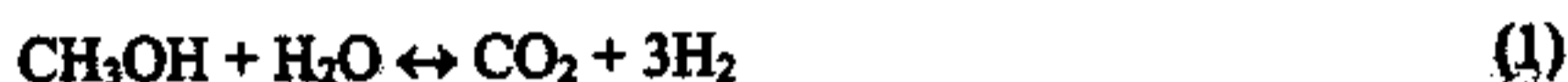
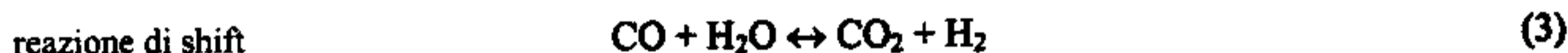


TEMA Nr. 1

Una portata di metanolo viene convertito, mediante una reazione di steam reforming, in una miscela ricca di idrogeno per alimentare una pila a combustibile per applicazioni veicolistiche. La reazione globale è rappresentata dal seguente equilibrio complessivo:

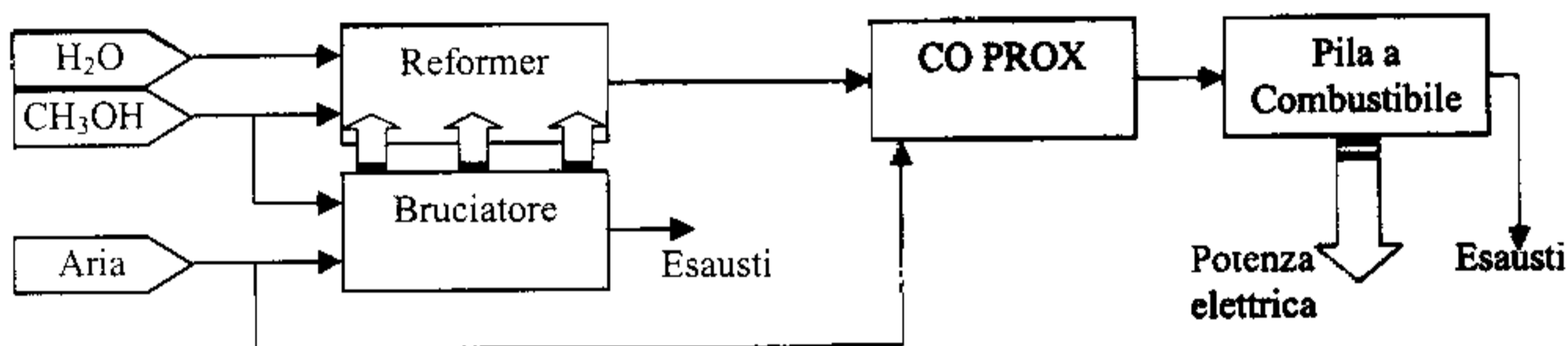


Interpretabile come somma di due reazioni di equilibrio consecutive:



La reazione (1) è endotermica: è necessario accoppiare al reformer catalitico un bruciatore che fornisca il calore necessario per sostenerla. Inoltre, le più comuni tipologie di celle a combustibile polimeriche per auto non tollerano in alimentazione concentrazioni di CO superiori a 10 ppm: è necessario pertanto abbattere il CO in eccesso prodotto dal *reformer* attraverso uno stadio di ossidazione preferenziale del CO (CO PROX) realizzato cataliticamente previa aggiunta di un congruo ammontare di aria.

L'impianto complessivo può pertanto essere schematizzato come in figura:



Sulla base dei dati forniti in allegato si richiede:

1. La definizione della portata di metanolo da alimentare per ottenere una potenza netta alla pila a combustibile pari a 5 kW, operando congiuntamente il dimensionamento del *reformer* nell'ipotesi che esso sia in grado di convertire il 95% del metanolo alimentato.
2. La definizione della portata di calore da distribuire al *reformer* lungo il suo profilo assiale in modo da mantenerlo perfettamente isoterma. Alla luce del risultato ottenuto si proponga una ipotetica configurazione per il bruciatore che tenda a realizzare tale distribuzione di calore.
3. Il candidato discuta infine delle problematiche di sicurezza sottese all'impianto nel contesto applicativo menzionato, anche alla luce della normativa esistente, e ne proponga una adeguata strategia di controllo.

