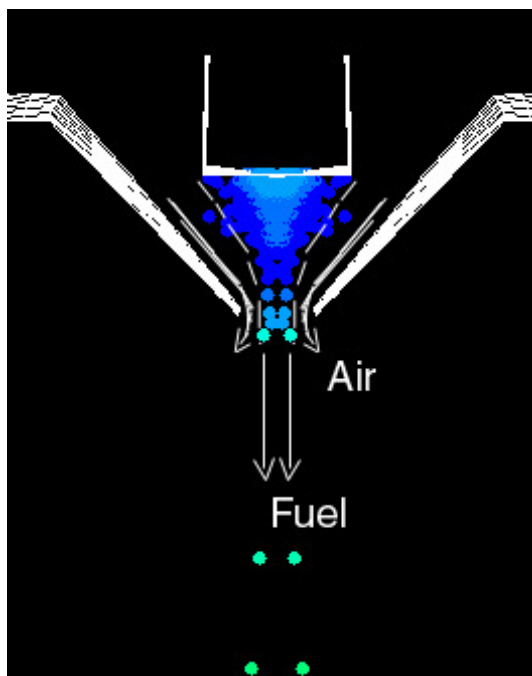


Figura 3.20– Effetto di confinamento dell’aria secondaria sul flusso di gasolio

La dispersione delle gocce avviene dunque in una zona dove l’intensità turbolenta è bassa, ed è quindi difficile assicurare l’uniformità della miscela (cfr. figura 3.17).

Il miscelamento non ottimale comporta inevitabilmente la formazione di zone nelle quali la miscela risulta in proporzioni stechiometriche o comunque nel range di infiammabilità, in queste condizioni, a causa dell’elevata temperatura, per la vicinanza del catalizzatore, la probabilità di innesco di fiamme è molto più alta

rispetto al caso in cui il miscelamento fosse avvenuto nella parte alta del reattore a temperature più basse. L'innesco delle indesiderate reazioni di combustione suddette, è confermato dai risultati ottenuti con il modello di simulazione dell'autoaccensione che individua una concentrazione di radicali instabili, precursori dell'accensione, in un'ampia fascia del reattore vicina al catalizzatore come illustrato in figura 3.21.

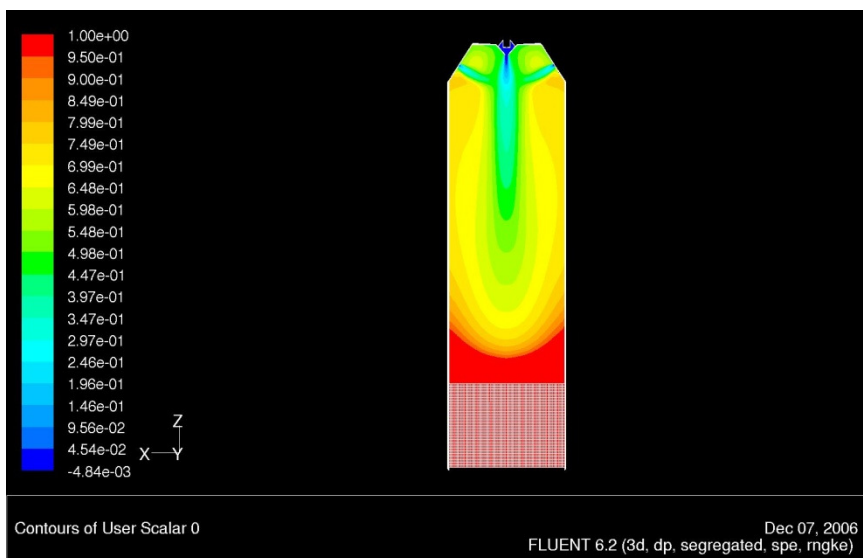


Figura 3.21 - Andamento della concentrazione adimensionalizzata dei radicali instabili nel reattore. L'autoaccensione avviene nella fascia rossa esterna al catalizzatore ($Y^*=1$).

L'applicazione del modello EDC, utilizzato per la simulazione dei fenomeni di combustione turbolenta conseguenti all'accensione spontanea della miscela, ha evidenziato lo stabilizzarsi di un fronte di fiamma nella zona del reattore ove si riscontrano sperimentalmente dei picchi di temperatura (figura 3.22).

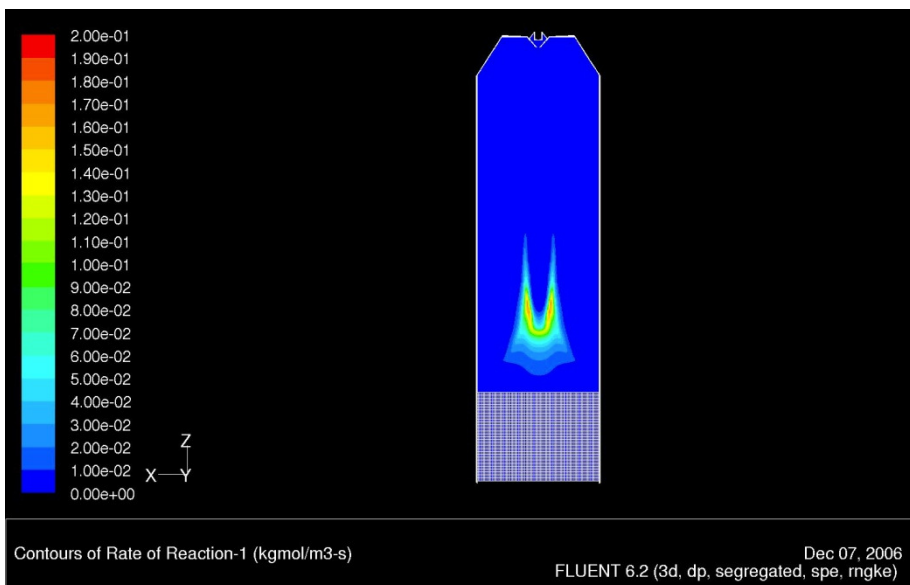


Figura 3.22 - Andamento del reaction rate della reazione di ossidazione totale in un piano passante per l'asse dei fori di iniezione dell'aria primaria.

La combustione non è in grado di consumare interamente il combustibile presente nella miscela, in quanto le reazioni avvengono in difetto di ossigeno. La distribuzione della frazione

massica residua di combustibile al catalizzatore è riportata al grafico in figura 3.23.

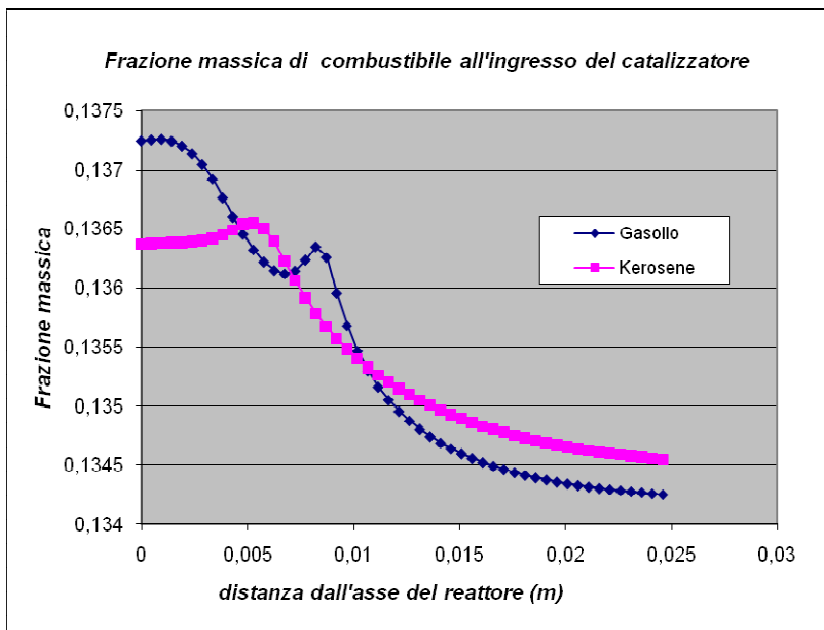


Figura 3.23 - Andamento della frazione massica di combustibile al catalizzatore in presenza di combustione.

Facendo lavorare il reformer con valori del rapporto S/C maggiori di 0.25, il più alto quantitativo di acqua diluisce maggiormente la miscela e ne aumenta il calore specifico, con conseguente aumento della temperatura di autoiniezione della miscela.

Simulazioni condotte con rapporto S/C pari a 0.35 e 0.5 hanno scongiurato la comparsa di fiamme, nonostante la formazione di

zone di miscela stechiometrica. Tali risultati sono in accordo con i dati rilevati sperimentalmente, in quanto per valori di S/C superiori a 0.3 il reformer presenta funzionamento sufficientemente stabile e produzione di particolato trascurabile o comunque contenuta.

Per condizioni di funzionamento stabile è possibile applicare il modello fenomenologico per la descrizione termica del catalizzatore, con risultati di accuratezza soddisfacente, come riportato dal confronto fra i profili di temperatura assiale nel catalizzatore (figura 3.24).

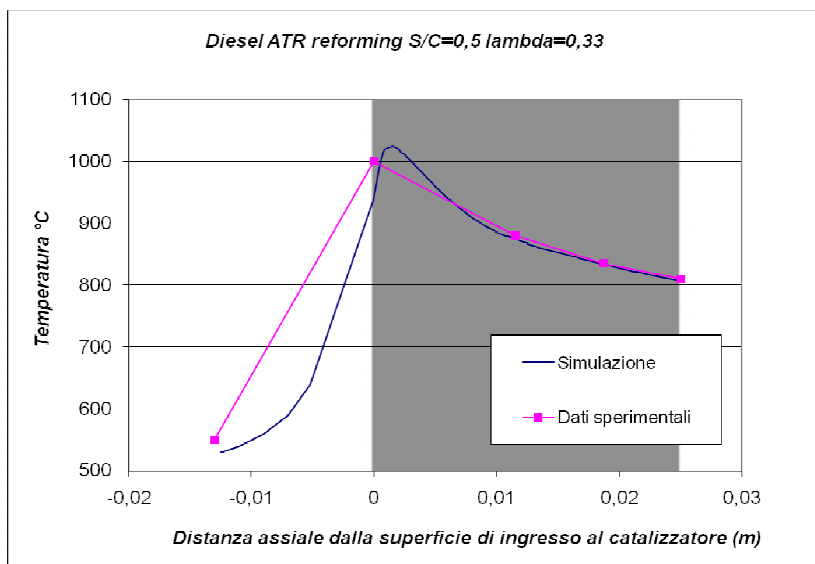


Figura 3.24 - Andamento della temperatura lungo l'asse del reattore in condizioni di funzionamento stabile.

La simulazione del reformer direct, progettato e sperimentato presso l'Università di Fraunhofer (Germania), ha determinato due risultati fondamentali per lo sviluppo del nuovo sistema:

- 1) Ha consentito di mettere a punto e validare dei modelli di simulazione numerica con ottime capacità predittive, che si sono rivelati fondamentali in fase di ingegnerizzazione;
- 2) Ha consentito una comprensione approfondita dei fenomeni fisici e chimici alla base dei problemi di funzionamento del reattore, consentendo così di determinare le possibili soluzioni successivamente perseguite nella progettazione del nuovo sistema.

Con particolare riferimento al punto 2), è opportuno evidenziare i problemi connessi alla formazione di zone stechiometriche nella parte bassa del reattore, poco sopra il catalizzatore. Ciò può determinare, in talune condizioni, lo sviluppo di fiamme lungo l'asse del reformer, poco prima dell'ingresso del catalizzatore; le alte temperature raggiunte in quel punto deformano parte del supporto metallico del catalizzatore, come osservabile in figura 3.25 [13]. L'innesco delle reazioni di combustione costituisce inoltre l'attivazione dei meccanismi di formazione del particolato descritti al paragrafo 1.2.3, con i risultati evidenziati in figura 3.26.

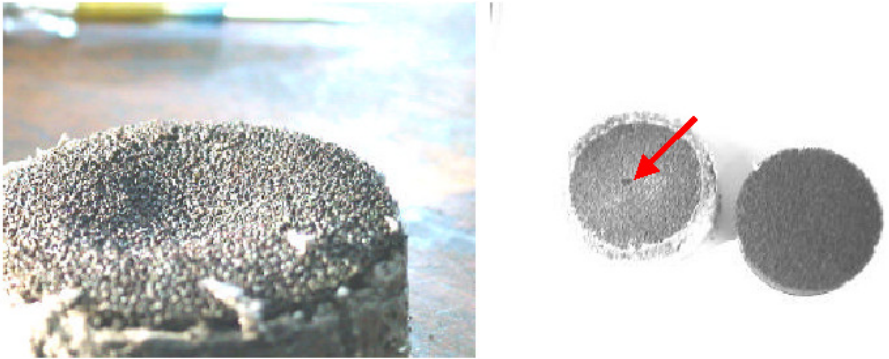


Figura 3.25 – Catalizzatore metallic foam support, deformazione nella parte centrale causata dall’alta temperatura che si sviluppa a seguito della combustione.



Figura 3.26 – Catalizzatore intasato dal particolato.

I risultati ottenuti hanno dunque orientato la progettazione verso lo sviluppo di sistemi di miscelazione altamente performanti, al fine di ottenere un flusso al catalizzatore il più omogeneo possibile.

Capitolo 4 – Progettazione e sperimentazione di un reformer per combustibili liquidi

4.1 Premessa

Come già evidenziato nel capitolo precedente, l'esperienza acquisita nella simulazione del reformer direct, ha determinato la convinzione che per determinare il corretto funzionamento di un reformer per combustibili liquidi, è fondamentale lo sviluppo di sistemi di miscelazione altamente performanti, al fine di ottenere un flusso al catalizzatore il più omogeneo possibile.

Va inoltre necessariamente osservato che, da un punto di vista tecnico, una corretta vaporizzazione e miscelazione degli idrocarburi al comburente è tanto più difficile quanto più questi sono pesanti.

Infatti, all'aumentare del peso molecolare aumenta la temperatura di ebollizione e si riduce la temperatura di auto iniezione, questo comporta una grande difficoltà a vaporizzare il fluido senza incorrere in fiamme o esplosioni.

Inoltre il basso rapporto $\frac{m}{n}$ aumenta la tendenza alla formazione di particolato.

In quest'ottica, è evidente che il refoming del gasolio rappresenta la condizione più impegnativa per lo sviluppo di sistemi di produzione di idrogeno on-board.

Delle complicazioni aggiuntive insorgono qualora si decida di impiegare la tecnologia dell'ossidazione parziale per evitare il consumo di acqua a bordo del veicolo: l'introduzione di un certo quantitativo di acqua avrebbe consentito di ridurre drasticamente la tendenza alla formazione del particolato (cfr. paragrafo 1.2.3), avrebbe diluito la miscela e aumentane il calore specifico, con conseguente soppressione di eventuali principi di autoaccensione.

E' probabilmente per i motivi elencati che lo sviluppo di sistemi stabili ed in grado di garantire durate di funzionamento adeguate, per l'ossidazione parziale del gasolio finalizzata alla produzione di idrogeno, rappresenta ancora un obiettivo per il mondo scientifico.

4.2 Obiettivi

La progettazione del sistema è stata focalizzata sull'utilizzo di gasolio come combustibile di riferimento. In considerazione di quanto esposto nel paragrafo 4.1 è evidente che, con i dovuti

accorgimenti, un reattore in grado di gestire correttamente il reforming del gasolio possa operare correttamente anche con idrocarburi più leggeri, quali benzina e kerosene.

Il reattore è stato sviluppato per operare senza impiego di acqua (ossidazione parziale) ed erogare circa 10 kW termici a pieno carico, corrispondenti ad una portata di combustibile di circa 1.26 kg/h, assumendo per il gasolio un potere calorifico di circa 4.3 MJ/kg.

E' richiesta al reattore una flessibilità di esercizio tale da poter parzializzare il carico fino al 20% delle condizioni di funzionamento nominali.

Si richiede che lo startup del reattore avvenga tramite il preriscaldamento dei flussi in ingresso mediante l'utilizzo di resistenze elettriche.

4.3 La camera di miscelamento

Come già evidenziato in premessa, il sistema di vaporizzazione e miscelazione del combustibile è stato considerato, ai fini della progettazione, come sistema indispensabile al corretto funzionamento del reformer.

Ne discende la particolare attenzione posta nello sviluppo di un sistema di miscelazione altamente performante ed in grado di assicurare rate di evaporazione elevati anche a basse temperature e flusso in uscita più omogeneo possibile.

Il gasolio presenta una temperatura di autoaccensione di circa 220 °C ed un range di ebollizione compreso tra 170 e 360 °C (il range è dovuto al fatto che il combustibile in oggetto è multicomponente). Ne conseguono delle difficoltà oggettive a vaporizzare completamente il combustibile senza incorrere in fenomeni di autoaccensione.

Nella progettazione del sistema sono stati sfruttati alcuni fenomeni fisici che rendono possibile la completa evaporazione del combustibile senza incorrere nel fenomeno dell'autoaccensione.

Infatti il range di ebollizione considerato (170 - 360 °C) fa riferimento all'evaporazione del solo combustibile a pressione atmosferica. Nel caso in cui, mantenendo il valore della pressione totale costante e pari al valore della pressione atmosferica (quella a cui opera il reattore), si provveda ad introdurre altri gas (nel caso specifico: aria) si ottiene una riduzione della pressione parziale delle specie chimiche che compongono il gasolio con il risultato di facilitare il processo di evaporazione.

Al fine di ridurre il più possibile la pressione parziale del gasolio, si è deciso impiegare tutto il flusso di aria a disposizione nella camera di miscelamento evitando così ulteriori iniezioni secondarie o terziarie di aria.

Inoltre l'innesco della combustione, in seguito alla formazione di una miscela stechiometrica ad alta temperatura, non è istantaneo ma avviene dopo un certo tempo dal determinarsi delle condizioni

di autoaccensione. Questo tempo, detto “ritardo di accensione”, dipende dalle condizioni di pressione e temperatura del sistema.

Si è quindi cercato di sviluppare un sistema in grado di miscelare il fluido in un tempo inferiore a quello di autoaccensione, così da evitare lo sviluppo di fiamme od esplosioni in quanto la composizione della miscela aria/combustibile a regime non è infiammabile perché troppo ricca in combustibile.

Da tale requisito discendono ulteriori vincoli progettuali: per vaporizzare miscele molto ricche in combustibile in tempi brevi ed a temperature relativamente basse (200-300 °C) si necessita di elevate superfici esposte (nebulizzazione spinta del combustibile) ed elevata capacità di trasferimento di massa fra il bulk fluido ed il volume circostante le gocce (elevati gradienti di concentrazione).

Inoltre si è cercato di contenere al massimo le dimensioni della camera di miscelamento al fine di ottenere una pronta risposta nei transitori di variazione del carico e di ridurre la massa di fluido complessiva che può trovarsi ad un determinato istante di tempo in condizioni di auto-accensione.

Ai fini di perseguire gli obiettivi progettuali previsti, mediante il soddisfacimento dei requisiti tecnici precedentemente individuati, si è pensato ad una geometria in grado di mantenere il gasolio liquido nebulizzato in rotazione ed in sospensione all'interno della camera di miscelamento. Questo consente di ottenere tempi di residenza del gasolio nebulizzato all'interno della camera, mantenendo caratteristiche geometriche di compattezza.

La geometria definitiva della camera di miscelamento è stata determinata sulla base delle simulazioni fluidodinamiche condotte per oltre un anno attraverso l'utilizzo dei modelli già descritti, con l'obiettivo di massimizzare l'uniformità della miscela ac catalizzatore.

La camera è composta da un volume cilindrico alimentato da n.9 fori da 1,3 mm di diametro ciascuno per l'adduzione dell'aria e presenta un'appendice in cui viene introdotto l'iniettore per il gasolio.

I fori sono posti in maniera tale da creare un vortice rotazionale in senso antiorario centrato rispetto all'asse della camera (figura 4.1).

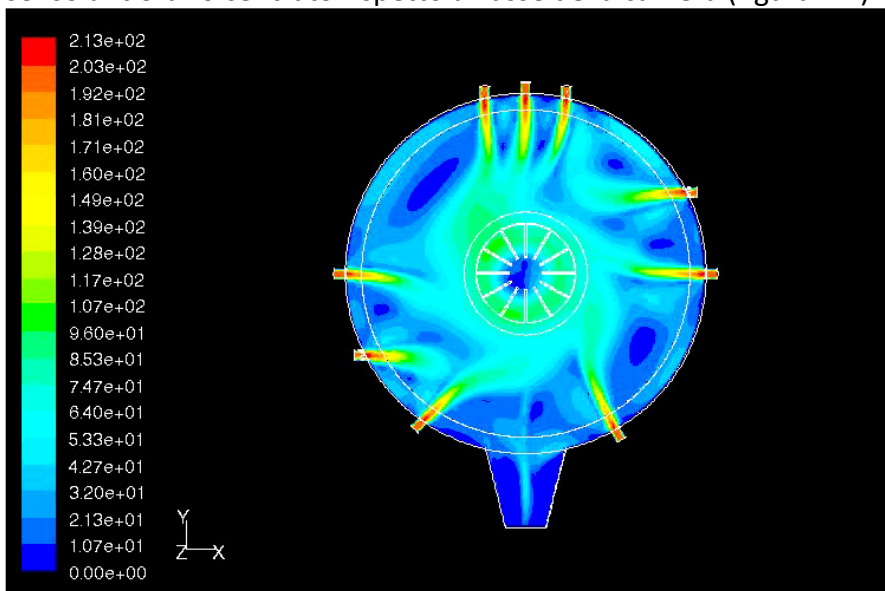


Figura 4.1 – simulazione della camera di miscelamento – campo di velocità (valore assoluto – m/s)

La sospensione delle gocce di gasolio all'interno della camera si determina in funzione del bilancio fra le forze di inerzia e quelle aerodinamiche. Infatti le gocce, messe in rotazione dal flusso gassoso, tenderebbero per effetto delle forze centrifughe a urtare sulle pareti laterali della camera. Nell'avvicinarsi alle pareti laterali però le gocce intercettano i flussi in ingresso e per effetto delle forze aerodinamiche vengono spinte nuovamente verso il centro della camera.

Si determina quindi un equilibrio dinamico che porta ad una fluttuazione del moto di ciascuna goccia rispetto ad una traiettoria concentrica all'asse della camera di miscelamento.

Il raggio della traiettoria media, su cui si muove ciascuna goccia, è determinata dal diametro della stessa: infatti le forze di inerzia che tendono a confinare le gocce all'esterno della camera dipendono linearmente dalla massa, dunque dal cubo del diametro, mentre le forze aerodinamiche che spingono le gocce al centro della camera dipendono linearmente dalla superficie esposta al flusso, e pertanto dal quadrato del diametro.

Per i motivi esposti al ridursi della dimensione delle gocce le forze aerodinamiche diventano predominanti.

Ciò garantisce che solo le gocce di massa trascurabile (diametro piccolissimo) sono in grado di raggiungere l'orifizio di uscita e quindi evacuare la camera. Tale condizione va a vantaggio dell'omogeneizzazione della miscela, poiché le quantità di gasolio che abbandonano la camera di miscelamento in fase liquida sono marginali.

La disposizione ed il numero di fori di adduzione di aria è fondamentale per determinare le condizioni di sospensione del gasolio nebulizzato: configurazioni geometriche non ottimizzate (si vedano gli esempi riportati alle figure 4.2-4.4) comportano o la fuoriuscita precoce del flusso liquido (con evidenti problemi di miscelazione) o l'adesione del fluido sulle pareti laterali, con ripercussioni drammatiche dal punto di vista della riduzione delle superfici evaporative.

