



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE**

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Reforming di metano con vapore in reattore a  
microonde: progettazione, realizzazione e  
prove preliminari**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatori: Ing. Massimo Gregoris

Ing. Christian Bianchi

Laureando: Paolo Bonato

Anno accademico 2014/2015







## **Riassunto**

In questa tesi viene trattata la realizzazione e messa in opera di un sistema innovativo per la conduzione della reazione di reforming del metano con vapore. L'obiettivo a cui si è cercato di dare una soluzione è consistito nel condurre questo affermato processo dell'industria chimica fornendo il calore necessario alla reazione tramite radiazione microonde.

Nei capitoli primo e secondo della tesi vengono fornite una serie di informazioni di carattere teorico per un'introduzione al campo del riscaldamento a microonde e per un accenno riguardo le reazioni di reforming, soffermandosi in modo particolare sul processo di steam reforming.

Vengono quindi riportati una serie di esempi tra i più significativi tra quelli ricavati dalla letteratura; la ricerca e lo studio di articoli scientifici ha svolto difatti un ruolo cruciale nel primo periodo di tempo in cui è stata svolta questa ricerca ed è stata una notevole fonte di informazione riguardo la configurazione base da fare assumere al sistema sperimentale in seguito realizzato.

Nella parte successiva viene esposto dettagliatamente il tragitto che ha portato alla realizzazione di un impianto sperimentale funzionante per la realizzazione, in modo soddisfacente, del processo di steam reforming. Vengono elencati i problemi emersi durante lo studio e le relative soluzioni adottate e sono riportati i dati più significativi ricavati durante questo percorso.

Infine, a conclusione della tesi, vengono esposti i risultati ottenuti e definiti i possibili sviluppi futuri che potrebbero essere intrapresi sulla base del lavoro qui presentato.



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>Capitolo 1 – Riscaldamento a microonde</b> .....	3
1.1 Scambio termico convenzionale e a microonde.....	3
1.2 Le microonde .....	4
1.3 Riscaldamento a microonde .....	6
1.3.1 Le proprietà dielettriche .....	7
1.4 Apparecchiatura per il riscaldamento a microonde.....	11
1.4.1 Sorgenti di radiazione microonde .....	12
1.4.2 Guide d'onda rettangolari .....	14
1.4.3 Frequenza di taglio per guide d'onda rettangolari e campo elettrico con modo $TE_{1,0}$ .....	16
1.4.4 Cavità .....	18
<b>Capitolo 2- I gas di sintesi: principali processi di produzione e Steam Reforming</b> .....	21
2.1 Processi di produzione dei gas di sintesi.....	21
2.2 Autothermal Reforming .....	23
2.3 $CO_2$ Reforming.....	24
2.4 Parziale ossidazione .....	24
2.5 Steam Reforming .....	25
2.6 Termodinamica dello Steam Reforming .....	27
2.6.1 Temperature e rapporto Steam to Carbon .....	27
<b>Capitolo 3 - Esempi di applicazioni del riscaldamento a microonde ad alta temperatura su scala di laboratorio</b> .....	37
3.1 Conduzione di reazioni con riscaldamento a microonde .....	37
3.2 Fidalgo, Menéndez (2008. 2012) .....	38
3.3 Xie, Cabral Borges et al. (2014) .....	42
3.4 Chen, Lin (2013).....	45
3.5 Farag, Fu, Jessop, Chaouki (2014).....	48
3.6 Gunduz, Dogu (2015) .....	50