## Assunzioni e dati:

1. Si assuma il *reformer* isoterma, operante alla pressione di 1 bar.
2. Si adotti per il suo progetto un modello mono-dimensionale con flusso perfettamente a pistone.
3. Densità di mucchio del catalizzatore nel *reformer*:  $1110 \text{ kg/m}^3$
4. Grado di vuoto  $\varepsilon$  del *reformer* = 0.4.
5. Rapporto molare tra i reagenti in ingresso al *reformer*: 1:1.
6. Le cinetiche relative alla generazione complessiva di CO e CO<sub>2</sub> dello *steam reforming* sono:

$$r_{\text{CO}_2} = k_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}};$$

$$r_{\text{CO}} = k_2 \quad (\text{valida nell'intero campo di concentrazioni presenti nel reattore});$$

dove:  $k_1 = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT)$  ;

$$k_2 = A_2 \cdot \exp(-E_2/RT) ;$$

con  $A_1 = 1.15 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  ;

$$E_1 = 8.41 \cdot 10^4 \text{ J} ;$$

$$A_2 = 7.09 \cdot 10^7 \text{ mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} ;$$

$$E_2 = 1.11 \cdot 10^5 \text{ J} ;$$

$r_i$  velocità di reazione in  $[\text{mol/s kg}_{\text{cat}}]$  ;

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$  concentrazione del metanolo in  $[\text{mol/m}^3]$  ;

T temperatura del *reformer* in [K] ;

$$R = 8.314 \text{ N}\cdot\text{m/K} .$$

7. Il catalizzatore del *reformer* si disattiva inaccettabilmente per temperature superiori a 570 K.
8. Si assuma che la temperatura di ingresso dei reagenti nel *reformer* sia pari a quella di lavoro dello stesso reattore.
9. Siano valide le seguenti espressioni di  $c_p$  e H:

$$c_p = A + t \cdot (B + t \cdot (C + t \cdot D)) + E/t^2 \quad [\text{J/mol K}]$$

$$H = t \cdot (A + t \cdot (B/2 + t \cdot (C/3 + D \cdot t/4))) - E/t + F \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$t = T/1000 \quad \text{con T in [K]}$$

	A	B	C	D	E	F
H <sub>2</sub>	33.1	-11.5	11.6	-2.84	-0.16	-9.99
CO <sub>2</sub>	25	55.2	-33.7	7.95	-0.137	-403.6
CO	25.6	6.1	4.05	-2.67	0.13	-118
H <sub>2</sub> O	30.1	6.83	6.79	-2.53	0.082	-250.9
O <sub>2</sub>	29.7	6.14	-1.19	0.096	-0.22	-9.86
N <sub>2</sub>	26.1	8.22	-1.98	0.16	0.044	-7.99

Per il metanolo è invece valida la seguente tabella:

T [K]	298	400	500	600	700
$c_p$ [J/mol K]	44.06	51.63	59.7	67.2	73.86
H [J/mol]	-177000	-169000	-161000	-152000	-143000

10. Nell'unità di CO-PROX per ogni mole di CO bruciata, se ne bruciano 2.5 di H<sub>2</sub>.
11. La pila a combustibile converte solo l'80% dell'idrogeno per produrre elettricità.
12. Si assuma una tensione di cella pari a 0.6 V.
13. La costante di Faraday è  $F = 96490$  C/mol.
14. Per ogni mole di idrogeno convertita vengono rilasciate al circuito due mole di elettroni.