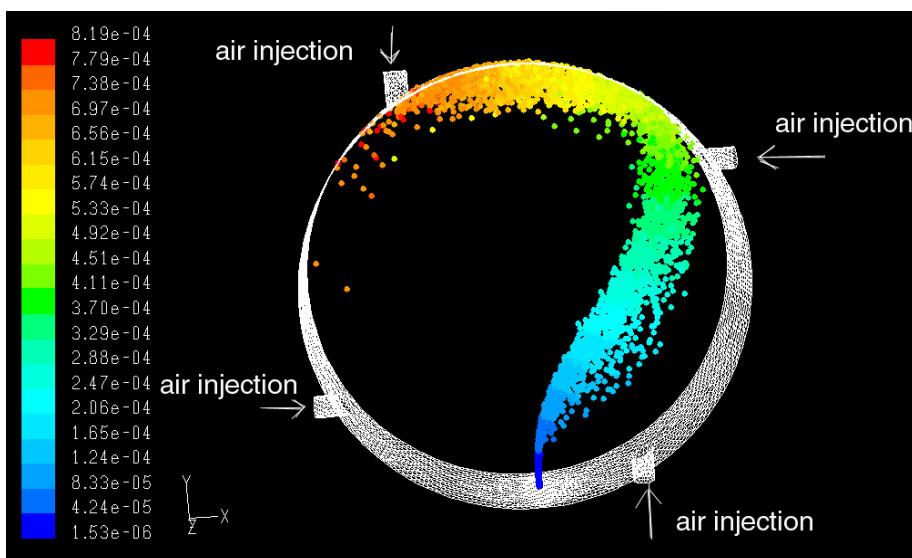


Figura 4.2 – geometrie non ottimizzate fluidodinamicamente – caso 1 - adesione del flusso di gasolio alle pareti della camera – colorazione delle gocce in funzione del tempo di residenza (s)

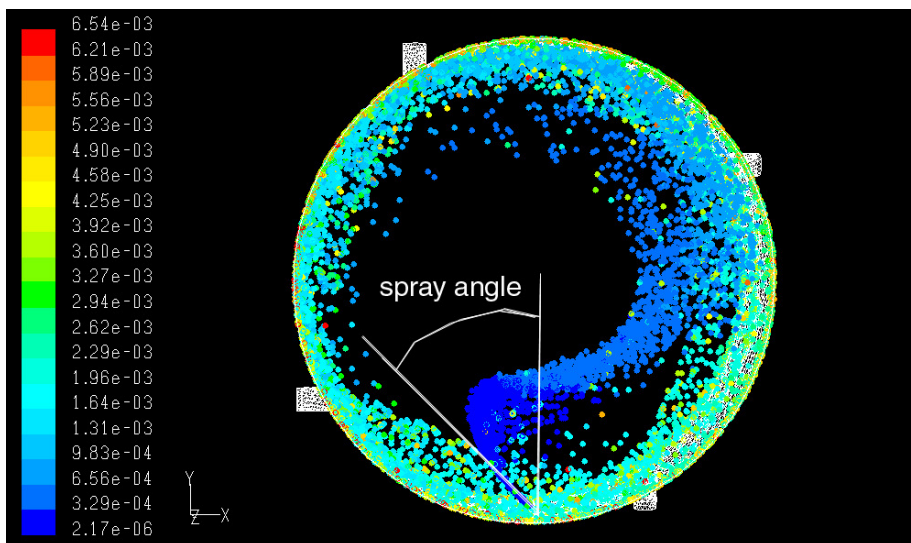


Figura 4.3 – geometrie non ottimizzate fluidodinamicamente – caso 2 - adesione del flusso di gasolio alle pareti della camera – colorazione delle gocce in funzione del tempo di residenza (s)

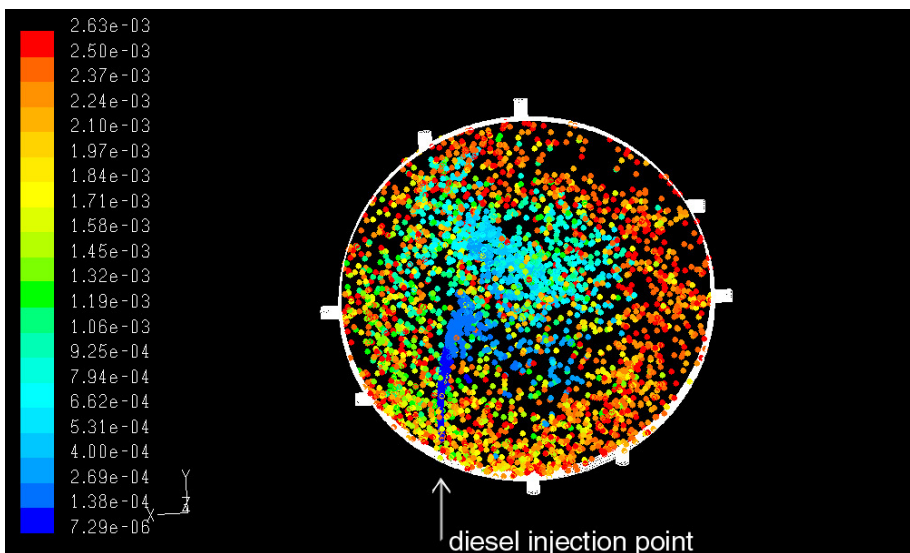


Figura 4.4 – geometrie non ottimizzate fluidodinamicamente – caso 3 - adesione del flusso di gasolio alle pareti della camera – colorazione delle gocce in funzione del tempo di residenza (s)

L'iniettore del gasolio è composto da un corpo cilindrico ortogonale alla camera di miscelamento, il foro di iniezione è localizzato sulla superficie laterale dell'iniettore e l'asse del foro è parallelo al piano della camera di miscelamento.

Il campo di moto in camera di miscelamento è tale da determinare valori medi di velocità e turbolenza elevati al fine di ottenere elevate capacità di trasferimento di massa fra il bulk fluido ed il volume circostante le gocce.

L'orifizio di uscita del flusso miscelato (figura 4.5) presenta delle alette in grado di interrompere o comunque limitare il moto di swirling presente in camera di combustione.

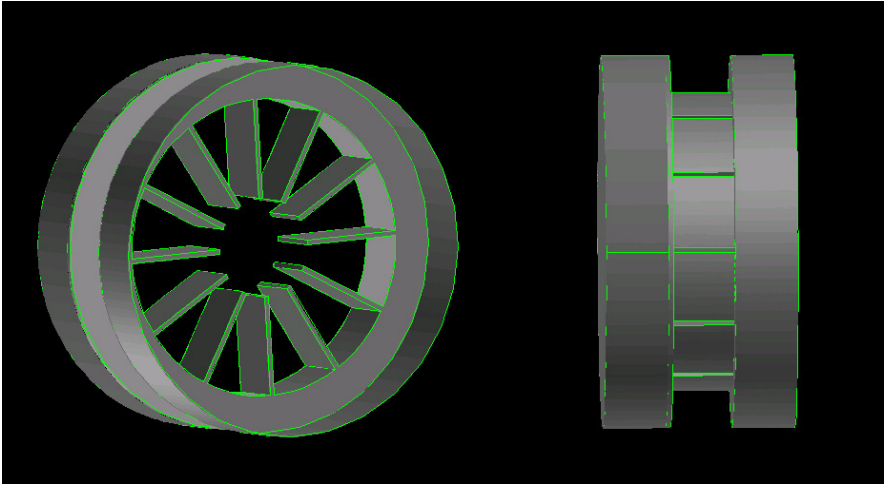
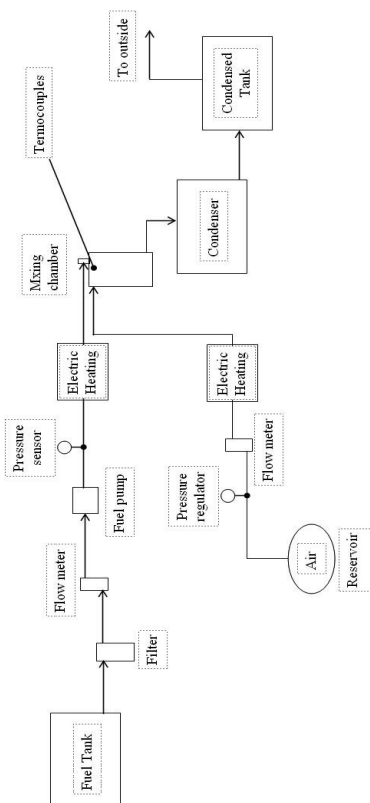


Figura 4.5 – orifizio di uscita del flusso miscelato

4.4 La sperimentazione della camera di miscelamento

La sperimentazione della camera è stato condotta, nell'ambito dell'attività di dottorato, presso i laboratori dell'Università di Roma "Tor Vergata".

Il set-up sperimentale è riportato nello schema a blocchi seguente:



Il banco consente il riscaldamento e la pressurizzazione dei flussi in ingresso alla camera di miscelamento. La camera inietta in un tubo di quarzo attraverso cui è possibile valutare visivamente la fuoriuscita di gasolio liquido (figure 4.6 – 4.8). All'estremità finale del tubo è fissata una flangia di raccordo per la connessione al condensatore (figura 4.9), a valle del quale è possibile raccogliere una parte del gasolio vaporizzato.

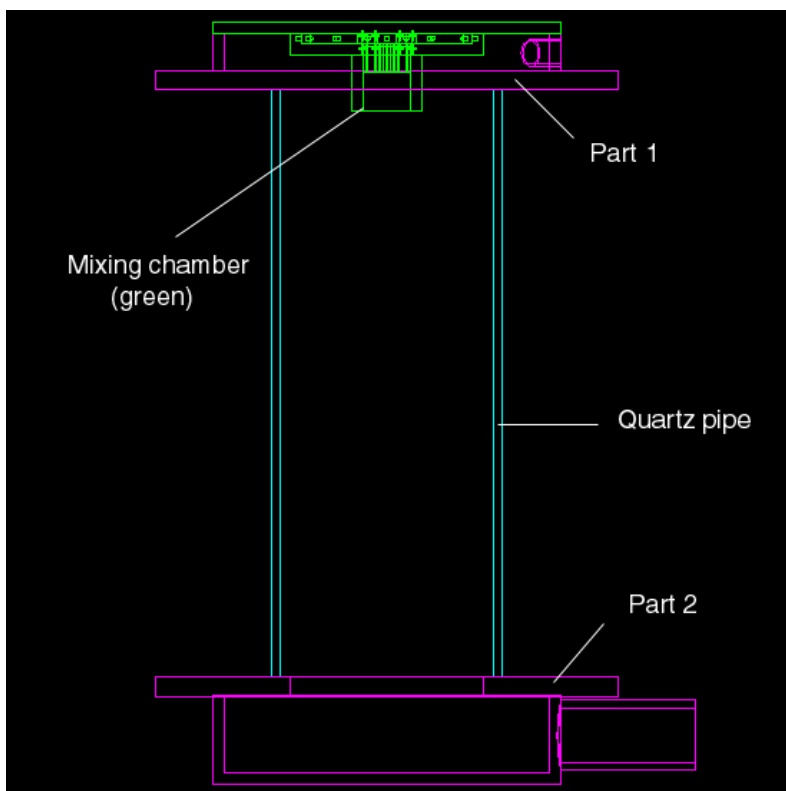


Figura 4.6 – assemblaggio sistema di prova della camera di miscelamento

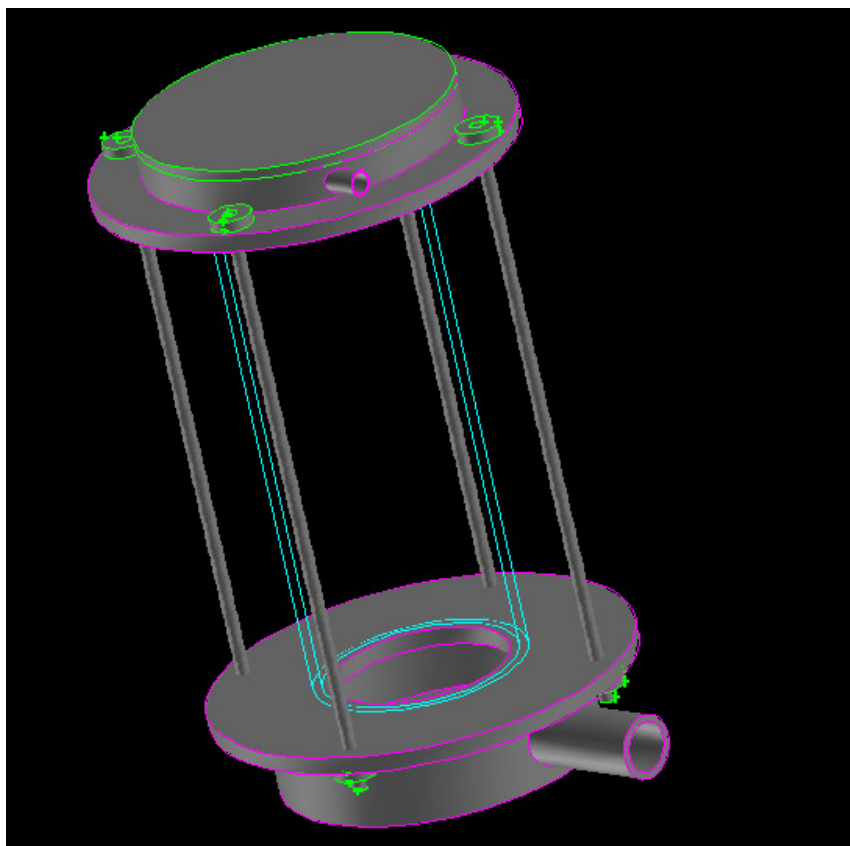


Figura 4.7 – assemblaggio sistema di prova della camera di miscelamento
Vista assonometrica

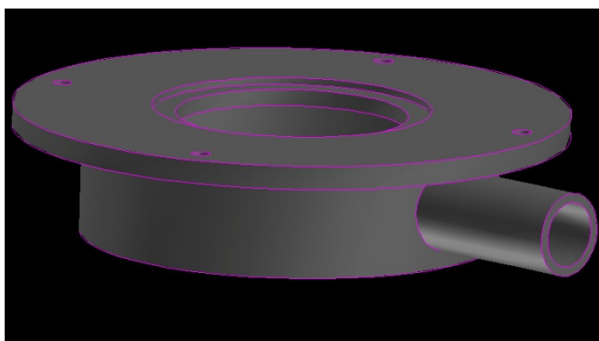
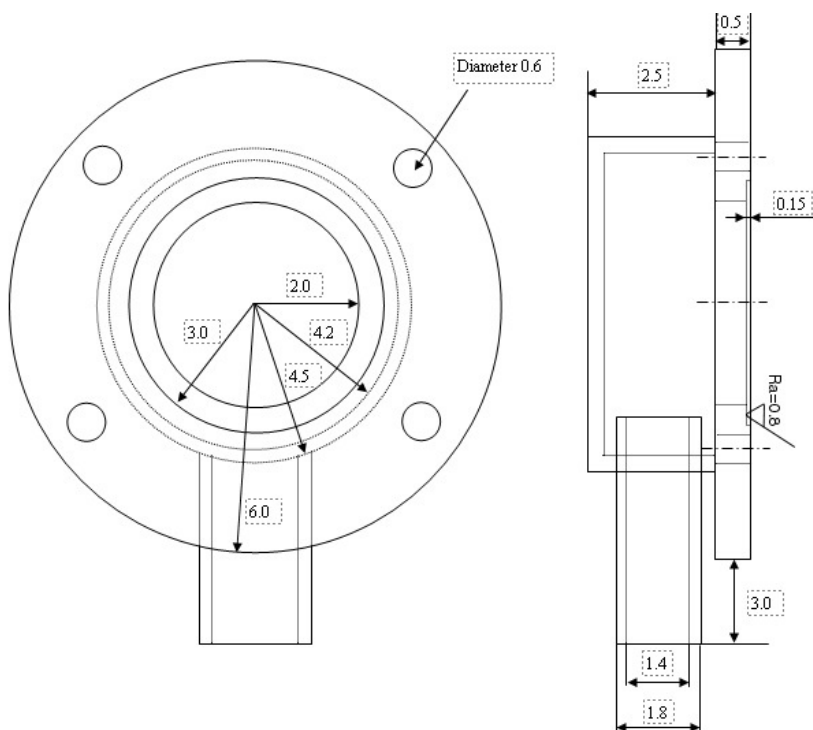


Figura 4.9 – particolare della flangia di raccordo per la connessione al condensatore



Figura 4.10 – assemblaggio camera di miscelamento

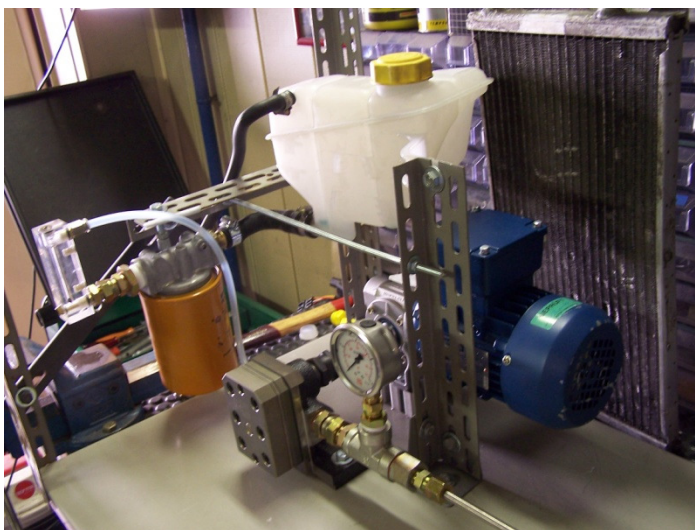


Figura 4.11 – linea di iniezione gasolio

La linea di iniezione del gasolio si compone di una pompa dosatrice ad ingranaggi della MVV da 0.3 cmc/giro (pompa volumetrica), azionata da un motore asincrono trifase da 230V per mezzo di un riduttore a vite senza fine della Bonfiglioli (figura 4.11). Il motore elettrico è comandato da un inverter (figura 4.12- cerchio giallo) in grado di regolare la frequenza di alimentazione così da permettere il controllo della velocità di rotazione. Il controllo della portata di aria è reso possibile per mezzo di un regolatore di pressione (figura 4.12 -cerchio blu).

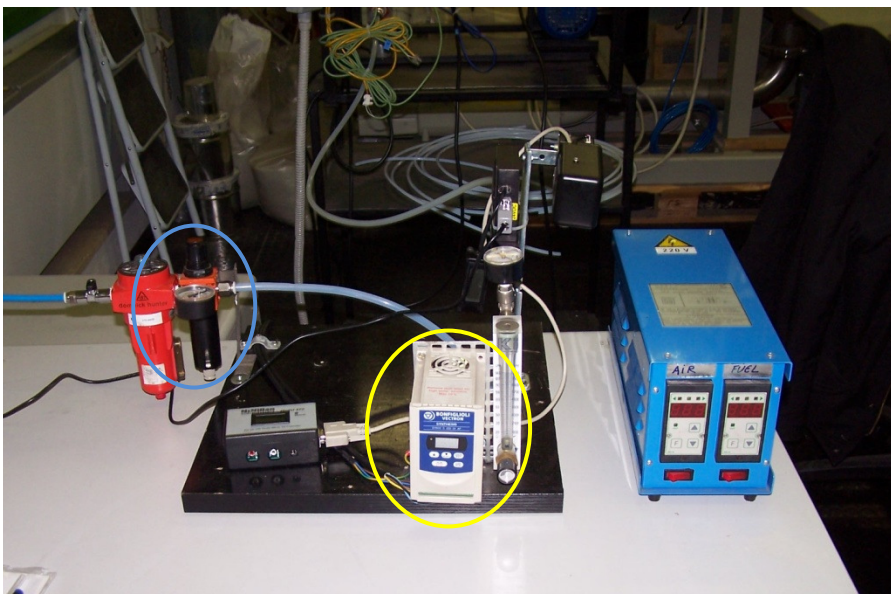


Figura 4.12 – particolare quadro di comando

La misura dei flussi avviene mediante due flussimetri ad area variabile (figura 4.13) della Key-instrument rispettivamente da 140 LPM per l'aria e 80 CCM per il gasolio.



Figura 4.13 – esempio flussimetro ad aria variabile

Poiché la graduazione del flussometro utilizzato per il gasolio è in realtà basata sull'impiego di acqua come fluido evolvente, si è provveduto ad individuare sperimentalmente una correlazione fra la portata di gasolio indicata e quella reale, sintetizzata al grafico in figura 4.14.

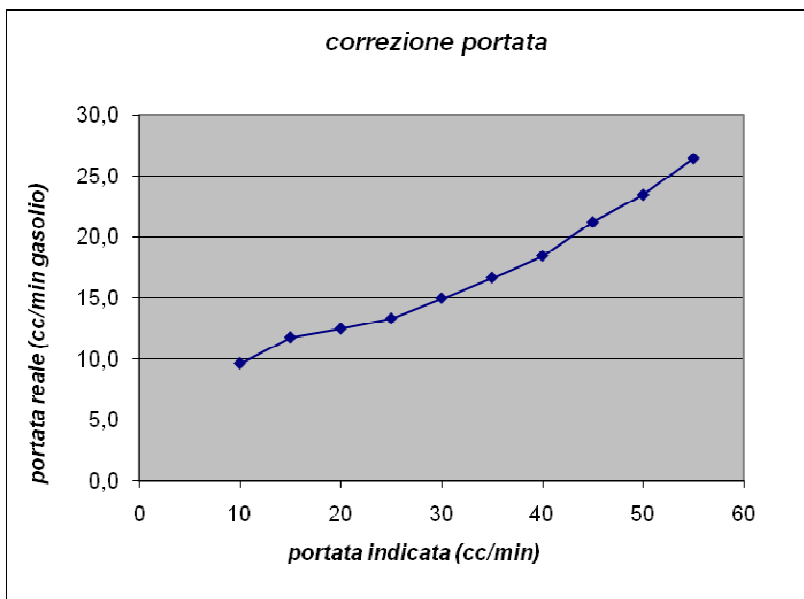


Figura 4.14 – correlazione portata gasolio reale vs indicata

Le condizioni di funzionamento nominali della camera di miscelamento, pari a 10 kW termici, si ottengono per una portata indicata dal flussometro di circa 55 cc/min corrispondenti ad una portata massica di circa 1.26 kg/h.

Il controllo della temperatura dei flussi in ingresso avviene per mezzo di n. 2 condotti riscaldanti, uno per il gasolio, l'altro per l'aria. Il controllo è reso possibile da una centralina digitale (figura 4.15 – cerchio rosso) che opera una correzione in retroazione sui valori di potenza inviati alle resistenze sulla base della

temperatura in uscita dai condotti riscaldanti per mezzo di n.2 termocoppie tipo K.

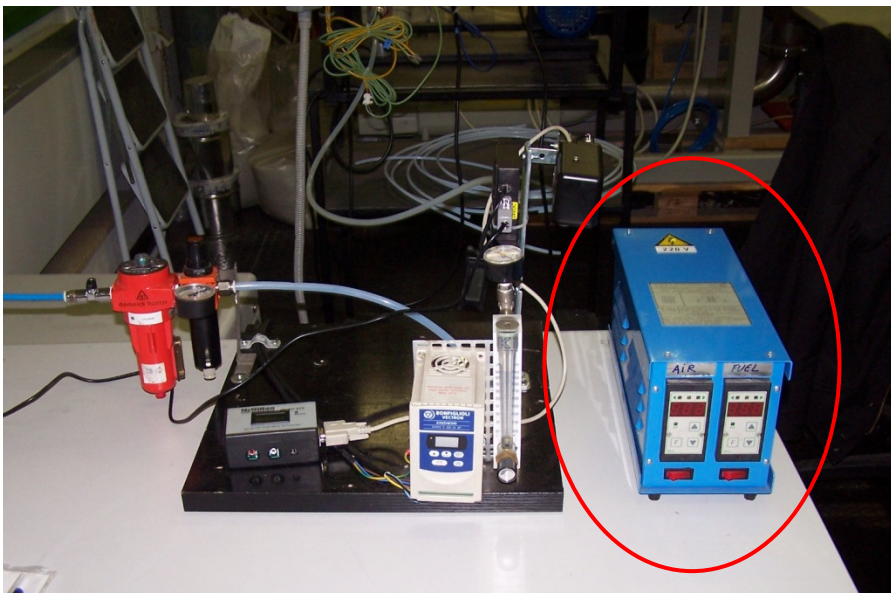


Figura 4.15 – particolare quadro di comando

Le temperature in camera di miscelamento e nel tubo di quarzo sono monitorate con l'impiego di due termocoppie tipo K.

La prima parte dei test ha comportato la verifica delle condizioni di autoaccensione. Per questo motivo si è provveduto ad inserire, esternamente al tubo di quarzo ed in maniera concentrica (figura 4.16), un secondo tubo in acciaio dello spessore di 6 mm volto a

preservare l'incolumità degli sperimentatori in caso di possibili esplosioni.



Figura 4.16 – vista del test bed assemblato con l'aggiunta di uno schermo di sicurezza in acciaio

I test condotti hanno scongiurato l'innesco della combustione, anche per temperature di miscelamento superiori a 350 °C dunque ben oltre la temperatura di auto accensione del gasolio (pari a circa 220-230 °C).

Questo primo risultato ha verificato il soddisfacimento di uno degli obiettivi progettuali più importanti: il sistema sviluppato è grado di miscelare il fluido in un tempo inferiore a quello di autoaccensione, così da evitare lo sviluppo di fiamme od esplosioni in quanto la composizione della miscela aria/combustibile a regime non è infiammabile perché troppo ricca in combustibile.

Il risultato suddetto è stato confermato anche da prove di funzionamento a carico parziale.