3.7 Considerazioni finali .....	52
<b>Capitolo 4 – La configurazione sperimentale .....</b>	<b>53</b>
4.1 La nostra configurazione.....	53
4.2 Il reattore .....	54
4.3 Il riempimento poroso .....	54
4.4 La sorgente di radiazione microonde .....	56
4.4.1 Modifiche apportate al forno commerciale .....	58
4.5 La misura della temperatura nella cavità microonde .....	62
4.5.1 Il termometro ad aria.....	64
<b>Capitolo 5 – Realizzazione e validazione di modello di cavità microonde con Comsol Multiphysics ..</b>	<b>71</b>
5.1 Realizzazione del modello .....	72
5.1.1 Geometria.....	72
5.1.2 Modelli fisici .....	74
5.1.3 Mesh.....	76
5.2 La validazione del modello .....	76
5.3 Considerazioni finali .....	85
<b>Capitolo 6 – Risultati e propositi per futuri sviluppi .....</b>	<b>87</b>
6.1 Test di riscaldamento con reattore posto al centro della cavità .....	87
6.2 Posizionamento ottimale del reattore nella cavità.....	88
6.3 Il controllo termico.....	92
6.4 Il catalizzatore .....	97
6.5 Sviluppi futuri .....	99
<b>Conclusioni .....</b>	<b>103</b>
<b>Riferimenti bibliografici .....</b>	<b>105</b>

## Introduzione

Il processo di Steam Reforming è il più diffuso e sostenibile processo per la produzione di gas di sintesi da idrocarburi. I gas di sintesi sono costituiti essenzialmente da una miscela di idrogeno ( $H_2$ ) e monossido di carbonio (CO). Il prodotto di maggiore interesse è l'idrogeno, il quale ha svolto da sempre un ruolo fondamentale nell'industria chimica in un'ampia varietà di processi nei quali trova applicazione come gas riducente. Tra i classici processi in cui l'idrogeno è da sempre utilizzato vi è il processo per la produzione di ammoniaca o di metanolo, i processi di idrodealchilazione, idrodesolfurazione, idrocracking o la saturazione di acidi grassi.

L'idrogeno è inoltre un prodotto di particolare interesse per nuovi campi di applicazione, tanto da rivestire in numerose trattazioni la prerogativa di "combustibile del futuro", data la sua importanza crescente nel campo energetico, in particolare come combustibile per le *fuel-cells* che, nel campo dell'autotrazione, si pongono come mezzo importante e promettente per lo stoccaggio ed il trasporto di energia.

La notevole endotermicità del processo di steam reforming pone alcune problematiche che riguardano i meccanismi di cessione di energia al processo. Lo scambio termico per conduzione da pareti in reattori tubolari comporta l'inevitabile presenza di gradienti radiali con formazione di zone più fredde al centro, da cui derivano conseguenze negative su rese e selettività della reazione. Da qui nasce l'idea di cercare un modo per fornire calore in modo volumetrico a tutta la massa interna al reattore ed il riscaldamento a microonde è una valida strada percorribile.

La tecnologia per il riscaldamento a microonde è matura ed affermata anche se stenta ad essere applicata ancora in alcuni rami industriali per via di alcune problematiche che sono tutt'ora oggetto di studio. La possibilità di condurre il processo di steam reforming fornendo calore con microonde è una valida opzione anche dal punto di vista del consumo energetico.

Durante il periodo in cui è stata svolta la tesi si è messa a punto un'apparecchiatura per la conduzione del processo di steam reforming fornendo calore tramite radiazione microonde. Partendo da un comune forno a microonde commerciale di fascia bassa come fonte per la radiazione a microonde si è arrivati ad un'apparecchiatura completa, sicura e stabile per il raggiungimento ed il mantenimento nel tempo delle temperature richieste dal processo, passando per la risoluzione di numerosi problemi.

In primo luogo il problema della esigenza di trasparenza alle microonde della parete del reattore per consentire alle microonde di riscaldare la massa reagente, in secondo luogo il fatto di avere reagenti in fase gas genera un problema legato al trasferimento del calore agli stessi, dato che i gas non si

riscaldano sotto l'influenza delle microonde. Un altro problema di notevole importanza che è stato affrontato riguarda la ricerca di un metodo per avere misure in continuo della temperatura nel reattore, essendo impossibile l'impiego di termocoppie metalliche all'interno della cavità microonde. Questo al fine di avere misure in continuo con il forno in funzione e poter così mettere a punto un sistema di controllo termico per mantenere la temperatura stabile al valore desiderato per la conduzione del processo.

Il tutto è stato correlato dalla risoluzione di problemi legati all'isolamento termico del reattore all'interno del forno per consentire il raggiungimento delle alte temperature di reazione e all'isolamento elettromagnetico per la limitazione di fuoriuscite di radiazione a microonde all'esterno dell'apparecchiatura.