La valutazione dell'effettiva capacità del sistema a vaporizzare interamente il flusso liquido e miscelarlo in maniera omogenea all'aria si è basata su un'analisi visiva del flusso in uscita dalla camera attraverso il tubo in quarzo (figura 4.17). Si è concluso che per temperature di esercizio superiori a 280-300 °C il sistema di miscelamento è in grado di operare correttamente. Detti valori risultano sostanzialmente in linea con quanto concluso sulla base delle simulazioni numeriche.



Figura 4.17 – vista del test bed assemblato

4.5 Progettazione del reattore

La progettazione del reattore, volta a perseguire gli obiettivi di cui al paragrafo 4.2, è stata condotta sulla base delle risultanze degli studi numerici e sperimentali condotti sulla camera di miscelamento.

Ai fini del reattore la camera di miscelamento è stata considerata come una black-box in grado di operare correttamente ove alimentata da flussi di massa nelle proporzioni corrette, e flussi termici in grado di consentire una stabilizzazione delle temperature a valori di 280-320 °C.

Medesima ipotesi è stata operata per il catalizzatore, con la differenza che la temperatura di funzionamento debba mantenersi dell'ordine dei 1000-1200 °C.

In considerazione della flessibilità di esercizio richiesta al sistema, di parzializzare il carico fino al 20% delle condizioni di funzionamento nominali, lo sbilanciamento dei flussi termici conseguente al passaggio tra le diverse condizioni di carico, non garantirebbe il mantenimento delle temperature di progetto per punti di funzionamento diversi da quello nominale.

Per questo motivo si è sviluppato un modello fluidodinamico bidimensionale (assialsimmetrico) dell'intero reattore al fine di una corretta valutazione dei flussi termici finalizzata, oltre che al mantenimento delle temperature di progetto nei vari punti del reattore, anche all'individuazione dei possibili sistemi di compensazione per il controllo delle temperature di esercizio.

Le simulazioni hanno coinvolto diverse possibili geometrie sviluppate per risoluzione iterativa delle problematiche operative evidenziate dal modello di calcolo.

Con l'obiettivo di ridurre la complessità ed i costi del sistema, si è cercato di evitare l'impiego di linee di preriscaldamento esterne, utilizzando, per riscaldare i flussi in ingresso alla camera di miscelamento, il calore stesso sprigionato dalle reazioni chimiche nel catalizzatore. Il drenaggio di una parte del calore sprigionato dalle reazioni chimiche dal catalizzatore alla camera di miscelamento, consente inoltre di limitare i picchi di temperatura nel catalizzatore, con effetti benefici sulla durabilità del sistema.

Nelle figure 4.18, 4.19 e 4.20 sono riportate le caratteristiche e i campi di temperatura di una delle geometrie analizzate.

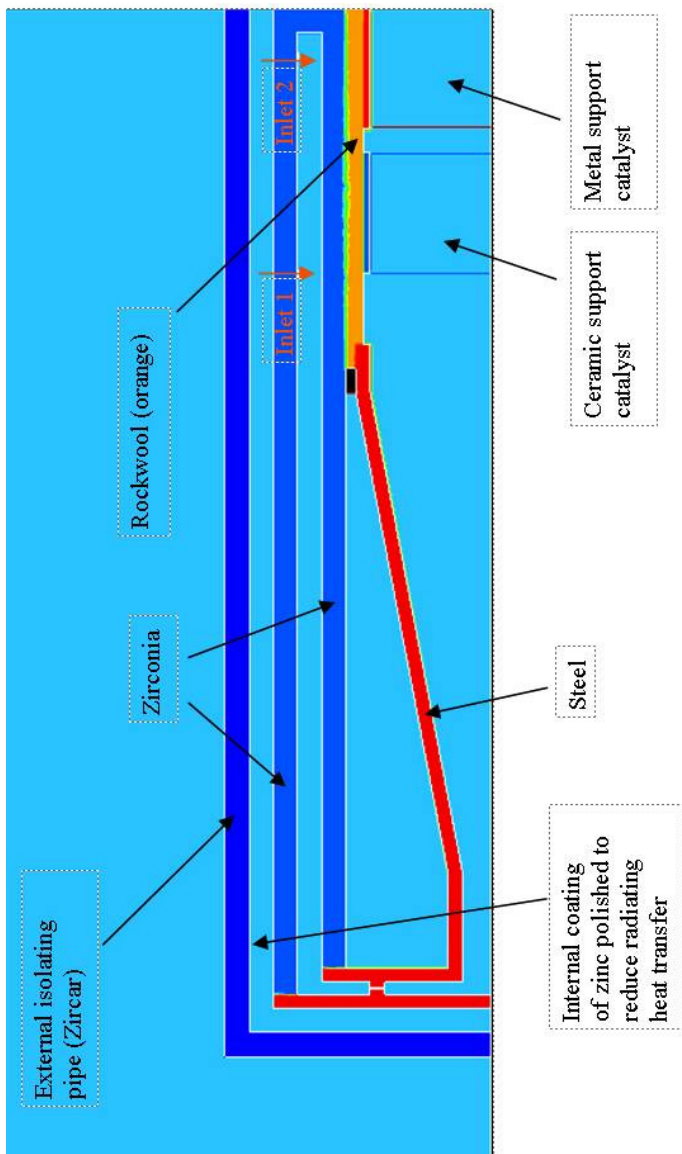


Figura 4.18 – caratteristiche del reattore – il sistema è assialsimmetrico

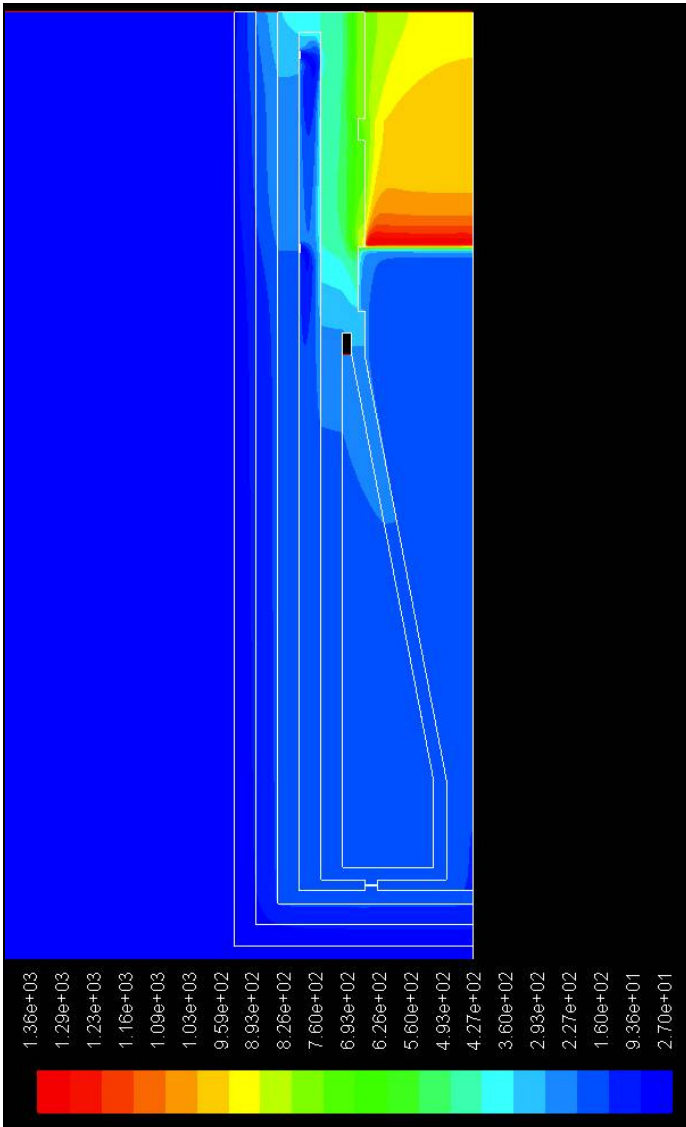


Figura 4.19 – campo di temperatura nel reattore (°C) – il sistema è assialsimmetrico

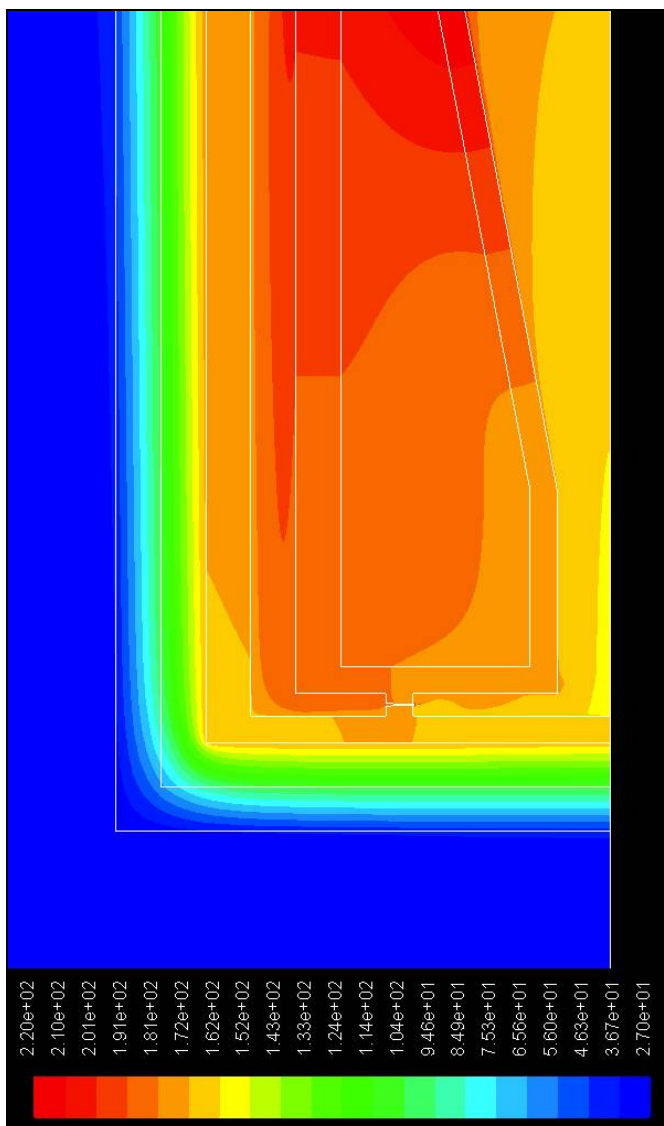


Figura 4.20 – particolare del campo di temperatura nella camera di miscelamento (°C) – il sistema è assialsimmetrico

La geometria definitiva del sistema è stata sviluppata, oltre che nel perseguimento degli obiettivi già elencati, anche sulla base di una riduzione spinta delle masse, al fine di ridurre l'inerzia termica in maniera da accelerare lo startup e migliorare la risposta nei transitori. Si è inoltre ricercato un grado di isolamento termico elevato al fine di massimizzare l'efficienza energetica del sistema.

Infine hanno giocato un ruolo non marginale gli aspetti tecnologici volti a garantire, in generale, l'impiego di tecnologie e materiali convenzionali per la realizzazione del sistema.

La geometria definitiva del reattore e le sue caratteristiche sono riportate alle figure 4.21-4.23.

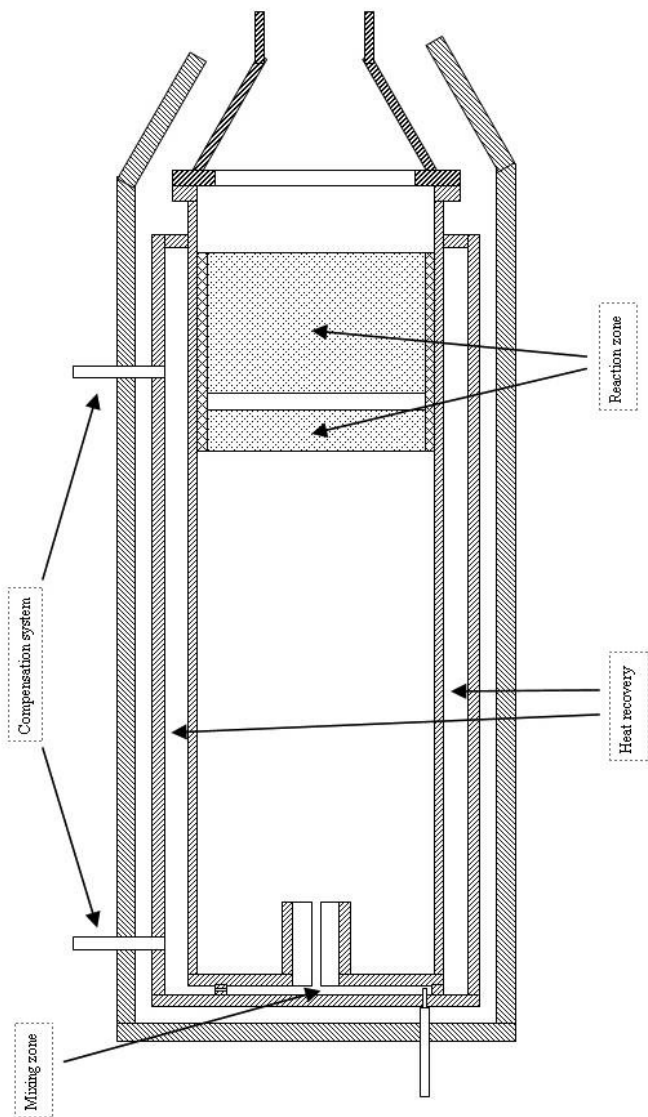


Figura 4.21 - caratteristiche del reattore – geometria definitiva - vista in sezione rispetto ad un piano assiale

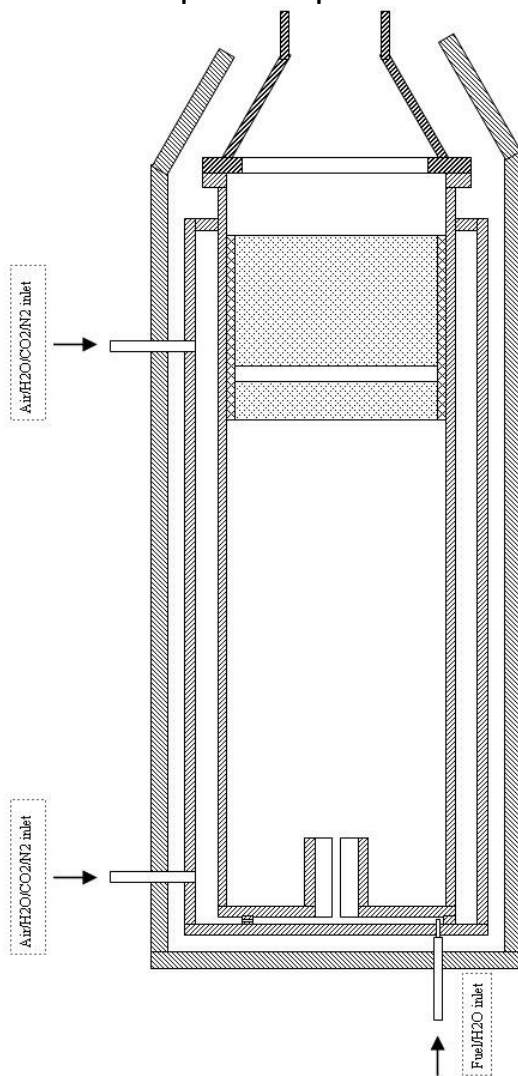


Figura 4.22 - caratteristiche del reattore – geometria definitiva - vista in sezione rispetto ad un piano assiale

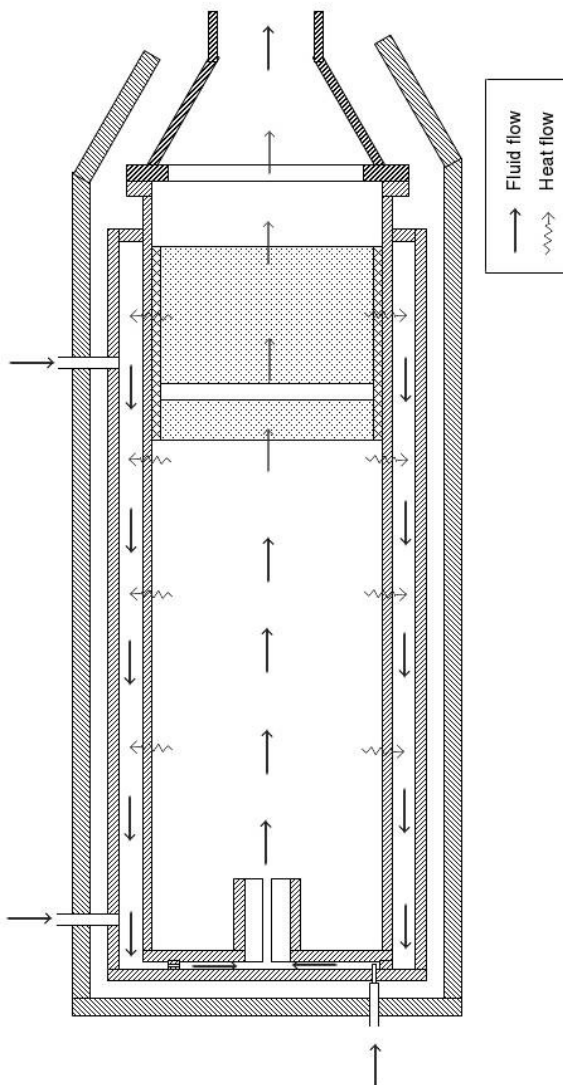


Figura 4.23 – schematizzazione flussi nel reattore – geometria definitiva - vista in sezione rispetto ad un piano assiale

Il sistema è composto da due catalizzatori di cui il primo, più sottile, a supporto ceramico (ivi si svilupperanno le temperature più elevate), il secondo a supporto metallico.

Tale scelta è dovuta al fatto che il catalizzatore metallico può anche fungere da resistenza per l'accensione del sistema, mentre quello ceramico sopporta meglio le alte temperature che si sviluppano all'ingresso del catalizzatore a causa dei fenomeni fisici descritti nel paragrafo 1.2.2.

La compensazione delle temperature in camera di miscelazione si ottiene con la parzializzazione del flusso gassoso fra i due ingressi, uno collocato in vicinanza della camera di miscelazione (inlet 1), l'altro in prossimità dei catalizzatori (inlet 2).

Infatti il flusso entrante dall'inlet 2 subirà un preriscaldamento molto maggiore prima dell'ingresso in camera di miscelazione rispetto a quello proveniente dall'inlet 1 a causa delle elevate temperature che si sviluppano in prossimità del catalizzatore.

Questo consente di controllare la temperatura in camera di miscelazione senza alcuna ripercussione sulla temperatura del catalizzatore: infatti ad un maggiore preriscaldamento del flusso in ingresso alla camera di miscelamento (e dunque ad un maggiore preriscaldamento di quello in ingresso al catalizzatore) corrisponde anche un maggior raffreddamento del catalizzatore, tale da compensare il maggiore flusso termico in entrata.

Inoltre tale sistema riduce le perdite di calore verso l'esterno, in quanto una parte del calore disperso dal catalizzatore viene ricircolato nel sistema.

Con la parzializzazione del carico rispetto alle condizioni nominali (di massima potenza) si ottiene una minore temperatura media nel catalizzatore dovuta alla maggiore incidenza percentuale delle perdite di calore sui flussi termici complessivi.

La parzializzazione porta inoltre ad un incremento delle temperature nella camera di miscelamento in quanto i flussi termici trasmessi dal catalizzatore per conduzione attraverso il tubo ceramico ed irraggiamento vengono assorbiti su un flusso di massa inferiore.

E' dunque necessario aumentare il rapporto fra la portata massica entrante dall'inlet 1 e quella proveniente dall'inlet 2 al fine di compensare il bilancio termico ed ottenere una temperatura in camera di miscelamento compresa nel range di progetto.

4.6 Sperimentazione del reattore

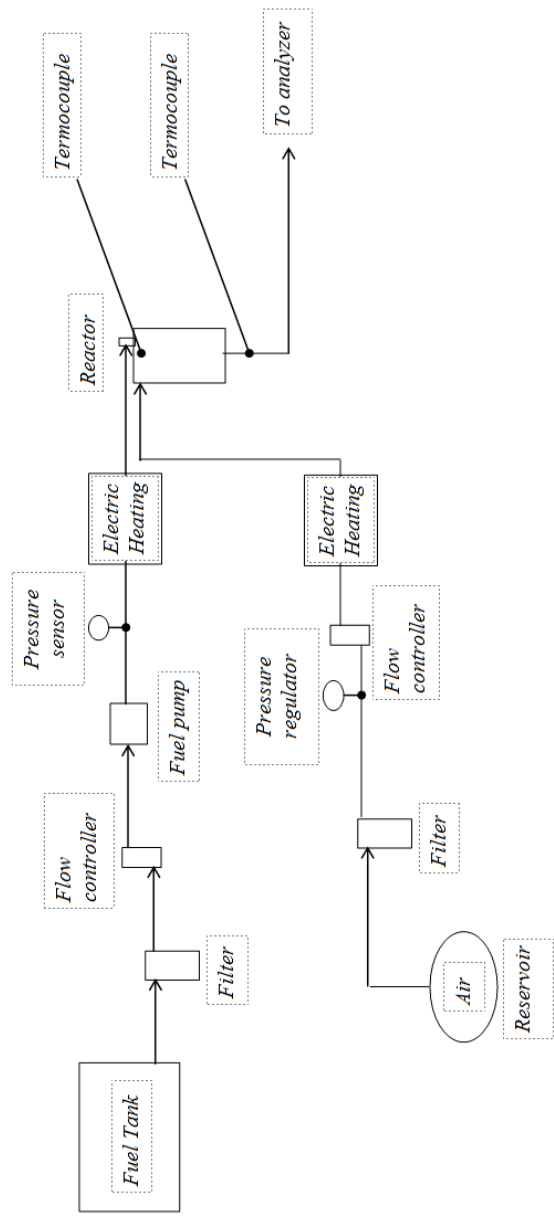
Prima di procedere alla realizzazione del reattore descritto al paragrafo 4.5, che ha caratteristiche “commerciali” si è pensato di produrre un prototipo da testare in laboratorio con caratteristiche tali da consentire un migliore controllo del funzionamento.

Si è pensato infatti di inserire una finestra in quarzo idonea a monitorare visivamente il catalizzatore ove individuare prontamente l’insorgenza di un comportamento instabile ed in particolare la produzione di particolato.

Inoltre il reattore, completamente smontabile, è munito di numerosi punti di misura della temperatura mediante l’impiego di termocoppie tipo K.

La sperimentazione della camera è stato condotta, nell’ambito dell’attività di dottorato, presso i laboratori dell’Università di Roma “Tor Vergata”.

Il set-up sperimentale è riportato nello schema a blocchi seguente:



Il banco condivide molti componenti con il test bed utilizzato per la sperimentazione della camera di miscelamento.

Il reattore, denominato “Prometer” è realizzato in acciaio inossidabile per alte temperature, oltre ad un tubo isolante ed una finestra in quarzo attraverso cui è possibile controllare visivamente il funzionamento del catalizzatore (figure 4.24 e 4.25).

La parte alta del reattore, detta “testa” è utilizzata per l’ingresso ed il miscelamento dei flussi e si compone di n.3 componenti:

- supporto (figure 4.26 e 4.27);
- iniettore (figura 4.28);
- camera di miscelamento (figure 4.30 e 4.31).

Per le modalità di assemblaggio della testa si faccia riferimento alle figure da 4.26 a 4.33 ed alle rispettive didascalie.



Figura 4.24 – vista reattore (testa e corpo centrale)

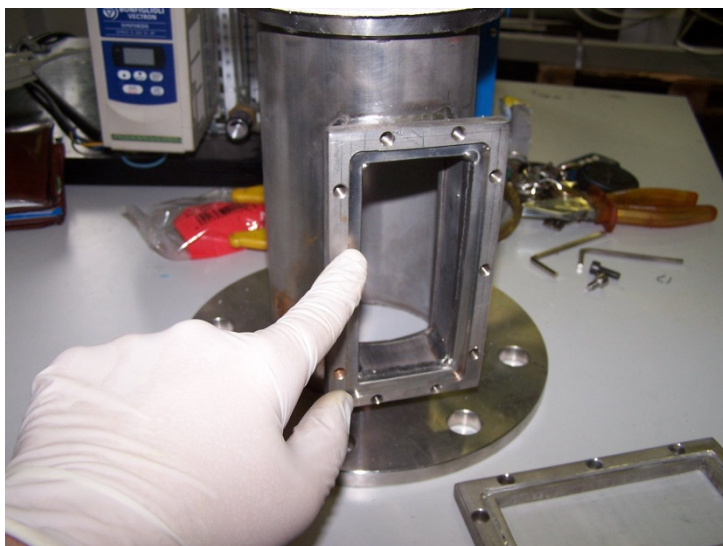


Figura 4.25 – particolare finestra per osservazione catalizzatore

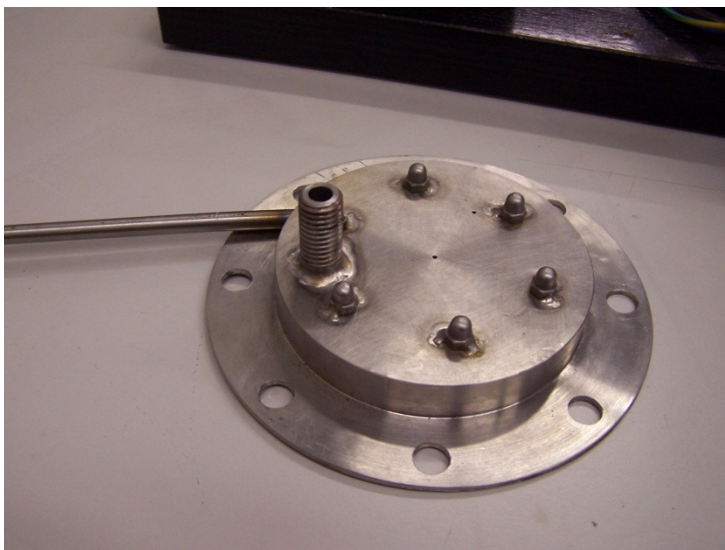


Figura 4.26 – Testa del reattore – parte 1 (supporto) – vista esterna

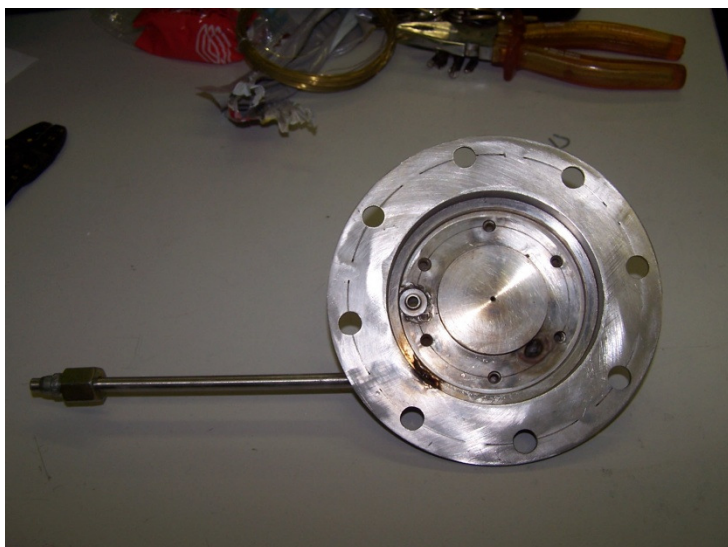


Figura 4.27 – Testa del reattore – parte 1 (supporto) – vista interna

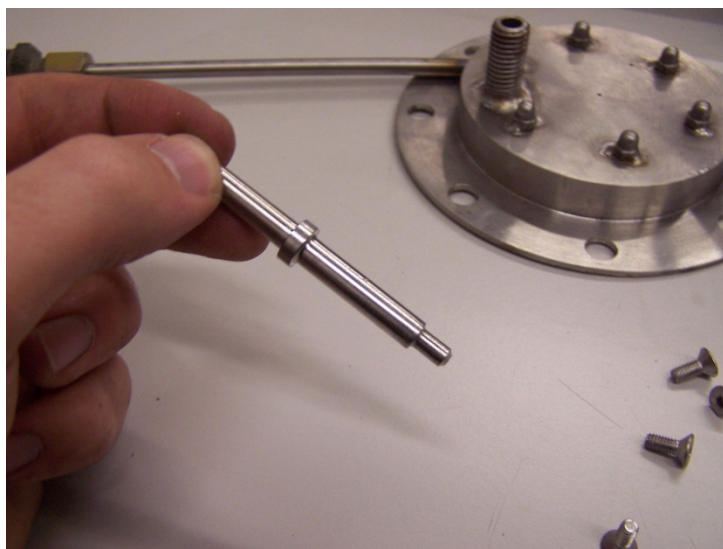


Figura 4.28 – Iniettore gasolio



Figura 4.29 – assemblaggio iniettore gasolio sulla testa



Figura 4.30 – Testa del reattore – parte 2 (camera di miscelamento) – vista esterna

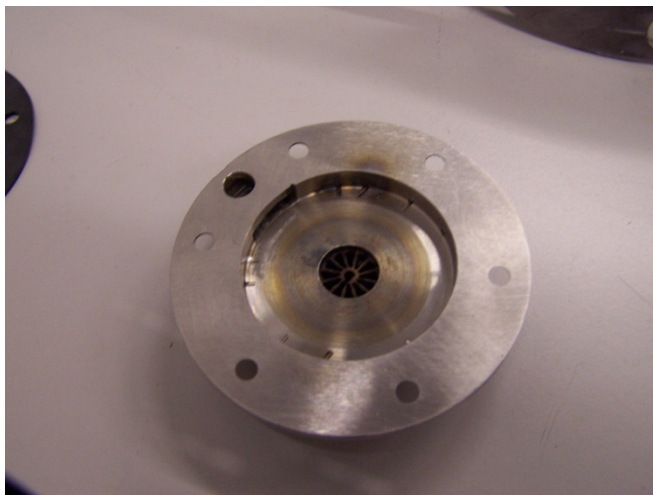


Figura 4.31 – Testa del reattore – parte 2 (camera di miscelamento) – vista interna

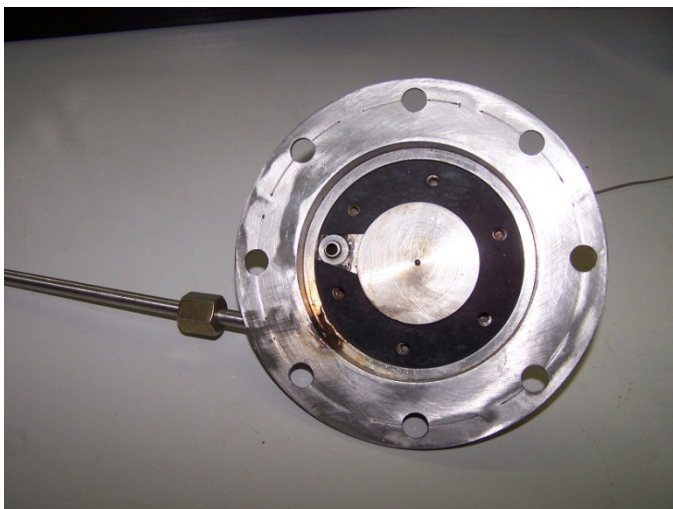


Figura 4.32 – Assemblaggio testa del reattore – guarnizione interposta fra parte 1 (supporto) e parte 2 (camera di miscelamento)

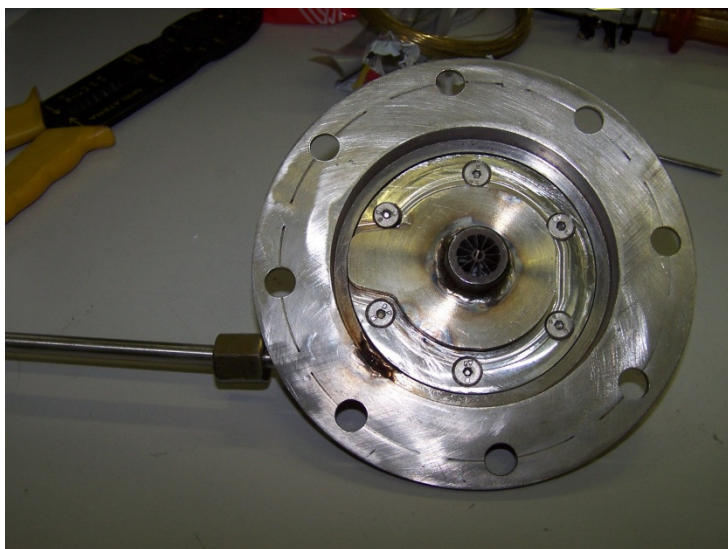


Figura 4.33 – Assemblaggio testa del reattore – particolare assemblaggio parte 1 (supporto) e parte 2 (camera di miscelamento)

La testa presenta inoltre una sede per l'inserimento di una termocoppia necessaria al monitoraggio della temperatura in camera di miscelamento, l'assemblaggio della termocoppia è visibile in figura 4.29. La testa del reattore è fissata al corpo centrale mediante n.8 perni di fissaggio (figura 4.34) con l'interposizione di una guarnizione in fibra di vetro per assicurare la tenuta fra le componenti (figura 4.35).

La testa può essere orientata in maniera diversa rispetto al corpo centrale senza pregiudicare il corretto funzionamento del sistema (figura 4.34).

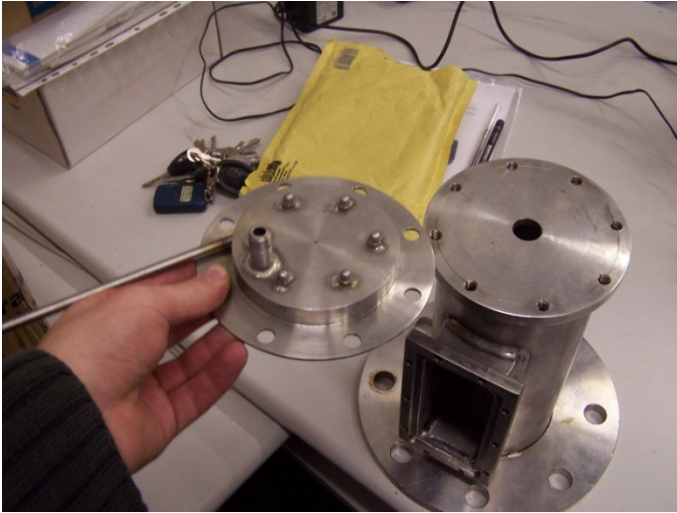


Figura 4.34 – Assemblaggio testa del reattore sul corpo centrale

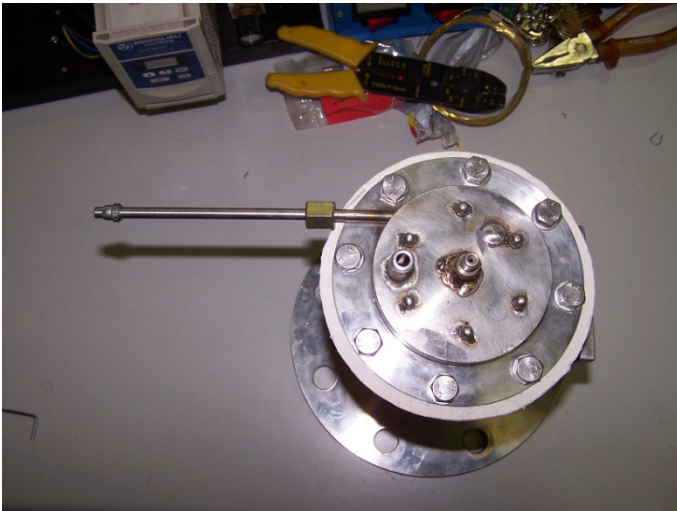


Figura 4.35 – Vista assemblaggio testa del reattore sul corpo centrale con interposizione di una guarnizione in fibra di vetro

Il corpo centrale è a sua volta alloggiato sulla base e fissato per mezzo di n. 8 perni di fissaggio con l'interposizione di una guarnizione in fibra di vetro per assicurare la tenuta fra le componenti (figura 4.36).

La base è fissata al telaio del banco di prova.

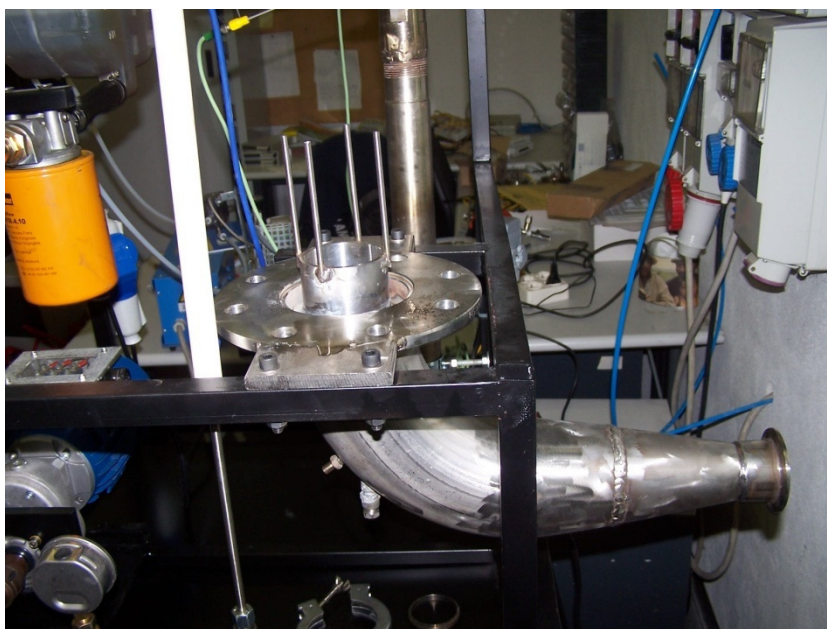


Figura 4.36 – base del reattore

Prima di procedere al montaggio del corpo centrale sulla base è necessario provvedere all'installazione del tubo isolante e del catalizzatore (figura 4.37).

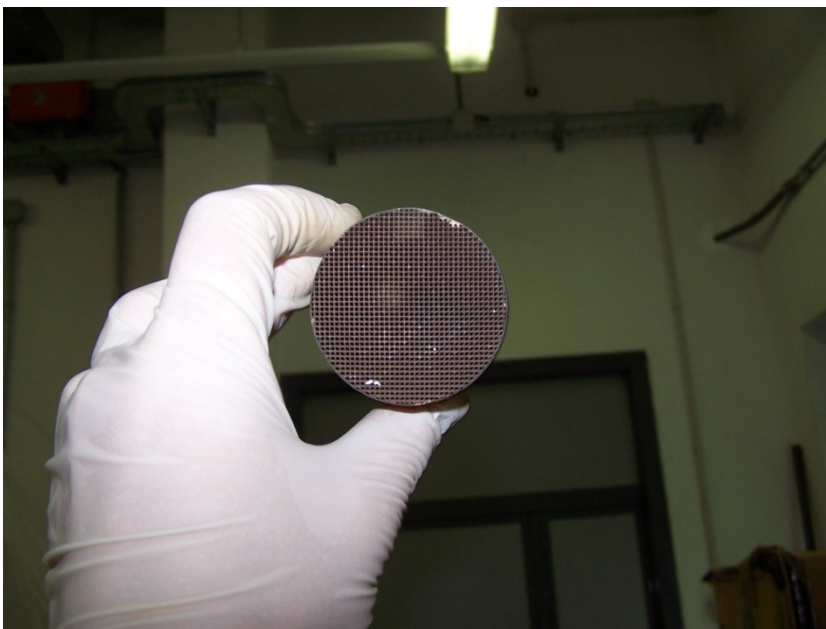


Figura 4.37 – catalizzatore

Il catalizzatore è dapprima fissato all'interno del tubo di quarzo con l'impiego di lana di quarzo: la pressione sviluppata dalla lana è in grado di tenere il catalizzatore in posizione salda e centrata (figure 4.38 e 4.39). Successivamente il tubo isolante ed il catalizzatore sono inseriti nelle barre di fissaggio della base, che provvedono al centraggio del tubo isolante rispetto al condotto si uscita del syngas (figura 4.40).

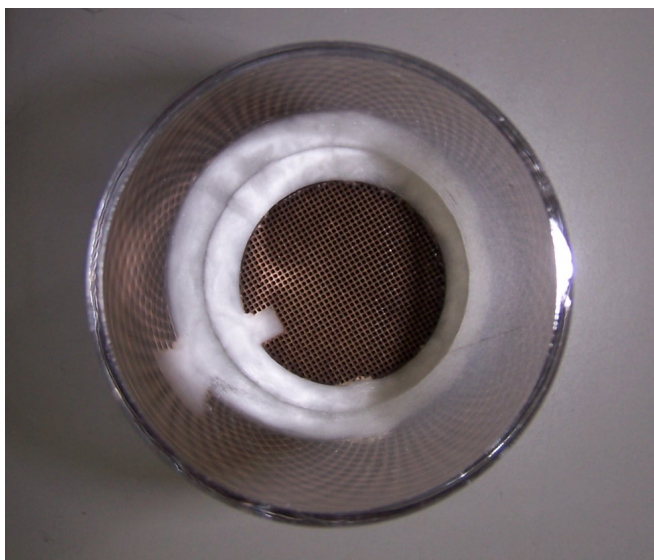


Figura 4.38 – particolare assemblaggio tubo di quarzo/catalizzatore

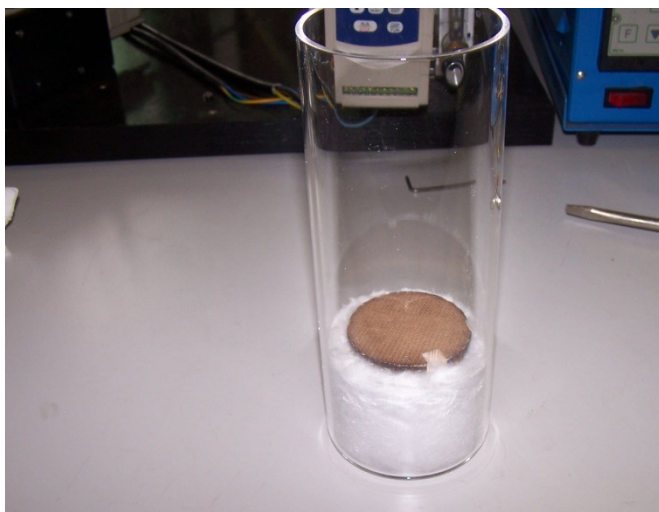


Figura 4.39 –assemblaggio tubo di quarzo/catalizzatore

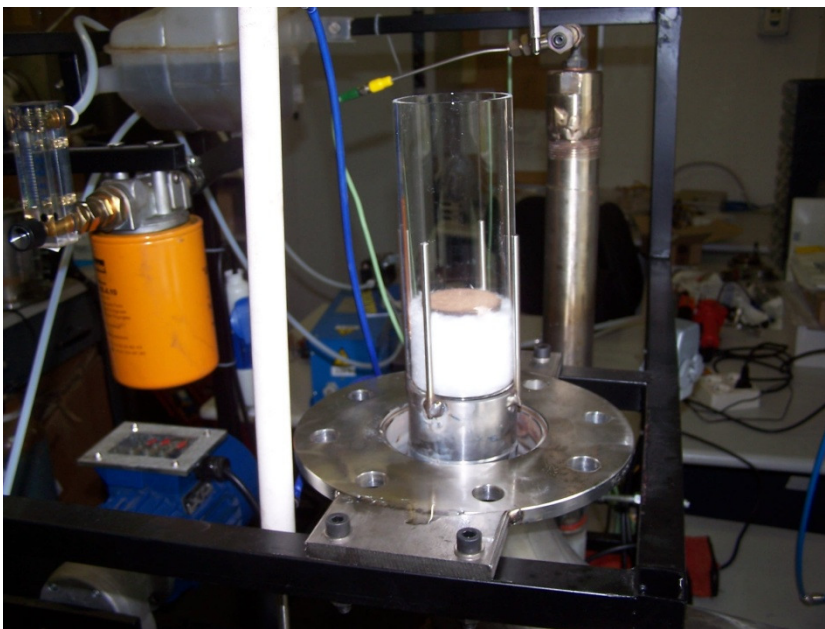


Figura 4.40 –assemblaggio tubo di quarzo e catalizzatore sulla base

Le linee di iniezione di gasolio ed aria non presentano modifiche sostanziali rispetto al test bed impiegato per la sperimentazione della camera di miscelamento, ad eccezione del sistema di misura e controllo delle portate che è realizzato con l'impiego di strumenti digitali, in particolar modo un Mass Flow Controller Aalborg modello GFC 47 per l'aria (figura 4.41) ed un Mass Flow Controller McMillan 401 per il gasolio (figura 4.42).



Figura 4.41 –assemblaggio tubo di quarzo e catalizzatore sulla base

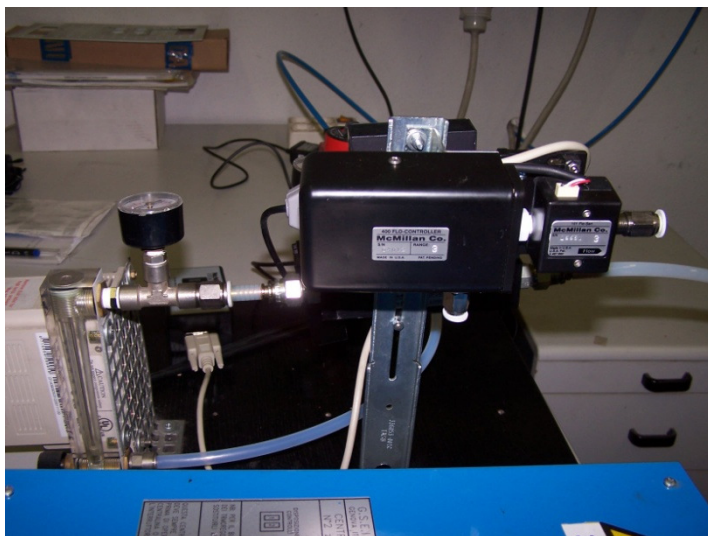


Figura 4.42 –assemblaggio tubo di quarzo e catalizzatore sulla base

Poiché la taratura del sistema di controllo utilizzato per il gasolio è in realtà basata sull'impiego di acqua come fluido evolvente, anche per il sistema digitale si è provveduto ad individuare sperimentalmente una correlazione fra la portata di gasolio indicata e quella reale: le condizioni di funzionamento nominali della camera di miscelamento, pari a 10 kW termici, si ottengono per una portata indicata dal flussometro di circa 16.5% del valore nominale di lettura del flussometro corrispondenti ad una portata massica di circa $1.26 \text{ kg/h} \pm 5\%$.

L'impiego di sistemi di misura e controllo delle portate più accurati rispetto a quanto adoperato per la sperimentazione della sola camera di miscelamento è reso necessario dal fatto che miscele dosate in maniera non corretta potrebbero compromettere irreversibilmente il catalizzatore.

Il controllo della temperatura dei flussi in ingresso avviene per mezzo degli stessi 2 condotti riscaldanti utilizzati per la sperimentazione della camera di miscelamento, controllati da una centralina digitale che opera una correzione in retroazione sui valori di potenza inviati alle resistenze sulla base della temperatura in uscita dai condotti riscaldanti per mezzo di n.2 termocoppie tipo K.

Si è inoltre provveduto ad isolare adeguatamente sia i condotti di adduzione dei flussi che il reattore prima con l'impiego di lana ceramica (figure 4.43-4.45), infine con l'applicazione di un tessuto siliconico impermeabile grigio (figura 4.46).

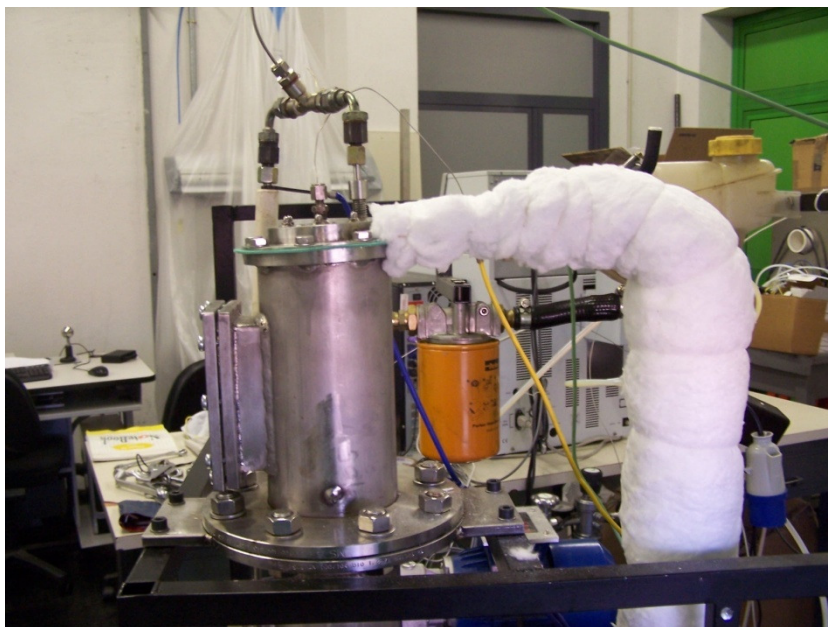


Figura 4.43 – isolamento linea alimentazione aria

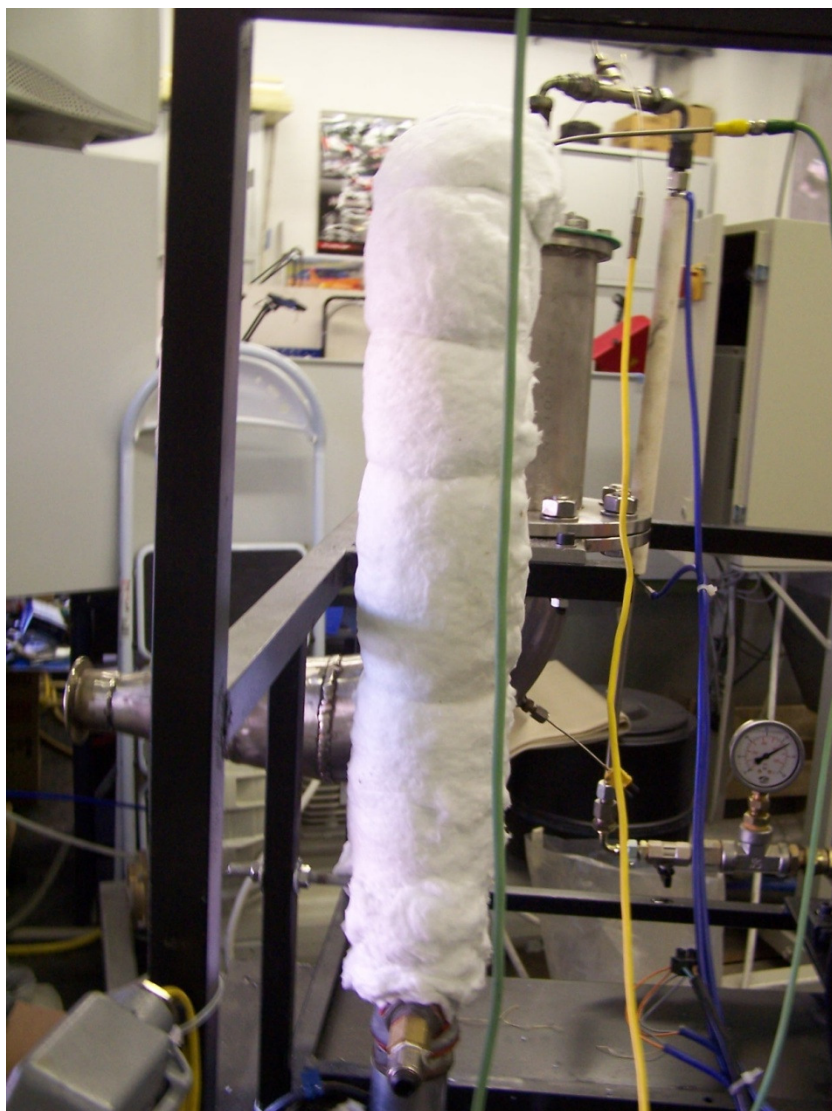


Figura 4.44 – isolamento linea alimentazione aria

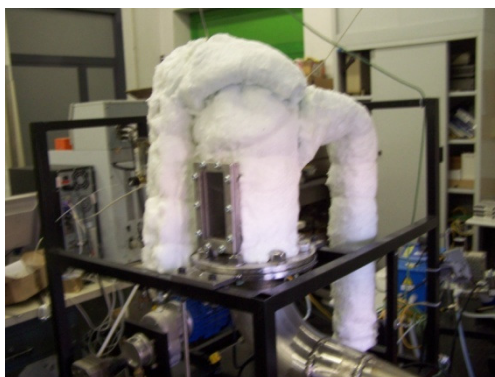


Figura 4.45 – isolamento linee alimentazione e reattore

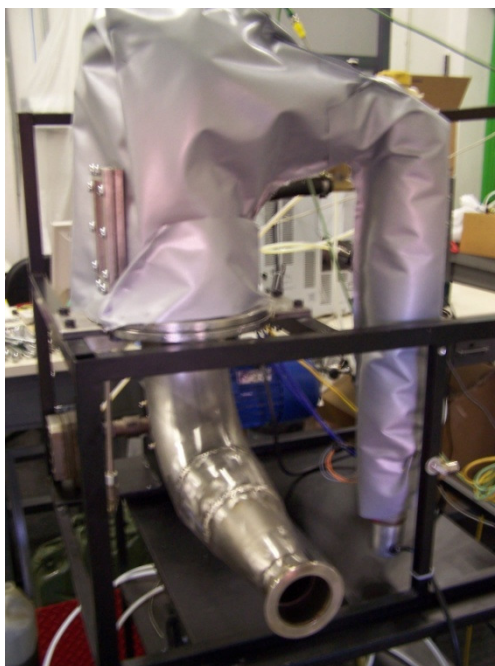


Figura 4.46 – isolamento linee alimentazione e reattore

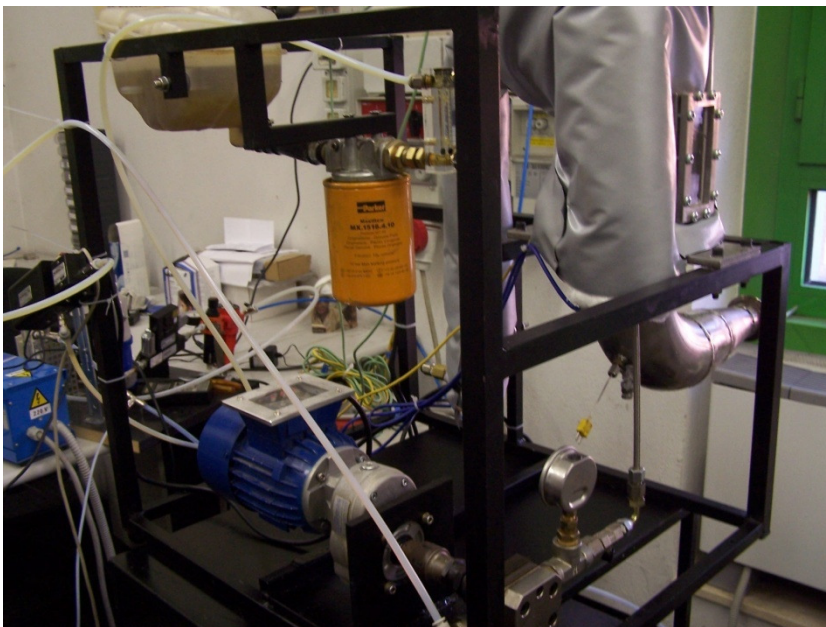


Figura 4.47 – vista banco prova

La procedura di avviamento del reattore prevede:

- 1) Avviamento flusso aria di 80 SLPM (standard litri per minuto);
- 2) Set point temperatura aria in ingresso a 440 °C;
- 3) Avvio flusso di gasolio (0,4 kg/h – circa composizione stechiometrica) al verificarsi delle seguenti condizioni:
 - a) Temperatura in camera di miscelamento > 300°C;
 - b) Temperatura all'uscita del catalizzatore > 220°C;

- 4) Disattivazione delle resistenze di preriscaldamento flusso aria in ingresso contestualmente al punto 3;
- 5) Impostazione della portata di gasolio al valore nominale (1,26 kg/h) al raggiungimento della temperatura di 350 °C in uscita al catalizzatore.

La procedura di spegnimento del reattore prevede:

- 1) Interruzione del flusso di gasolio;
- 2) Riavvio del flusso di gasolio per circa 30 secondi a 0,4 kg/h – circa composizione stechiometrica) all'ottenimento di una temperatura < 300 °C in uscita al catalizzatore;
- 3) Interruzione del flusso di aria all'ottenimento di una temperatura < 150 °C in uscita al catalizzatore.

In particolare le procedure di avvio e spegnimento prevedono l'utilizzo per un breve periodo (da 30 a 60 secondi circa) dell'ossidazione totale del combustibile: all'avviamento per fornire calore sufficiente a portare in temperatura il catalizzatore, allo spegnimento per provvedere all'ossidazione del particolato eventualmente formatosi sul catalizzatore.

La sperimentazione ha evidenziato un corretto avviamento e spegnimento del reattore secondo le procedure riportate in precedenza.

Alle figure 4.48-4.50 sono riportate alcune immagini del catalizzatore durante il funzionamento del sistema.

I test condotti hanno evidenziato la rottura della finestra di quarzo frontale per dilatazione termica differenziale fra l'acciaio ed il quarzo al raggiungimento delle temperature di esercizio.

Non è stato possibile misurare la composizione del syngas in uscita a causa di problemi occorsi al gas cromatografo.

Tuttavia il reattore ha mostrato comportamento stabile ed, allo smontaggio del sistema, un'analisi visiva non ha evidenziato problemi di formazione di articolato al catalizzatore, come osservabile dal raffronto riportato alle figure 4.51-4.53.

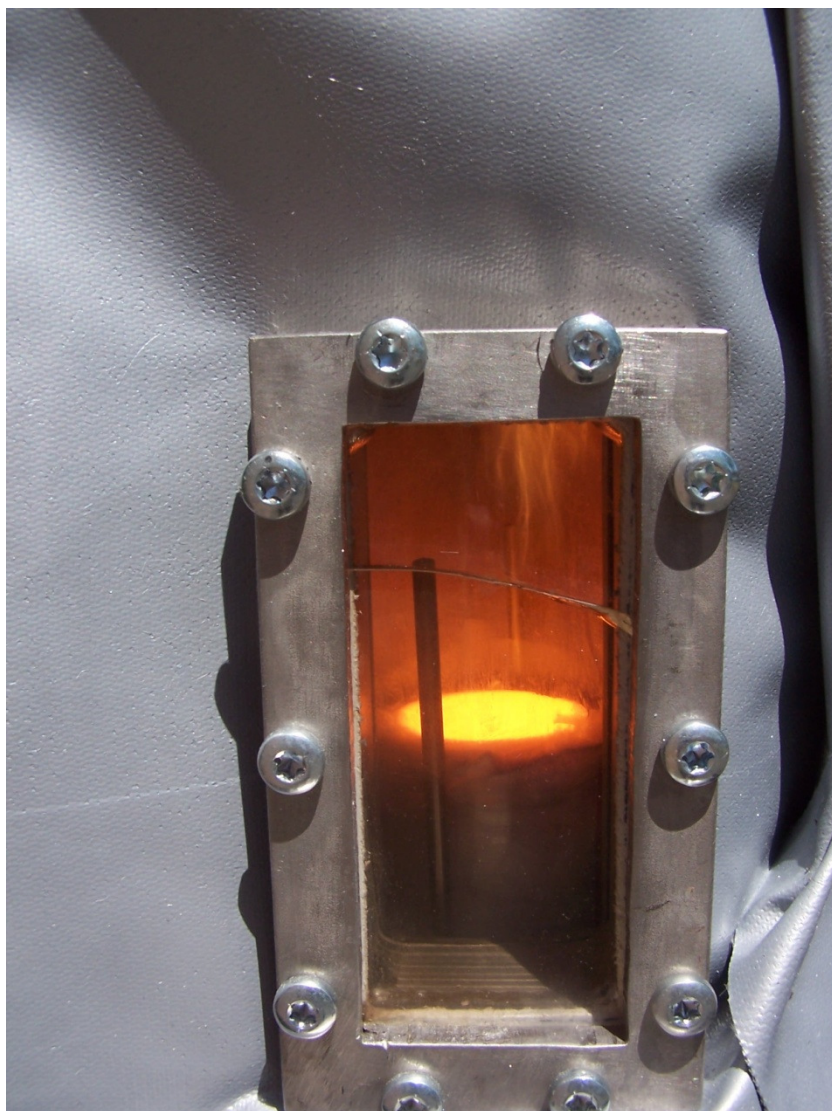


Figura 4.48 – vista catalizzatore durante funzionamento



Figura 4.49 – particolare catalizzatore durante funzionamento

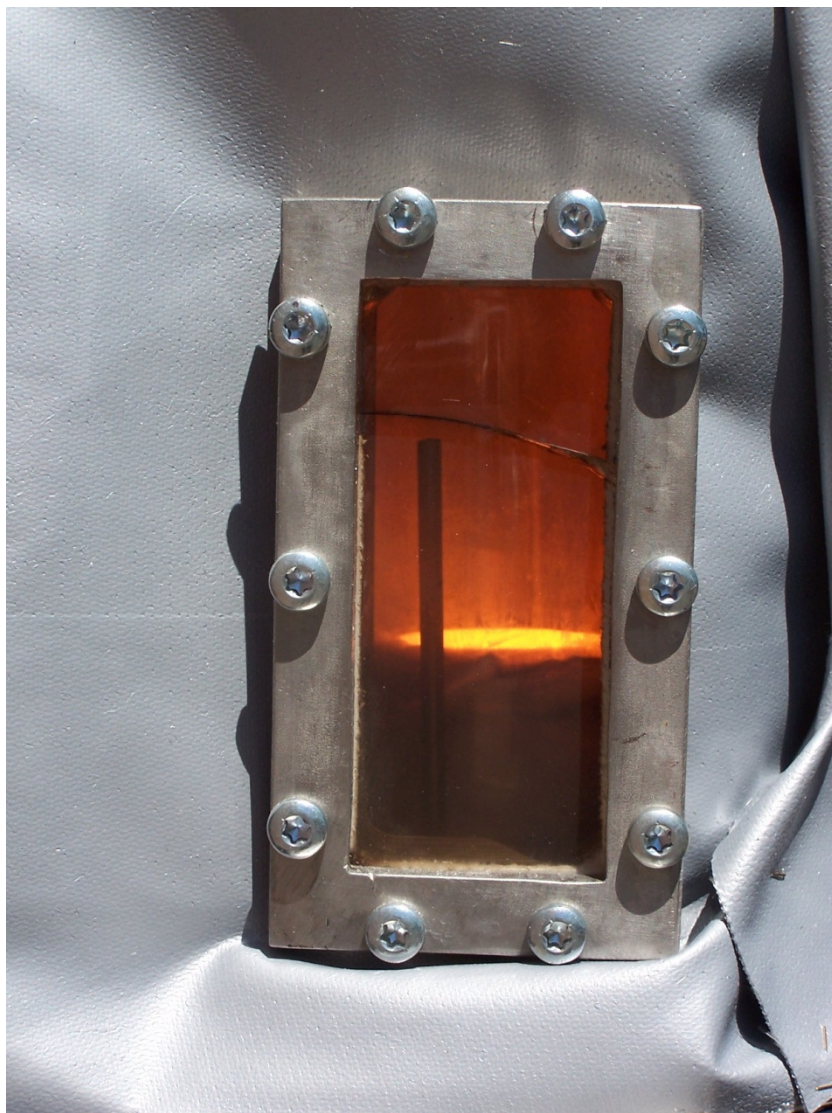


Figura 4.50 – vista catalizzatore durante funzionamento

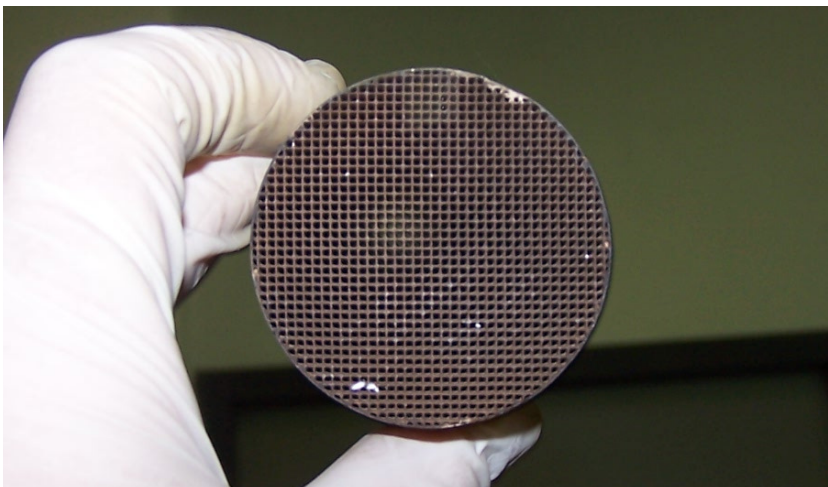


Figura 4.51 – vista catalizzatore prima dell’esperimento – reattore “Prometer”

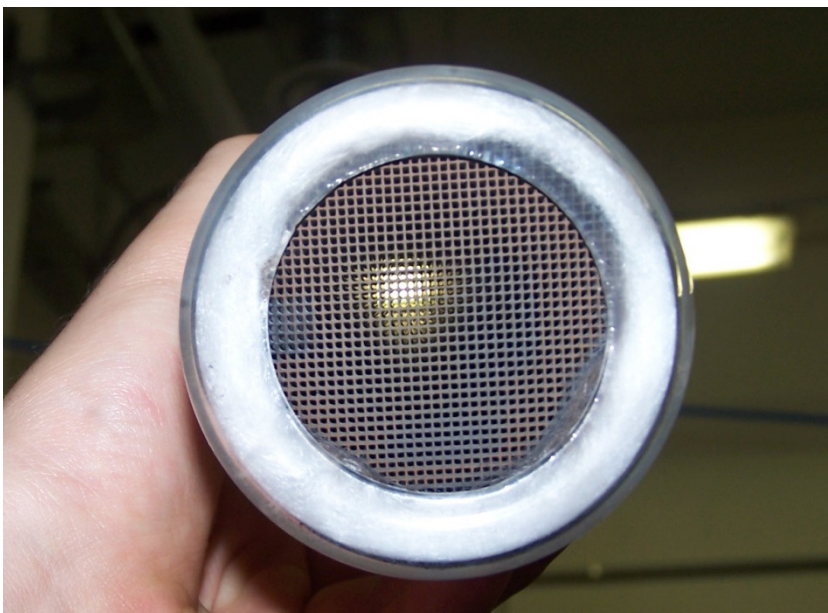


Figura 4.52 – vista catalizzatore dopo l’esperimento – reattore “Prometer”

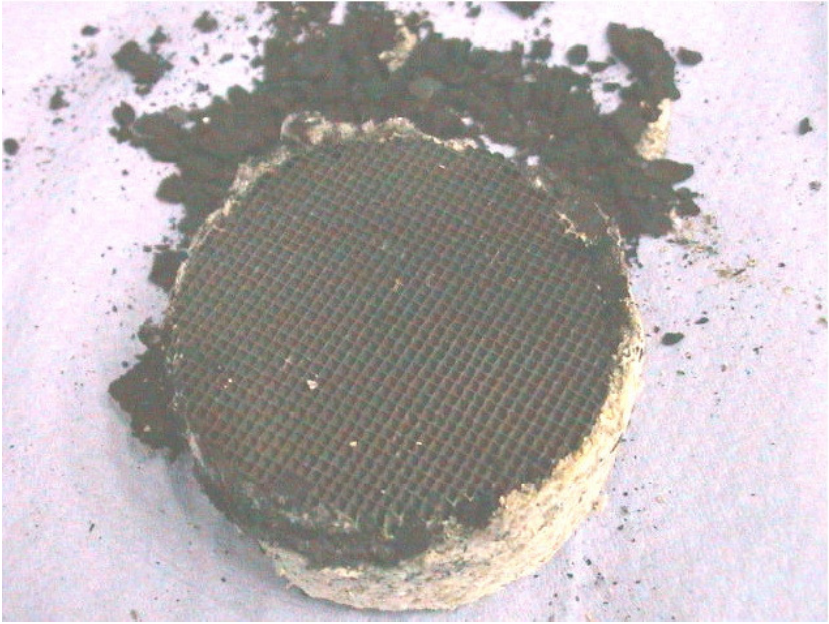
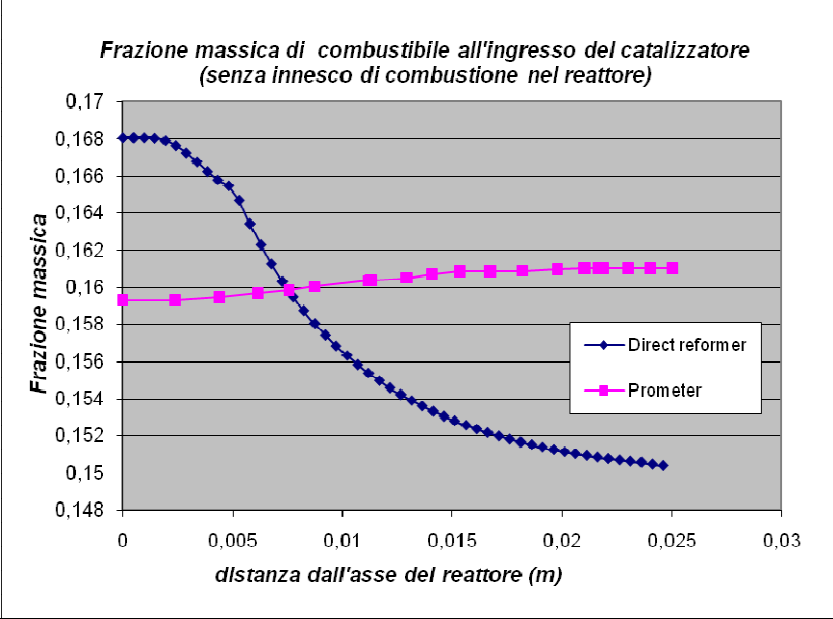


Figura 4.53 – vista catalizzatore dopo l'esperimento – reattore "Direct"

Si riporta infine al grafico in figura 4.54 il confronto tra la distribuzione della frazione massica di gasolio al catalizzatore del reformer "direct" ed il nuovo sistema.



**Figura 4.54 – frazione massica di gasolio al catalizzatore – comparazione
“Direct” Vs “Prometer”**

Capitolo 5 – Progettazione e sperimentazione di un reformer per combustibili gassosi

5.1 Premessa

Lo sviluppo di sistemi di per il reforming dei combustibili gassosi presenta complessità decisamente inferiori a quelle riscontrabili per i combustibili liquidi. Ciò è dovuto alla non necessità di vaporizzazione e semplicità di miscelazione, oltre che all'elevata temperatura di auto iniezione e la bassa tendenza alla formazione di particolato.

Tuttavia un'accurata progettazione è comunque indispensabile al perseguimento di un'efficiente conversione energetica, oltre che allo sviluppo di soluzioni ottimizzate dal punto di vista dei costi di produzione e caratterizzate da un'elevata flessibilità di esercizio (intesa in termini di parzializzazione del carico, risposta ai transitori e capacità di gestire combustibili diversi).

Il reattore di seguito illustrato è stato concepito per applicazioni che richiedono potenze termiche contenute, dell'ordine di $3\div 3,5$ kW termici per l'alimentazione di sistemi elettrici di potenza dell'ordine di 1 kWe.

L'obiettivo è stato quello di ricercare delle soluzioni di grande semplicità che potessero assicurare costi realizzativi contenuti senza pregiudicare la funzionalità del sistema.

Per questo motivo si è pensato di utilizzare dei catalizzatori commerciali, già depositati su sfere di dimensione caratteristica dell'ordine di 0.3 – 0.6 mm, il cui impiego non richieda lavorazioni specifiche o personalizzate.

E' richiesto infine che, successivamente al light-off, il processo sia autosostenuto.

5.2 Validazione del modello cinetico

Si è già discusso ampiamente, nel corso dei capitoli precedenti, dell'importanza della descrizione e previsione degli effetti termici nella progettazione di un reformer, al fine di massimizzare l'efficienza di conversione e garantire una vita operativa adeguata al catalizzatore.

Per quanto al reattore in oggetto, si è pensato di impostare la progettazione ipotizzando l'impiego di metano come combustibile di riferimento. Ciò è dovuto, oltre che alle numerose applicazioni del reforming del gas naturale (di cui il metano è il componente

principale) anche al fatto che sono disponibili in letteratura diversi schemi cinetici [42-43] per la modellazione degli effetti termici precedentemente descritti. In particolare si è fatto riferimento allo schema cinetico proposto da Deutschmann et al [42].

Si è dunque provveduto a validare il modello descritto al paragrafo 2.4 includendo lo schema cinetico suddetto.

La validazione è stata condotta utilizzando gli esperimenti effettuati da Appeal et al [28] su un reattore costituito da due pareti orizzontali in carburo di silicio ricoperte con un substrato in rodio su cui è depositato il catalizzatore (Rodio) e due pareti verticali in quarzo attraverso cui è possibile osservare l'evolversi del processo.

La schematizzazione del banco sperimentale è riportata in figura 5.1 [28].

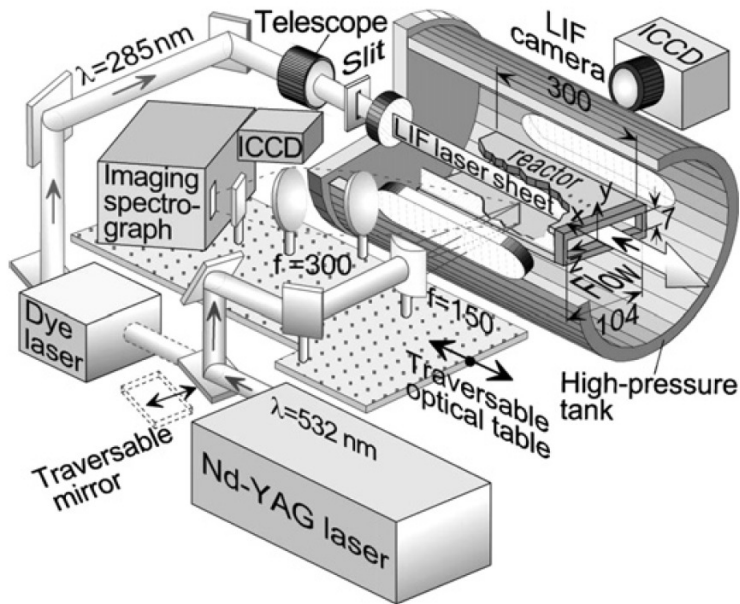


Figura 5.1 – schematizzazione sistema sperimentale [28]

L’elevato rapporto fra l’altezza e la larghezza del catalizzatore consente di approssimare il sistema da una geometria bidimensionale facente riferimento all’asse di simmetria del catalizzatore. Le caratteristiche del catalizzatore sono riportate in tabella 3.

<i>Dimensioni del canale</i>		
Lunghezza	300	mm
Larghezza	110	mm
Altezza	9	mm

Coating		
Materiale	Rh/ZrO ₂	
Loading	(1% wt. Rh)	
Spessore del substrato	30	μm
Rapporto fra area attiva ed area totale	3.8%	
Rapporto area totale su area geometrica	90	
Effectiveness factor [51]	90%	
Condizioni operative		
Rapporto O/C	1.00	
Velocità flusso in ingresso	0,3	m/s
Temperatura in ingresso	395	K
Pressione	1,013	bar

Tabella 3 – caratteristiche del sistema

La temperatura delle pareti laterali è stata fissata al valore sperimentale ricavato con l'impiego di n.4 termocoppie disposte in fila lungo la direzione del flusso. I valori intermedi sono stati ricavati per interpolazione.

La griglia di calcolo è composta da 5000 celle strutturate proporzionalmente infittite in vicinanza dell'ingresso e delle pareti, dato che in tali zone si attendono i maggiori gradienti delle proprietà fisiche e chimiche.

Le equazioni sono state risolte operando una discretizzazione al quarto ordine di accuratezza per tutte le equazioni ad eccezione della pressione, che è stata discretizzata al 2° ordine.

Poiché il fluido evolve nel catalizzatore in condizioni laminari non è stato necessario provvedere all'implementazione di modelli di turbolenza.

Le immagini alle figure 5.2-5.5 illustrano la variazione della frazione massica delle principali specie chimiche nel catalizzatore, mentre i profili con le concentrazioni molari riportati ai grafici alle figure 5.6-5.8 evidenziano il raffronto fra i valori sperimentali e quelli ottenuti con l'applicazione del modello.

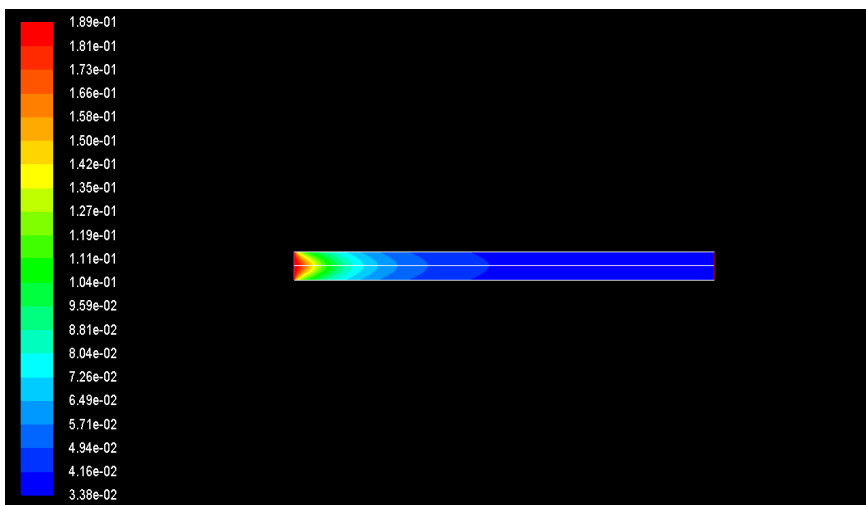


Figura 5.2 – frazione massica del metano nel catalizzatore

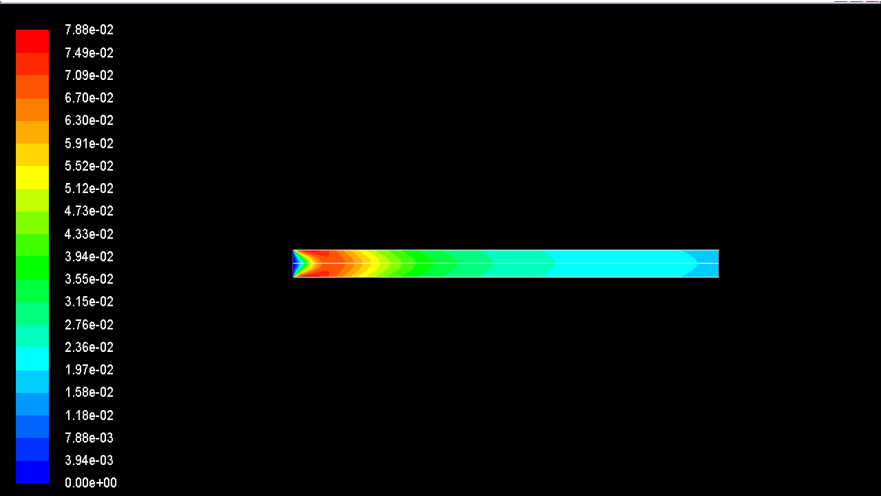


Figura 5.3 – frazione massica di vapor d’acqua nel catalizzatore

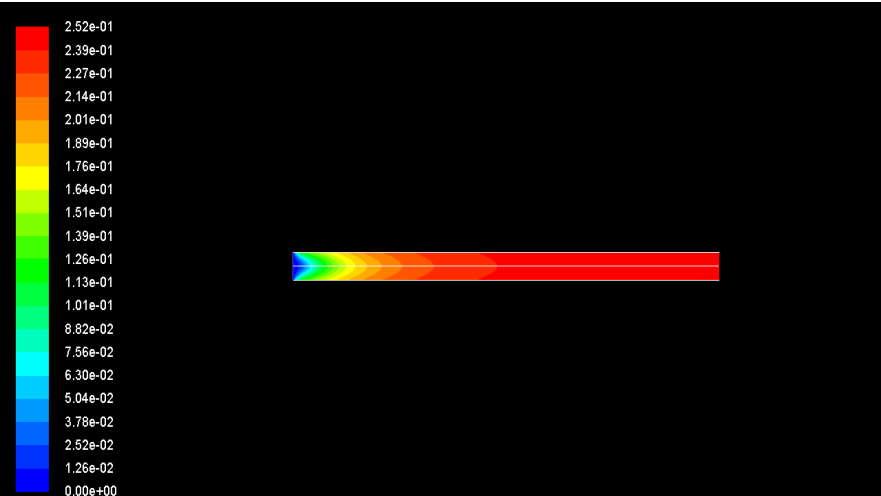


Figura 5.4 – frazione massica di monossido di carbonio nel catalizzatore

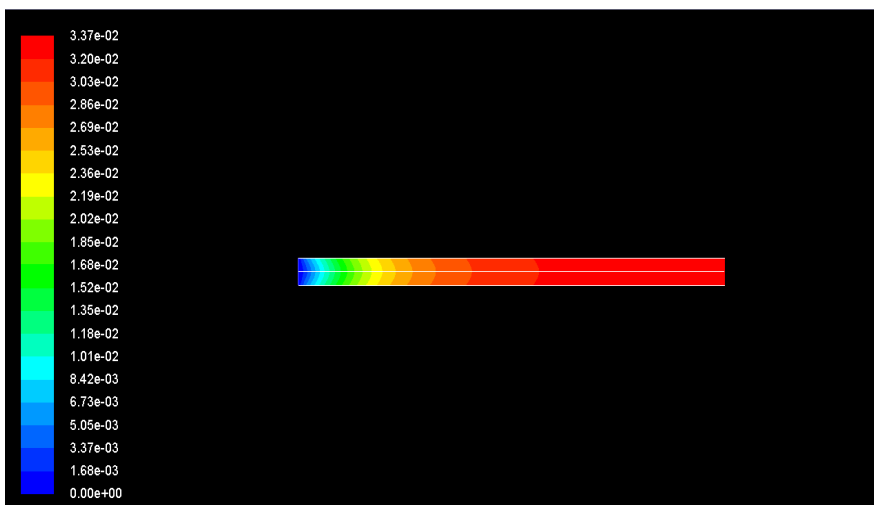


Figura 5.5 – frazione massica di idrogeno nel catalizzatore

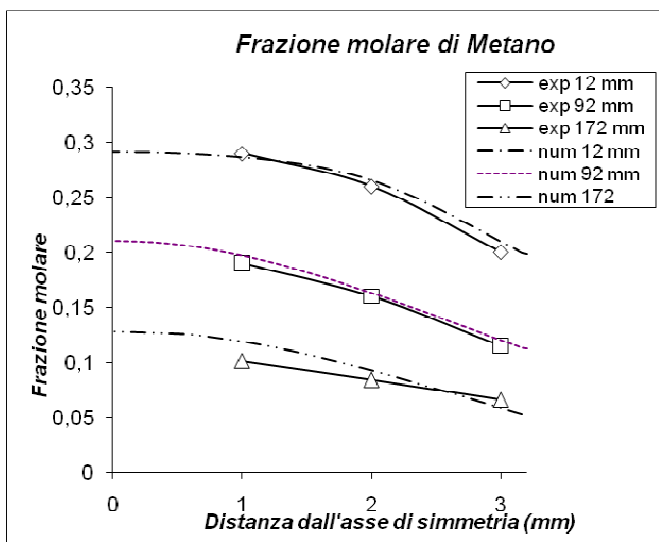


Figura 5.6 – variazione della frazione molare di metano a diverse distanze dal bordo di ingresso in funzione della distanza dall'asse di simmetria

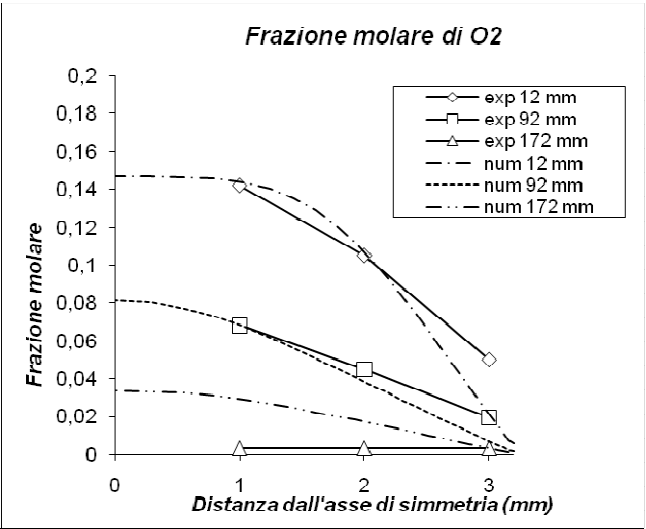


Figura 5.7 – variazione della frazione molare di ossigeno a diverse distanze dal bordo di ingresso in funzione della distanza dall’asse di simmetria

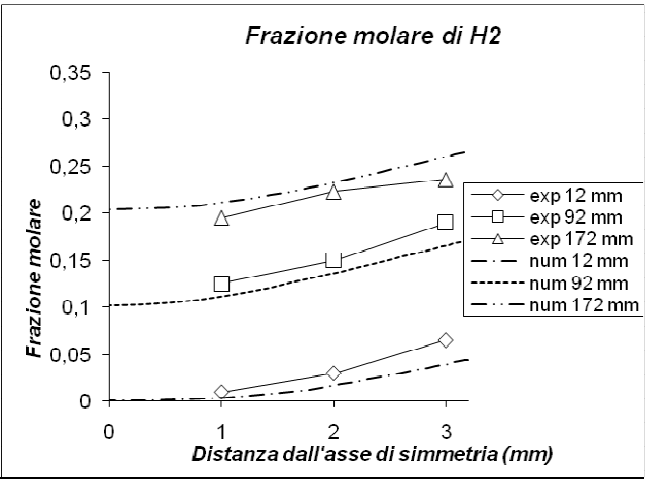


Figura 5.8 – variazione della frazione molare di idrogeno a diverse distanze dal bordo di ingresso in funzione della distanza dall’asse di simmetria

In conclusione i risultati della validazione hanno evidenziato un'accuratezza nell'ordine del 10-15% nella rappresentazione delle variazioni nella composizione chimica della miscela. Tale valore è stato considerato adeguato a descrivere opportunamente i fenomeni chimici ai fini della progettazione.

5.3 Descrizione fenomenologica del catalizzatore

Sebbene la modellazione degli effetti termici nel catalizzatore possa contare sull'esistenza di schemi cinetici sufficientemente affidabili disponibili in letteratura scientifica, si è provveduto comunque ad impostare la progettazione sull'uso di un modello di descrizione termica fenomenologico secondo quanto descritto al paragrafo 2.5, e questo fondamentalmente per due motivi:

- 1) Il modello fenomenologico consente di semplificare il modello di calcolo non necessitando del trasporto di tutte le specie chimiche coinvolte nel processo, con benefici notevoli dal punto di vista dei costi computazionali e della stabilità numerica;
- 2) Il catalizzatore adoperato non è costituito da un supporto monolitico avente una geometria definita, bensì da sfere di

diversa granulometria che andranno a riempire il volume del catalizzatore in maniera casuale. Ne discende la facilità di modellare il sistema come un poroso equivalente, semplificando di molto la geometria del sistema e la griglia di calcolo. L'applicazione dell'approccio fenomenologico in una tale situazione è immediata, richiedendo in ingresso le stesse caratteristiche fenomenologiche "medie" utilizzate per la descrizione geometrica del sistema senza ulteriori modellazioni.

La differenza con l'applicazione del modello, rispetto a quanto visto per il reformer operante a gasolio, è nel fatto che l'estrapolazione delle costanti caratteristiche utilizzate per la descrizione del calore rilasciato a seguito delle reazioni chimiche nel catalizzatore in funzione della posizione assiale dell'elemento fluido considerato - $q(x)$ - sono determinate con l'applicazione del modello dettagliato validato nel paragrafo 5.2 e non invece in maniera sperimentale.

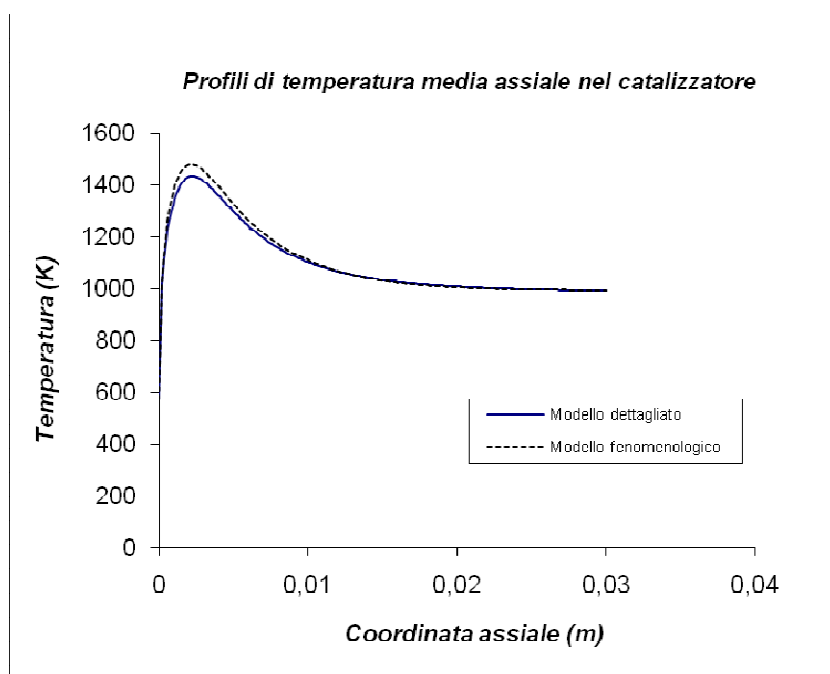
Sono state effettuate 108 simulazioni per la determinazione delle costanti caratteristiche in condizioni operative diverse, in funzione della velocità del flusso in ingresso, della temperatura del catalizzatore, del rapporto O/C e della dimensione caratteristica identificativa dello spessore del canale lungo il percorso del flusso all'interno del catalizzatore.

In particolare:

- La velocità di ingresso è stata variata su tre livelli: 0.5, 1 ed 1.5 m/s;
- La temperatura media su quattro livelli: 1100, 1200, 1300, 1400 K;
- Il rapporto O/C su tre livelli 1.0, 1.1, 1.2;
- la dimensione caratteristica su 3 livelli corrispondenti a situazioni equivalenti per un catalizzatore da 200, 400 e 600 CPSI.

Le curve di rilascio fenomenologiche hanno sempre rappresentato in maniera fedele quelle determinate con l'approccio dettagliate, avendo osservato uno scostamento massimo fra i profili dettagliati e quelli fenomenologici non superiore al 4%, come evidenziato dal grafico in figura 5.9 per una delle 108 condizioni analizzate.

I valori delle costanti caratteristiche, per tutti i casi analizzati, vengono riportate in appendice.



L'elaborazione statistica delle costanti caratteristiche mediante l'analisi della varianza (ANOVA) ha inoltre consentito di determinare l'influenza dei parametri operativi su ciascuna costante, contribuendo ad una migliore comprensione dei fenomeni fisici alla base del rilascio del calore. I risultati dell'analisi statistica sono riportati in tabella 4.

Costante	T	V	O/C	CPSI	Significatività non catturata
L	0.0%	41.6%	0.2%	49.9%	8.3%
q ₀	3.8%	43.5%	3.0%	42.6%	7.1%
A ₁	1.1%	82.7%	1.8%	4.1%	10.3%
B ₁	1.2%	66.5%	0.0%	23.6%	8.7%
A ₂	0.0%	52.6%	0.3%	34.5%	12.6%
B ₂	0.0%	54.7%	0.0%	38.1%	7.2%
q ₃	29.5%	6.3%	8.0%	12.7%	43.5%
A ₃	6.7%	37.9%	0.5%	34.5%	20.4%
B ₃	1.9%	35.4%	1.7%	31.1%	29.9%

Tabella 4 – risultati analisi statistica sulla significatività di ciascuna variabile

5.4 Il reattore Syngas UTV

Come detto il reattore è stato concepito per applicazioni che richiedono potenze termiche contenute, dell'ordine di $3 \div 3,5$ kWt per l'alimentazione di sistemi elettrici di potenza dell'ordine di 1 kWe. La geometria del reattore è riportata in figura 5.10: il reattore, interamente in quarzo, è alimentato da un condotto orizzontale in grado di preriscaldare il flusso sino a determinare le condizioni di light-off all'ingresso del catalizzatore. Successivamente al light-off il processo è auto sostenuto.

All'interno del volume occupato dal catalizzatore è presente un canale in quarzo che consente l'inserimento di una termocoppia: la termocoppia, in grado di scorrere assialmente consente la misura del profilo di temperatura lungo il catalizzatore (figura 5.11).

Il catalizzatore è composto da un substrato di alfa allumina 0,5% wt Pt/ α -Al₂O₃ depositato su sfere di dimensione caratteristica dell'ordine di 0.3 – 0.6 mm (figura 5.12).

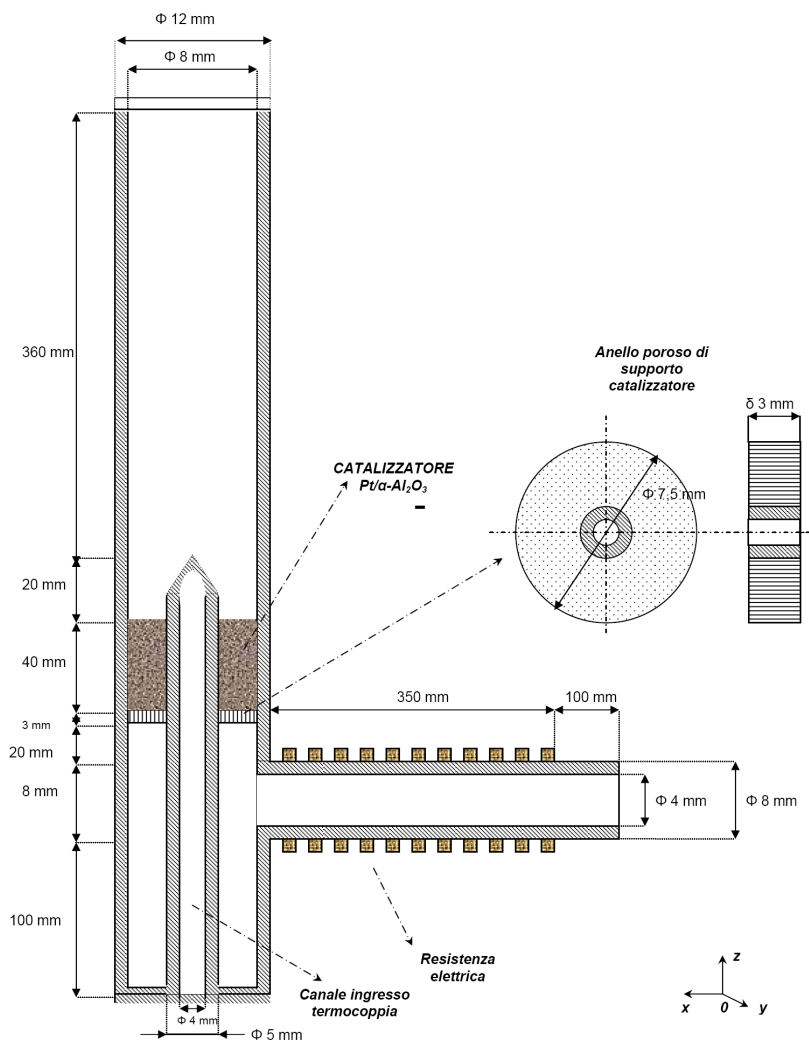


Figura 5.10 – Geometria del reattore “Syngas UTV” – proporzioni non in scala

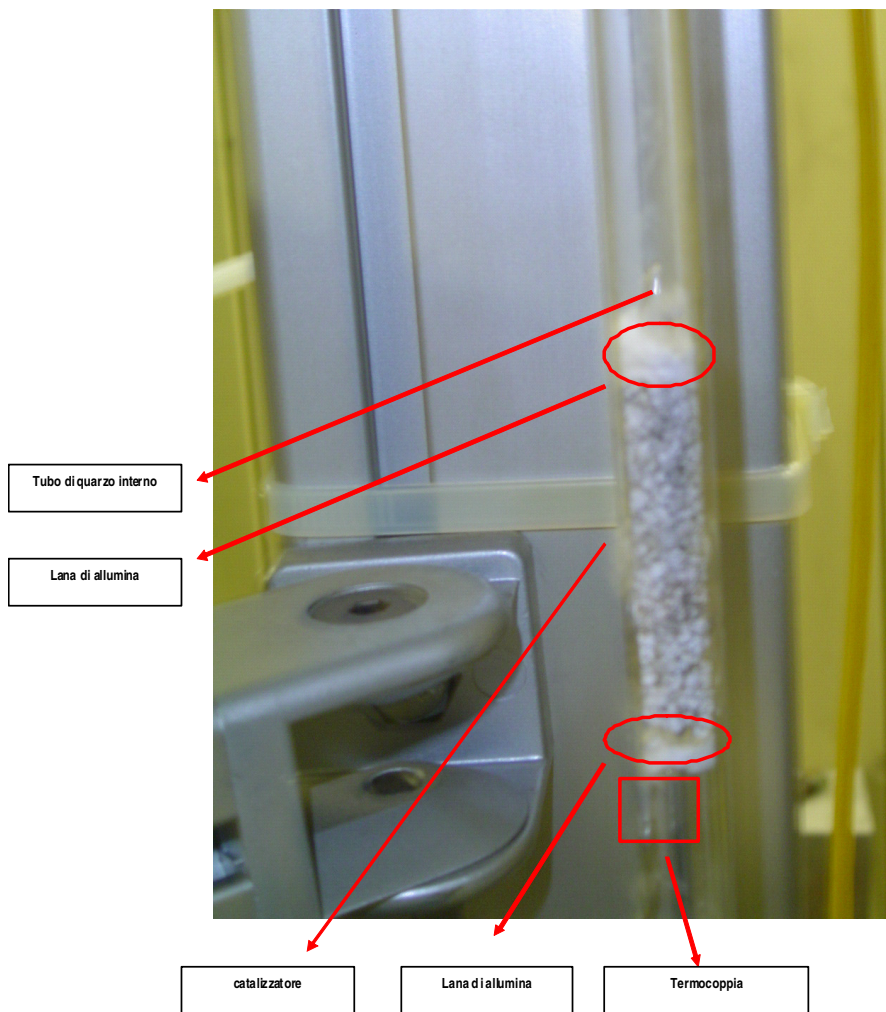


Figura 5.11 – particolare catalizzatore



Figura 5.12 – catalizzatore Pt/ α -Al₂O₃ 0,5% wt

I flussi in ingresso al reattore sono controllati per mezzo di due MFC digitali, uno per l'aria, l'altro per il metano.

Introducendo il parametro GHSV (gas hourly space velocity), come il rapporto tra la portata volumetrica di flusso in ingresso (in condizioni standard) e il volume del catalizzatore si ottiene un parametro identificativo del tempo di residenza della miscela all'interno del catalizzatore:

$$GHSV = \frac{v_0}{V}$$

Il reattore è progettato per un valore nominale di GHSV pari a $500.000(h^{-1})$, paralizzabile fino a valori dell'ordine di $100.000(h^{-1})$.

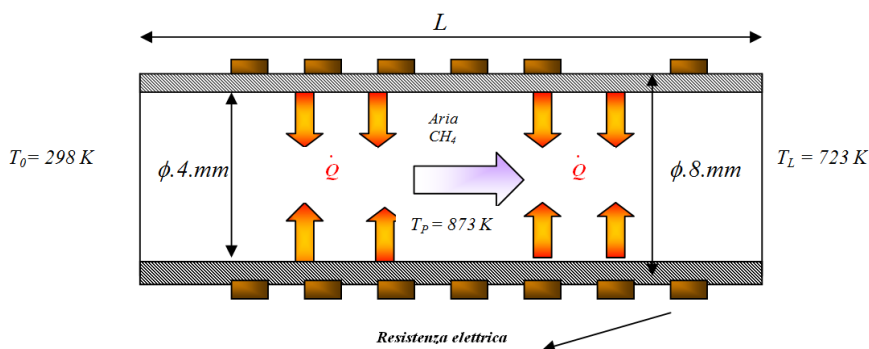


Figura 5.13 – determinazione lunghezza condotto riscaldante

La determinazione della lunghezza del condotto riscaldante è stata determinata in maniera da garantire una temperatura di preriscaldamento dell'ordine di $450\text{ }^{\circ}C$, idonea a garantire lo startup del sistema che avviene per temperature di circa $400\text{ }^{\circ}C$, ipotizzando che la parete di quarzo possa essere mantenuta ad una temperatura non superiore a $600\text{ }^{\circ}C$, onde evitare problemi di innesco di reazioni chimiche spontanee e problemi di resistenza strutturale sulla resistenza e all'interfaccia tra il tubo di quarzo e la resistenza stessa.

5.5 Sperimentazione del reattore Syngas UTV

La sperimentazione della reattore è stato condotta presso i laboratori dell'Università di Roma "Tor Vergata", e l'attività ha seguito un percorso parallelo allo sviluppo del reattore per combustibili liquidi.

Il reattore opera in condizioni di pressione atmosferica, il flusso entrante viene preriscaldato dalle resistenze fino ad una temperatura di circa 400 °C all'ingresso del catalizzatore alla quale si osserva il light-off, come previsto in fase di progettazione.

La temperatura all'ingresso del catalizzatore è mantenuta costante per mezzo di un sistema elettronico di controllo in retroazione per tutte le condizioni di prova. Tale sistema di controllo è lo stesso impiegato anche per la sperimentazione del reformer a gasolio e per questo non necessita di ulteriori approfondimenti.

Le prove sono state condotte per valori di $O/C = 1,25 / 1,00 / 0,83$ e per GHSV pari a $100.000 / 200.000 / 300.000 / 500.000 (h^{-1})$.

Nelle figure 5.14 e 5.15 sono riportate alcune immagini del funzionamento del sistema per diverse condizioni operative.

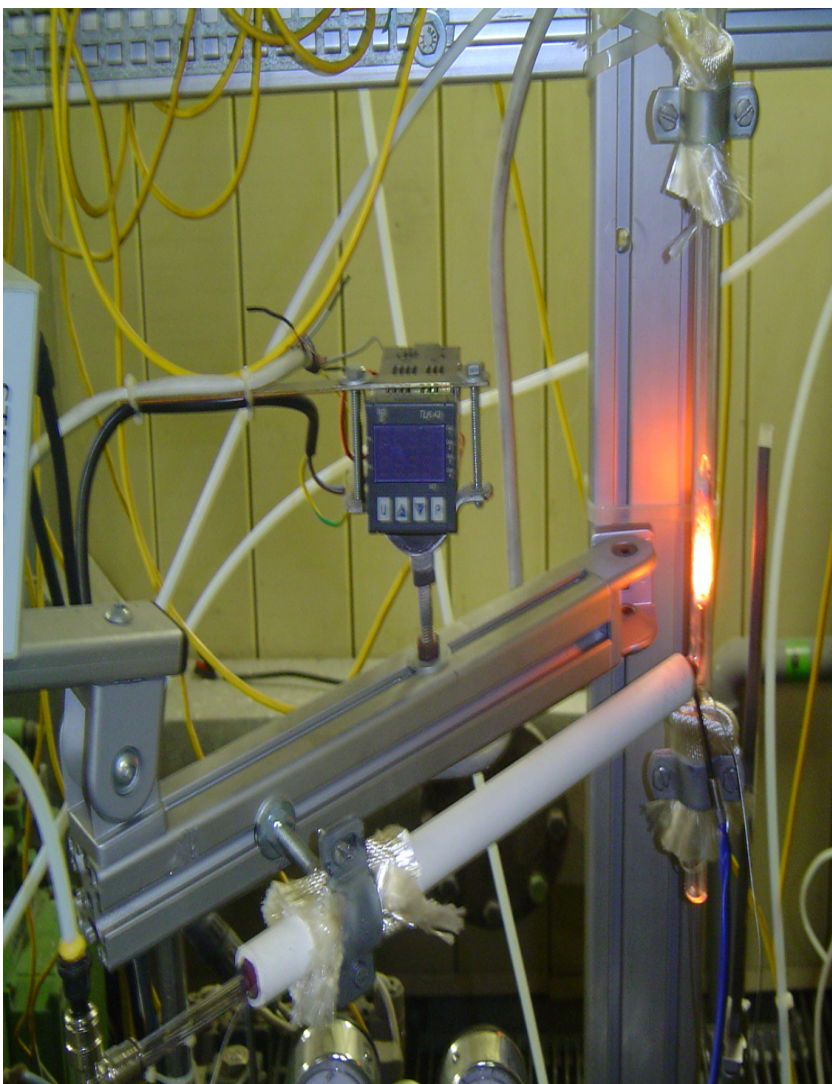


Figura 5.14 – reattore operante a GHSV 300.000 (h^{-1}) e rapporto O/C pari a 0,83

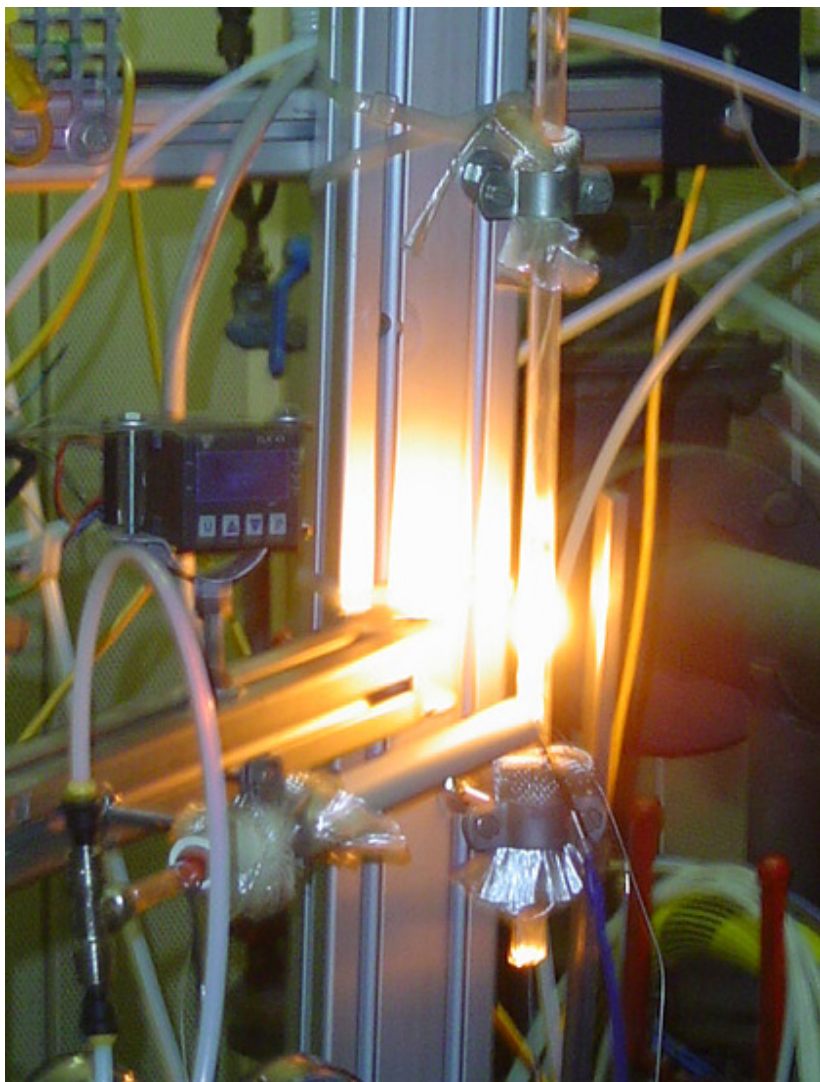


Figura 5.15 – reattore operante a GHSV 500.000 (h^{-1}) e rapporto O/C pari a 1,25

Il funzionamento del reattore è caratterizzato da luminescenza maggiormente marcata in condizioni di portata e rapporti O/C elevati (figure 5.14 e 5.15).

Parzializzando il carico a valori di GHSV inferiori a 100.000 h^{-1} si evidenzia una riduzione marcata dell'efficienza del reattore dovuta all'incidenza percentualmente crescente delle perdite termiche, che porta ad un'eccessiva riduzione di temperatura al catalizzatore, con conseguente riduzione dell'efficienza di conversione.

In tutte le condizioni si è osservato comportamento stabile ed assenza di coking.

I profili di temperatura evidenziano la presenza del fenomeno dell'*hot-spot* in corrispondenza della sezione di ingresso del catalizzatore, come rappresentato nei grafici in figura 5.16 e 5.17.

Profilo assiale di temperatura nel catalizzatore per O/C 1,0

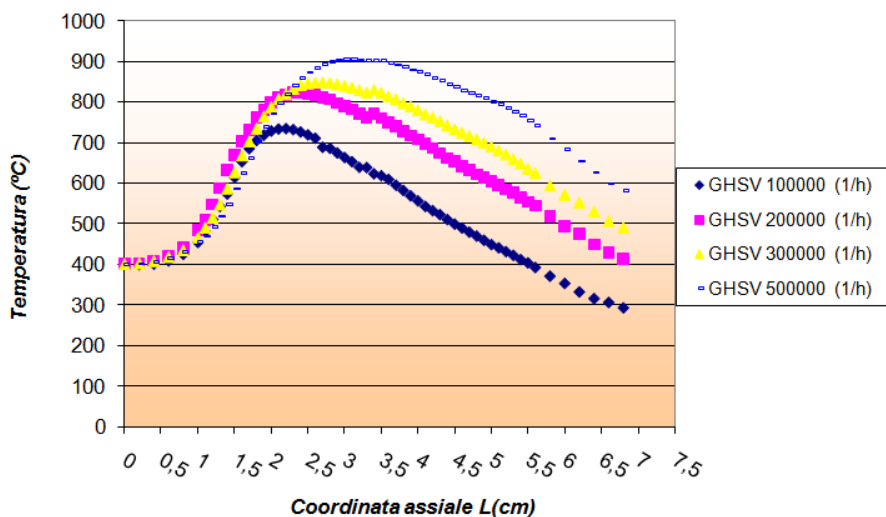
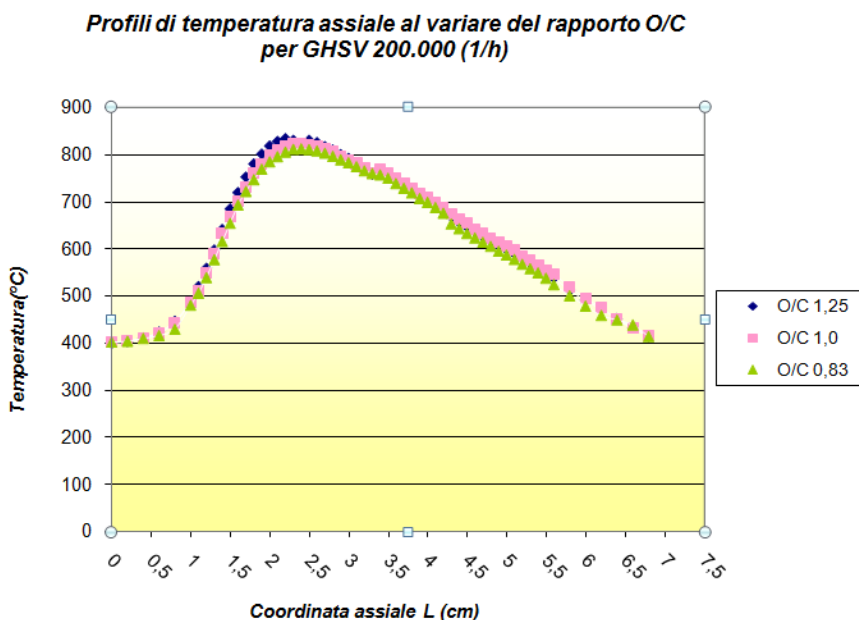


Figura 5.16 – Profili di temperatura assiali al variare della portata per O/C=1



**Figura 5.17 – Profili di temperatura assiali al variare del rapporto O/C per
GHSV=200.000 h⁻¹**

I profili risultano profondamente influenzati dal valore della portata in ingresso, a causa dell'incidenza percentuale delle perdite di calore attraverso le pareti del reattore. Va osservato che, per il reattore in oggetto, non si è proceduto ad isolare le pareti esterne in quanto il raffreddamento del flusso è necessario ad evitare il danneggiamento delle tubazioni in teflon che collegano l'uscita del reattore al gas cromatografo. In situazioni operative, in cui il reattore potrà essere direttamente accoppiato

ad una cella a combustibile, si potrà isolare le pareti esterne a beneficio di maggiore efficienza e selettività.

La composizione chimica del flusso influenza secondariamente i profili di temperatura rispetto a quanto invece fa la velocità del fluido in ingresso al catalizzatore (GHSV). Questo conferma quanto determinato sulla base delle indagini statistiche sintetizzate in tabella 5 (cfr paragrafo 5.4) che vedono una maggiore significatività della variabile velocità rispetto a quella O/C nell'influenza delle costanti caratteristiche della curva di rilascio del calore (almeno per piccole variazioni del parametro O/C).

Per quanto alla composizione del gas di sintesi in uscita si osservano, per le specie chimiche di interesse (H_2 e CO), percentuali in volume oscillanti generalmente tra il 50 e l'80% della composizione di equilibrio (figura 5.18). La selettività dipende fortemente dalla temperatura media del reattore e per questo si osservano migliori prestazioni a portate e rapporti O/C elevati.

Incrementando le portate oltre il GHSV di $500.000\ h^{-1}$ si osserva una progressiva riduzione della selettività a causa della riduzione dei tempi di permanenza del flusso nel reattore. L'isolamento termico del reattore, se accoppiato ad un sistema a celle a

combustibile, potrà certamente consentire una maggiore selettività soprattutto alle basse portate.

Percentuali di CO in uscita adimensionalizzate rispetto al valore di equilibrio

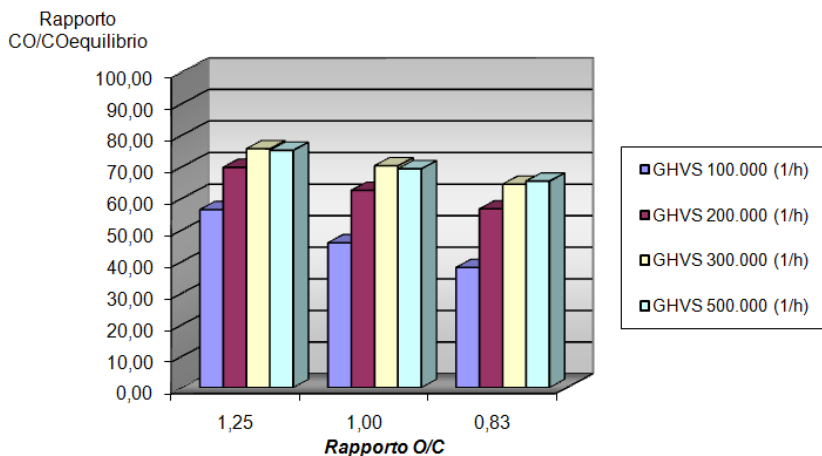


Figura 5.18 – Percentuali di CO in uscita dal reattore adimensionalizzate rispetto al valore di equilibrio

Conclusioni

I sistemi a celle a combustibile vengono considerati una delle tecnologie più promettenti in prospettiva futura per la produzione di energia, per l'alta efficienza ed il basso impatto ambientale.

Tali sistemi potrebbero essere impiegati con successo anche in applicazioni automobilistiche, per l'alimentazione di motori elettrici capaci di sostituire i sistemi di propulsione attuali, o per impieghi ausiliari.

Rimangono tuttavia ancora non risolti notevoli problemi tecnologici per l'impiego dell'idrogeno a bordo di autoveicoli, principalmente legati alla difficoltà di immagazzinare quantitativi energetici elevati in volumi contenuti e di sviluppare una rete di distribuzione nonché per la pericolosità connessa al trasporto di considerevoli quantità di combustibile.

La riformulazione degli idrocarburi consente di superare i problemi sollevati, operando la produzione dell'idrogeno direttamente a bordo del veicolo a partire da un combustibile dalla maggiore densità energetica e che può essere sia liquido che gassoso.

Nell'attività di dottorato sono state approfondite le tematiche relative alla riformulazione degli idrocarburi in sistemi compatti, applicabili a bordo di autoveicoli, in particolar modo quelle inerenti la progettazione.

Sono stati sviluppati numerosi modelli di calcolo, che abbracciano molteplici branche della fisica e della chimica, al fine di approntare uno strumento di fluidodinamica computazionale in grado di simulare i fenomeni che caratterizzano le diverse fasi del processo, e guidare la progettazione di detti sistemi.

I modelli predisposti, prima di essere impiegati per la progettazione, sono stati ampiamente validati sulla base dei risultati sperimentali a disposizione: per quanto al reforming del gasolio si è fatto riferimento ad un reattore sviluppato nell'ambito di un progetto finanziato dall'Unione Europea denominato "Direct", cui hanno partecipato enti di ricerca pubblici e privati ed aziende, per quanto al reforming del metano si è fatto riferimento alla letteratura scientifica.

I modelli sono stati poi impiegati con successo nella progettazione di due reattori, il primo denominato "Prometer" è in grado di operare la riformulazione di combustibili liquidi, l'altro denominato "Syngas UTV" di quelli gassosi.

I due sistemi sono stati concepiti in maniera da essere in grado di gestire combustibili diversi (sistemi multifuel), la sperimentazione in laboratorio si è però focalizzata sull'utilizzo di gasolio e metano.

In particolare la scelta di sperimentare il reattore "Prometer" sul gasolio è dovuta al fatto che questi presenta caratteristiche che ne rendono particolarmente difficile la riformulazione senza incappare nella formazione di particolato, cui segue l'interruzione irreversibile del funzionamento del reattore. Per questo motivo lo sviluppo di sistemi stabili ed in grado di garantire durate di funzionamento adeguate, per l'ossidazione parziale del gasolio finalizzata alla produzione di idrogeno, rappresenta ancora un obiettivo per il mondo scientifico.

I risultati della sperimentazione sono stati estremamente soddisfacenti, anche per la riformulazione del gasolio, sebbene in un unico ciclo di dottorato non sia stato possibile approfondire ulteriormente la sperimentazione, per l'ingente impegno di tempo che lo sviluppo dei sistemi ha richiesto.

La prosecuzione delle attività di ricerca intraprese ha eccellenti possibilità di concludere favorevolmente verso la possibilità di giungere allo sviluppo di sistemi stabili ed in grado di operare senza produzione di particolato, che non è stata riscontrata nelle prime prove effettuate sul reattore. Per scongiurare tale

evenienza si ritiene, sia sulla base delle evidenze sperimentali che dalle simulazioni effettuate, che le fasi di vaporizzazione e miscelazione abbiano un ruolo fondamentale.

Successivamente la sperimentazione potrà muovere verso l'utilizzo del reattore con combustibili diversi, fra cui è di sicuro interesse industriale la riformulazione del bio-diesel e del bio-etanolo, ma anche quella diretta degli oli vegetali.

Bibliografia

- [1] M.Burger, R.Shmehl, K.Prommersberger, O.Schafer, R.koch, S.Witting *"Droplet evaporation modelling by the distillation curve model: accounting for kerosene fuel and elevated pressure"*, International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4403-4412
- [2] J.E.D. Gauthier, M.F. Bardon, V.K. Rao *"Combustion characteristics of multicomponent fuels und cold starting conditions in a gas turbine"* ASME 91-GT-109, 1991
- [3] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling *"The properties of gases & liquids"* McGRAW-HILL international editions.
- [4] Fluent Inc. *"Fluent User's Guide"*.
- [5] Fluent Inc. *"Fluent Tutorial Guide"*.
- [6] Fluent Inc. *"Fluent UDF Manual"*.
- [7] Stephen B. Pope, *"Turbulent Flows"*, ed. Cambridge University Press.
- [8] C. Soteriou, R. Andrews, and M. Smith, *"Direct Injection Diesel Sprays and the Effect of Cavitation and Hydraulic Flip on Atomization"* SAE Paper 950080, SAE, 1995.
- [9] David P. Schmidt, Tzay-Fa Su, Kayhan H. Goney, PV Farrell, ML Corradini *"Detection of cavitation in fuel injector nozzles"* Research Center University of WisconsinMadison, WI 53706.

- [10] Rodney L. Borup, Michael A. Inbody, Dennis R. Guidry, W. Jerry Parkinson *"Diesel Reforming with SOFC Anode Exhaust Recycle"*, Los Alamos National Laboratory - Los Alamos, NM 87545.
- [11] John B. Heywood, *"Internal Combustion Engines Fundamentals"*, McGRAW-HILL international editions.
- [12] Jakob J. Krummenacher, Kevin N. West, and Lanny D. Schmidt *"Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel"*, Journal of Catalysis 215 (2003) 332–343.
- [13] Axel Maurer *"Dieselreformierung zur Produktion von Synthesegas"* thesis of degree, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme.
- [14] Hiroyasu, H., Kadota, T., and Arai, M.: *"Supplementary Comments: Fuel Spray Characterization in Diesel Engines"* in James N. Mattavi and Charles A. Amann (eds.), pp. 369-408, Plenum Press, 1980.
- [15] J.F. Griffiths, C. Mohamed, in: M.J. Pilling (Ed.), *"Low Temperature Combustion and Autoignition, in: Comprehensive Chemical Kinetics"*, vol. 35, Elsevier, New York, 1997.
- [16] L. Hartmann, K. Lucka, H. Kohne, *"Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies"*, Journal of Power Sources 118 (2003) 286–297.
- [17] Ahmed, S., Krumpelt, M., *"Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells"*, International Journal of Hydrogen energy, 26:291, 2001.

- [18] Newson, E., and Truong, T.B., *“Low-Temperature Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons (C1-C10) for Hydrogen Production”*, International Journal of Hydrogen Energy, 28: 1379, 2003.
- [19] Pacheco, M., Sira, J., and Kopaz, J., *“Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Processing of Liquid Hydrocarbons to produce Hydrogen: Isooctane Reforming”*, Applied Catalysis A: General, 250:161, 2003.
- [20] Olaf Deutschmann, Lanny D. Schmidt, and Jurgen Warnatz, *“Simulation of Reactive Flow in a Partial Oxidation Reactor with Detailed Gas Phase and Surface Chemistry Models”*,
- [21] Apostolescu N, Chiriac R. *“A study of combustion of hydrogen-enriched gasoline in a spark ignition engine”*, SAE Paper 960603, 1996.
- [22] H. May and D. Gwinner, *“Possibilities of improving exhaust emissions and energy consumption in mixed hydrogen-gasoline operation”*, Int J Hydrogen Energy **8** (1982) (2), pp. 121–129.
- [23] Lange, J. P., Schoonebeek, R. J., Mercera, P. D. L., and van Breukelen, F. W., 2005, *“Oxycracking of Hydrocarbons: Chemistry, Technology and Economic Potential”*, Appl. Catal., A, **283**, pp. 243–253.
- [24] Tsang, S. C., Claridge, J. B., and Green, M. L. H., 1995, *“Recent Advances in the Conversion of Methane to Synthesis Gas”*, Catal. Today, **23**, pp. 3–15.

- [25] York, A. P. E., Xiao, T., and Green, M. L. H., 2003, "*Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas*", *Top. Catal.* **22** (2003), pp. 345–358.
- [26] Zhu, Q., Zhao, X., and Deng, Y., 2004, "*Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas*" *J. Nat. Gas Chem.*, **13**, pp. 191–203.
- [27] Horn, R., Degenstein, N. J., Williams, K. A., and Schmidt, L. D., 2006, "*Spatial and Temporal Profiles in Millisecond Partial Oxidation Processes*", *Catal. Lett.*, **110**_3–4_, pp. 169–279.
- [28] Appel, C., Mantzaras, J., Schaeren, R., Bombach, R., Inauen, A., Tylli, N., Wolf, M., Griffin, T., Winkler, D., and Carroni, R., 2005, "*Partial catalytic oxidation of methane to synthesis gas over rhodium: in situ Raman experiments and detailed simulations*", *Proceedings of the Combustion Institute*, Paper No. 30 2509-2517.
- [29] Ostrowski, T., Girior-Fendler, A., Mirodatos, C., and Mleczko, L., 1998, "*Comparative Study of the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in Fixed-Bed and Fluidized-Bed Membrane Reactors: Part I: A Modeling Approach*", *Catal. Today*, **40**, pp. 181–190.
- [40] de Smet, C. R. H., de Croon, M. H. J. M., Berger, R. J., Marin, G. B., and Schouten, J. C., 1999, "*An Experimental Reactor to Study the Intrinsic Kinetics of Catalytic Partial Oxidation of Methane in the Presence of Heat-Transport Limitations*", *Appl. Catal., A*, **187**, pp. 33–48.

- [41] Smit, J., Bekink, G. J., van Sint Annaland, M., and Kuipers, J. A. M., 2007, “*Experimental Demonstration of the Reverse Flow Catalytic Membrane Reactor Concept for Energy Efficient Syngas Production. Part I: Influence of Operating Conditions*”, Chem. Eng. Sci., **62**, pp. 1239–1250.
- [42] Deutschmann, O., and Schmidt, L. D., 1998, “*Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor*”, AIChE J., **44**, pp. 2465–2477.
- [43] Deutschmann, O., Schwiedernoch, R., Maier, L., and Chatterjee, D., 2001, “*Natural Gas Conversion VI*”, Vol. 136, p. 215, Elsevier, New York.
- [44] Quiceno, R., Pérez-Ramírez, J., Warnatz, J., and Deutschmann, O., 2006, “*Modeling the High-Temperature Catalytic Partial Oxidation of Methane Over Platinum Gauze: Detailed Gas-Phase and Surface Chemistries Coupled With 3D Flow Field Simulations*”, Appl. Catal., A, **303**, pp. 166–176.
- [45] Hecht, E., Gupta, G. K., Zhu, H., Dean, A. M., Kee, R. J., Maier, L., and Deutschmann, O., 2005, “*Methane Reforming Kinetics Within a Ni-YSZ SOFC Anode Support*”, Appl. Catal., A, **295**, pp. 40–51.
- [46] Heck, R. M., Gulati, S., and Farrauto, R. J., 2001, “*The Application of Monoliths for Gas Phase Catalytic Reactions*”, Chem. Eng. J., **82**_1–3_, pp. 149–156.
- [47] Bizzi, M., Saracco, G., Schwiedernoch, R., and Deutschmann, O., 2004, “*Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Fixed Bed With Detailed Chemistry*”, AIChE J., **50**, pp. 1289–1299.

- [48] Schwiedernoch, R., Tischer, S., Correa, C., and Deutschmann, O., 2003, *“Experimental and Numerical Study on the Transient Behavior of Partial Oxidation of Methane in a Catalytic Monolith”*, Chem. Eng. Sci., **58**, pp. 633–642.
- [49] Cordiner, S., and Mulone, V., 2007, *“3D Unsteady Modelling of the Loading Process in a Diesel Engine PM-Filter”*, SAE Technical Paper No. 2007-01-1132.
- [50] Geus, J. W., and van Giezen, J. C., 1999, *“Monoliths in Catalytic Oxidation”*, Catal. Today, **47**, pp. 169–180.
- [51] Deutschmann, O., 2001, *“Interactions between transport and chemistry in catalytic reactors”*, Habilitation thesis, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Germany.
- [52] Kee, R. J., Coltrin, M. E., and Glarborg, P., 2003, *Chemically Reacting Flow Theory & Practice*, Wiley-Interscience, New York.
- [53] Sarioglan, A., Olgun, H., Baranak, M., Ersoz, A., Atakul, H., and Ozdoganv, S., 2007, *“Diesel Evaporation as the First Step of Hydrogen Production”*, Int. J. Hydrogen Energy, 32, pp. 2895–2901.
- [54] Cordiner, S., De Simone, G., *“A New Approach for Modeling the Thermal Behavior of Methane Catalytic Partial Oxidation Monolith Reactors”*, Journal of Fuel Cell Science and Technology vol.6/2009 pp.1-11 (articolo in stampa -riferimenti indicativi).

Appendice

L1 - (m)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	0,00475	0,00497	0,0049	0,00497
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	0,00873	0,00885	0,00896	0,00873
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	0,0025	0,01334	0,01334	0,01287
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	0,00505	0,00505	0,00513	0,0049
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	0,00885	0,00908	0,00896	0,00908
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	0,01272	0,0135	0,0135	0,01319
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	0,00521	0,00521	0,00528	0,00521
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	0,00908	0,00944	0,00944	0,00932
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	0,01303	0,0135	0,01416	0,0135
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	0,00282	0,00293	0,00299	0,00288
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	0,00482	0,00497	0,0049	0,0049
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	0,00695	0,00715	0,00715	0,00715
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	0,00293	0,00299	0,00305	0,00305
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	0,00497	0,00505	0,00505	0,00505
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	0,00715	0,00744	0,00734	0,00724
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	0,00316	0,00316	0,0031	0,0031
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	0,00521	0,00528	0,00528	0,00528
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	0,00734	0,00755	0,00744	0,00744
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	0,00225	0,00225	0,00225	0,00225
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	0,00359	0,00352	0,00359	0,00359
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	0,00497	0,00505	0,00505	0,00505
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	0,0023	0,0023	0,0023	0,0023
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	0,00365	0,00365	0,00365	0,00371
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	0,00513	0,00521	0,00521	0,00521
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	0,0024	0,0024	0,00234	0,00234
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	0,00371	0,00378	0,00378	0,00378
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	0,00528	0,00537	0,00528	0,00528

Tabella 5

q ₀ (J/kgm)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-8,05E+07	9,74E+07	-1,15E+08	-1,26E+08
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-4,05E+07	5,33E+07	-5,83E+07	-6,05E+07
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-2,05E+08	2,79E+07	-3,57E+07	-2,83E+07
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-7,55E+07	8,79E+07	-1,04E+08	-1,12E+08
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-3,11E+07	4,71E+07	-5,40E+07	-5,28E+07
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-1,40E+07	2,33E+07	-3,08E+07	-2,65E+07
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-7,11E+07	8,18E+07	-8,61E+07	-9,34E+07
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-3,47E+07	4,40E+07	-4,80E+07	-5,36E+07
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-1,04E+07	1,50E+07	-2,37E+07	-2,46E+07
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,26E+08	1,54E+08	-1,71E+08	-1,85E+08
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,01E+08	1,00E+08	-1,25E+08	-1,15E+08
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-7,07E+07	8,51E+07	-9,27E+07	-1,02E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,23E+08	1,43E+08	-1,56E+08	-1,66E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-8,00E+07	1,01E+08	-9,76E+07	-1,06E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-6,83E+07	7,69E+07	-8,30E+07	-9,44E+07
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,01E+08	1,20E+08	-1,23E+08	-1,40E+08
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-7,11E+07	8,12E+07	-8,07E+07	-8,38E+07
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-6,55E+07	7,30E+07	-7,92E+07	-8,26E+07
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-2,09E+08	2,31E+08	-2,51E+08	-2,67E+08
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,11E+08	1,26E+08	-1,41E+08	-1,44E+08
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-8,63E+07	1,00E+08	-1,06E+08	-1,12E+08
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,93E+08	2,15E+08	-2,29E+08	-2,42E+08
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,04E+08	1,17E+08	-1,26E+08	-1,32E+08
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-7,97E+07	9,21E+07	-9,71E+07	-1,03E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,71E+08	1,88E+08	-2,01E+08	-2,09E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-9,56E+07	1,02E+08	-1,07E+08	-1,09E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-7,41E+07	8,15E+07	-9,25E+07	-9,39E+07

Tabella 6

A ₁ (J/kgm)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	1,13E+10	1,16E+10	1,23E+10	1,31E+10
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	5,08E+09	5,97E+09	6,29E+09	6,52E+09
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	1,08E+10	4,09E+09	4,25E+09	4,30E+09
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	1,16E+10	1,21E+10	1,31E+10	1,37E+10
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	5,76E+09	6,08E+09	6,30E+09	6,54E+09
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	3,60E+09	4,03E+09	4,19E+09	4,37E+09
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	1,44E+10	1,51E+10	1,56E+10	1,59E+10
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	6,27E+09	6,46E+09	6,68E+09	6,84E+09
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	3,99E+09	4,13E+09	4,61E+09	4,77E+09
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	1,13E+10	1,54E+10	1,63E+10	1,74E+10
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	6,57E+09	6,73E+09	7,48E+09	7,17E+09
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	3,77E+09	4,27E+09	4,49E+09	4,85E+09
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	1,56E+10	1,68E+10	1,81E+10	1,93E+10
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	6,55E+09	7,29E+09	6,88E+09	7,43E+09
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	4,00E+09	4,26E+09	4,52E+09	5,10E+09
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	1,64E+10	1,82E+10	1,74E+10	2,31E+10
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	7,13E+09	7,55E+09	7,43E+09	7,45E+09
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	4,36E+09	4,96E+09	5,34E+09	5,53E+09
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	1,68E+10	1,79E+10	1,93E+10	2,09E+10
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	5,58E+09	6,11E+09	6,90E+09	6,78E+09
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	3,48E+09	3,93E+09	4,08E+09	4,41E+09
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	1,85E+10	2,03E+10	2,18E+10	2,31E+10
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	6,01E+09	6,45E+09	6,70E+09	7,04E+09
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	3,53E+09	3,99E+09	4,21E+09	4,88E+09
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	2,49E+10	2,60E+10	2,68E+10	2,75E+10
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	6,90E+09	7,15E+09	7,25E+09	7,33E+09
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	4,26E+09	4,97E+09	5,51E+09	5,65E+09

Tabella 7

B ₁ (1/m)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-6,14E+03	6,11E+03	-6,22E+03	-6,42E+03
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-4,93E+03	5,36E+03	-5,56E+03	-5,72E+03
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-9,19E+03	4,82E+03	-4,82E+03	-4,86E+03
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-6,00E+03	6,22E+03	-6,28E+03	-6,40E+03
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-5,42E+03	5,35E+03	-5,41E+03	-5,66E+03
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-4,44E+03	4,73E+03	-4,71E+03	-4,80E+03
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-6,31E+03	6,39E+03	-6,53E+03	-6,41E+03
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-5,15E+03	5,16E+03	-5,25E+03	-5,20E+03
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-4,53E+03	4,58E+03	-4,74E+03	-4,77E+03
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-7,46E+03	8,46E+03	-8,59E+03	-8,74E+03
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-5,89E+03	6,23E+03	-6,19E+03	-6,40E+03
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-4,52E+03	4,76E+03	-4,84E+03	-4,99E+03
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-8,40E+03	8,58E+03	-8,77E+03	-8,93E+03
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-6,15E+03	6,16E+03	-6,15E+03	-6,39E+03
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-4,60E+03	4,69E+03	-4,84E+03	-5,09E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-7,97E+03	7,78E+03	-7,77E+03	-9,15E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-6,07E+03	6,13E+03	-6,32E+03	-6,18E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-4,60E+03	4,82E+03	-5,01E+03	-5,05E+03
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-8,63E+03	8,82E+03	-9,00E+03	-9,18E+03
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-6,57E+03	6,91E+03	-6,99E+03	-7,11E+03
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-5,26E+03	5,44E+03	-5,61E+03	-5,79E+03
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-8,84E+03	9,05E+03	-9,25E+03	-9,37E+03
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-6,70E+03	6,85E+03	-6,78E+03	-7,05E+03
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-5,17E+03	5,43E+03	-5,52E+03	-5,87E+03
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-9,40E+03	9,44E+03	-9,50E+03	-9,57E+03
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-6,58E+03	6,70E+03	-6,62E+03	-6,69E+03
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-5,38E+03	5,73E+03	-5,89E+03	-6,02E+03

Tabella 8

A ₂ (J/kgm)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	1,54E+09	1,56E+09	1,49E+09	1,49E+09
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	6,72E+08	6,80E+08	7,13E+08	7,43E+08
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	3,36E+09	4,73E+08	4,73E+08	4,58E+08
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	1,51E+09	1,65E+09	1,52E+09	1,55E+09
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	7,29E+08	7,02E+08	7,11E+08	7,64E+08
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	4,70E+08	4,86E+08	4,84E+08	4,71E+08
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	1,63E+09	1,65E+09	1,71E+09	1,65E+09
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	7,47E+08	7,45E+08	7,61E+08	7,43E+08
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	5,33E+08	5,31E+08	5,31E+08	5,25E+08
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	4,97E+09	4,37E+09	4,40E+09	4,41E+09
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	1,36E+09	1,55E+09	1,37E+09	1,60E+09
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	8,52E+08	8,37E+08	8,42E+08	8,27E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	4,40E+09	4,41E+09	4,44E+09	4,49E+09
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	1,58E+09	1,44E+09	1,63E+09	1,61E+09
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	8,58E+08	8,55E+08	8,69E+08	8,41E+08
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	5,43E+09	4,86E+09	5,34E+09	4,80E+09
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	1,75E+09	1,71E+09	1,88E+09	1,89E+09
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	9,40E+08	9,22E+08	9,25E+08	9,20E+08
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	6,10E+09	6,19E+09	6,21E+09	6,22E+09
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	2,85E+09	2,89E+09	2,73E+09	2,89E+09
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	1,58E+09	1,55E+09	1,60E+09	1,60E+09
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	6,26E+09	6,24E+09	6,33E+09	6,33E+09
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	2,89E+09	2,88E+09	2,86E+09	2,91E+09
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	1,60E+09	1,57E+09	1,60E+09	1,58E+09
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	6,68E+09	6,61E+09	6,64E+09	6,72E+09
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	3,06E+09	3,12E+09	3,15E+09	3,26E+09
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	1,73E+09	1,71E+09	1,64E+09	1,68E+09

Tabella 9

B ₂ (1/m)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-9,73E+02	9,82E+02	-9,44E+02	-9,37E+02
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-4,89E+02	4,95E+02	-5,25E+02	-5,56E+02
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,95E+03	3,67E+02	-3,68E+02	-4,02E+02
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-9,35E+02	9,91E+02	-9,31E+02	-9,49E+02
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-5,23E+02	4,95E+02	-5,04E+02	-5,54E+02
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-3,54E+02	3,66E+02	-3,64E+02	-3,88E+02
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-9,00E+02	9,14E+02	-9,45E+02	-9,32E+02
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-4,68E+02	4,65E+02	-4,80E+02	-4,71E+02
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-3,63E+02	3,65E+02	-3,60E+02	-3,69E+02
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-2,07E+03	1,95E+03	-1,96E+03	-1,96E+03
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-8,38E+02	9,46E+02	-8,43E+02	-9,72E+02
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-5,39E+02	5,25E+02	-5,32E+02	-5,19E+02
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,92E+03	1,92E+03	-1,93E+03	-1,95E+03
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-9,37E+02	8,64E+02	-9,68E+02	-9,56E+02
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-5,25E+02	5,27E+02	-5,39E+02	-5,14E+02
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-2,01E+03	1,93E+03	-2,02E+03	-1,92E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-9,41E+02	9,29E+02	-9,98E+02	-1,01E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-5,20E+02	5,15E+02	-5,17E+02	-5,19E+02
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-2,42E+03	2,44E+03	-2,44E+03	-2,45E+03
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,50E+03	1,50E+03	-1,46E+03	-1,51E+03
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-9,20E+02	9,05E+02	-9,34E+02	-9,39E+02
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-2,41E+03	2,41E+03	-2,44E+03	-2,45E+03
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,48E+03	1,48E+03	-1,48E+03	-1,50E+03
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-9,15E+02	9,00E+02	-9,21E+02	-9,19E+02
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-2,38E+03	2,37E+03	-2,38E+03	-2,41E+03
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,45E+03	1,47E+03	-1,49E+03	-1,53E+03
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-9,05E+02	9,03E+02	-8,72E+02	-8,95E+02

Tabella 10

q3 (J/kgm)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-7,94E+03	3,92E+05	-6,66E+06	-4,92E+06
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-4,10E+03	5,40E+03	-7,70E+06	-1,14E+07
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,96E+04	2,32E+06	-9,50E+06	-9,29E+06
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-7,41E+03	8,87E+03	-1,06E+04	-4,65E+06
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-9,95E+05	4,77E+03	-3,52E+06	-1,02E+07
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-6,71E+05	2,93E+06	-8,14E+06	-8,18E+06
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-6,91E+03	8,21E+03	-8,73E+03	-1,32E+06
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,17E+06	4,44E+03	-6,78E+05	-6,72E+06
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-2,40E+04	2,88E+06	-6,02E+06	-6,60E+06
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,28E+04	1,52E+05	-3,09E+06	-2,66E+06
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-9,76E+03	1,01E+04	-7,36E+06	-8,50E+06
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-7,05E+03	8,54E+03	-9,35E+03	-1,27E+07
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,17E+04	1,43E+04	-8,36E+05	-3,21E+06
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-7,84E+03	1,01E+04	-1,00E+04	-3,05E+05
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-9,47E+05	7,69E+03	-8,36E+03	-6,09E+06
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,00E+04	1,23E+04	-1,33E+04	-5,08E+05
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-7,12E+03	8,11E+03	-8,32E+03	-8,67E+03
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-1,65E+06	7,30E+03	-7,97E+03	-3,00E+06
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,99E+04	2,28E+04	-2,25E+04	-2,03E+04
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,10E+04	1,32E+04	-4,40E+06	-5,50E+06
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-8,63E+03	1,02E+04	-1,09E+04	-9,83E+06
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,80E+04	2,15E+04	-2,17E+04	-2,03E+04
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,02E+04	1,20E+04	-1,32E+04	-1,38E+04
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-7,99E+03	9,29E+03	-9,98E+03	-1,05E+04
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,54E+04	1,82E+04	-1,97E+04	-2,01E+04
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-9,35E+03	1,05E+04	-1,13E+04	-1,14E+04
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-8,93E+05	8,22E+03	-9,34E+03	-3,46E+06

Tabella 11

A ₃ (J/kgm)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-7,43E+07	1,34E+08	-8,72E+07	-1,32E+08
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-6,57E+07	7,18E+07	-4,84E+07	-2,99E+07
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-3,25E+08	3,99E+07	-2,45E+07	-3,33E+07
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-6,91E+07	1,04E+08	-1,55E+08	-1,18E+08
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-5,49E+07	6,60E+07	-6,11E+07	-2,73E+07
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-2,47E+06	3,04E+07	-2,12E+07	-2,81E+07
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-7,25E+07	9,16E+07	-1,31E+08	-1,42E+08
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,56E+07	6,61E+07	-6,74E+07	-2,85E+07
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-1,60E+05	1,78E+07	-1,63E+07	-2,04E+07
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,15E+08	2,19E+08	-2,25E+08	-2,74E+08
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-9,14E+07	1,12E+08	-8,11E+07	-7,24E+07
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,01E+08	8,67E+07	-1,07E+08	-3,02E+07
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,03E+08	1,64E+08	-2,25E+08	-2,22E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-9,32E+07	9,98E+07	-1,29E+08	-1,57E+08
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-9,61E+07	8,18E+07	-9,58E+07	-6,41E+07
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-9,69E+07	1,43E+08	-2,11E+08	-2,55E+08
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,35E+08	9,41E+07	-1,15E+08	-1,44E+08
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-3,61E+07	8,66E+07	-8,61E+07	-6,98E+07
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,48E+08	2,88E+08	-3,31E+08	-2,86E+08
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,05E+08	1,49E+08	-1,47E+08	-1,43E+08
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,09E+08	1,08E+08	-1,43E+08	-6,12E+07
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,26E+08	2,21E+08	-2,76E+08	-2,42E+08
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,04E+08	1,24E+08	-1,64E+08	-2,06E+08
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-1,17E+08	1,00E+08	-1,21E+08	-1,46E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,11E+08	1,63E+08	-2,12E+08	-2,40E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,19E+08	1,16E+08	-1,48E+08	-1,84E+08
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-1,37E+08	9,99E+07	-1,10E+08	-8,95E+07

Tabella 12

B ₃ (1/m)			T=1100	T=1200	T=1300	T=1400
200 CPSI	O/C=1	V=0,5	-8,71E+01	1,09E+02	-1,05E+02	-1,45E+02
200 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,06E+02	5,99E+01	-4,31E+01	-3,15E+01
200 CPSI	O/C=1	V=1,5	-3,08E+02	4,35E+01	-1,96E+01	-3,01E+01
200 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-9,21E+01	8,88E+01	-1,16E+02	-1,16E+02
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,20E+02	6,41E+01	-5,48E+01	-2,93E+01
200 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-5,84E+01	4,42E+01	-2,01E+01	-2,96E+01
200 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,23E+02	9,94E+01	-1,25E+02	-1,45E+02
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,22E+02	8,48E+01	-7,00E+01	-4,21E+01
200 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-9,15E+01	4,94E+01	-2,26E+01	-2,80E+01
400 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,16E+02	1,78E+02	-2,05E+02	-2,42E+02
400 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,13E+02	8,75E+01	-8,30E+01	-8,78E+01
400 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,35E+02	7,24E+01	-7,26E+01	-2,90E+01
400 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,12E+02	1,34E+02	-1,77E+02	-1,99E+02
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,27E+02	8,72E+01	-9,78E+01	-1,16E+02
400 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-1,57E+02	7,85E+01	-7,37E+01	-6,24E+01
400 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,33E+02	1,45E+02	-1,94E+02	-2,33E+02
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,91E+02	1,04E+02	-1,10E+02	-1,31E+02
400 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-1,49E+02	1,04E+02	-8,42E+01	-7,85E+01
600 CPSI	O/C=1	V=0,5	-1,45E+02	2,31E+02	-2,60E+02	-2,46E+02
600 CPSI	O/C=1	V=1,0	-1,17E+02	1,15E+02	-1,32E+02	-1,43E+02
600 CPSI	O/C=1	V=1,5	-1,33E+02	8,55E+01	-9,79E+01	-7,00E+01
600 CPSI	O/C=1,1	V=0,5	-1,29E+02	1,79E+02	-2,16E+02	-2,04E+02
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,0	-1,28E+02	1,04E+02	-1,23E+02	-1,48E+02
600 CPSI	O/C=1,1	V=1,5	-1,52E+02	8,97E+01	-9,16E+01	-1,06E+02
600 CPSI	O/C=1,2	V=0,5	-1,37E+02	1,60E+02	-1,96E+02	-2,22E+02
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,0	-1,70E+02	1,21E+02	-1,39E+02	-1,68E+02
600 CPSI	O/C=1,2	V=1,5	-2,11E+02	1,11E+02	-1,05E+02	-1,07E+02

Tabella 13