Il catalizzatore utilizzato attualmente nel processo è il nichel supportato su allumina porosa; quest'ultima, come buona parte dei materiali ceramici non presenta buone capacità di riscaldamento con microonde. Da questa considerazione è emersa la necessità di mettere a punto un catalizzatore più adatto a questo tipo di processo, che fosse supportato su un materiale con buone proprietà di riscaldamento in seguito ad irraggiamento con microonde e garantisse un'area superficiale e porosità molto simili a quelle dell'allumina.

Viene inoltre utilizzato come ulteriore strumento di indagine il software Comsol Multiphysics, il quale permette di creare modelli numerici sui quali condurre simulazioni di riscaldamento sull'attuale configurazione sperimentale e di effettuare operazioni di progettazione di setup sperimentali innovativi al fine di migliorare ulteriormente le prestazioni di questo tipo di tecnologia.

# Capitolo 1

## Riscaldamento a microonde

### 1.1 Scambio termico convenzionale e microonde

La maggior parte delle operazioni di trasferimento di calore nel mondo dell'industria vengono realizzate tramite operazioni di scambio termico cosiddetto convenzionale, che consistono nella cessione di calore per contatto tra una parete a temperatura maggiore ed i carichi da riscaldare, mediante l'utilizzo di fluidi riscaldanti o direttamente in fornaci. Questo implica un largo utilizzo di combustibili, generalmente di origine fossile, che sono una significativa voce di costo nel bilancio economico di un impianto.

Una caratteristica limitante di questo tipo di riscaldamento è sicuramente la inevitabile presenza di gradienti di temperatura che si creano tra la parete calda ed il bulk del materiale da riscaldare, condizione che può generare importanti ripercussioni negative nel caso del riscaldamento di sistemi di reazione, soprattutto nei reattori con letto catalitico fisso che non consentono la presenza di sistemi di mescolamento.

Tradizionalmente lo scambio termico in reattori avviene attraverso una parete, per contatto con fluidi caldi che scorrono in una camicia esterna al reattore, tubi di una serpentina o per contatto diretto con i prodotti di combustione di una fornace. Il rapporto tra superficie di scambio termico ed il volume del reattore risulta quindi un fattore limitante nella progettazione di sistemi di reazione e, nel caso di reazioni fortemente endotermiche, in reattori tubolari si possono riscontrare elevati gradienti di temperature tra il centro e la parete con conseguente peggioramento delle prestazioni.

Il riscaldamento mediante microonde costituisce un'opzione alla quale il mondo dell'industria chimica guarda già da tempo per cercare di limitare o eliminare del tutto i problemi legati al riscaldamento convenzionale, soprattutto la dipendenza dalla necessità di riscaldare le pareti tramite cui avviene lo scambio termico. Il riscaldamento a microonde consente infatti di trasferire calore in modo volumetrico e con intensità rilevanti, che viene trasmesso direttamente alla massa da riscaldare, consentendo teoricamente di risolvere i problemi tipici del riscaldamento convenzionale come la presenza di gradienti di temperatura tra centro e parete calda, ed evitando di dover fornire calore alle pareti attraverso cui avviene lo scambio termico.

L'obiettivo di questa tesi consiste nel verificare come l'applicazione del riscaldamento tramite microonde possa permettere una conduzione più efficiente di reazioni fortemente endotermiche come nel caso del processo di steam-reforming.

## 1.2 Le microonde

Le microonde sono onde elettromagnetiche che occupano nello spettro la fascia di radiazioni che va da una frequenza di 0.3 GHz ad una frequenza di 300GHz; collocandosi quindi tra le onde radio e gli infrarossi.

Buona parte di questo intervallo di frequenze è usata nel settore delle telecomunicazioni e nei sistemi radar e, per evitare problemi di interferenza, è consentito utilizzare nei sistemi di riscaldamento solo la radiazione con una frequenza pari a  $\nu = 2.45\text{GHz}$  e lunghezza d'onda  $\lambda = 12.2\text{cm}$ . In Fig. 1. 1 è riportato l'intero spettro elettromagnetico.

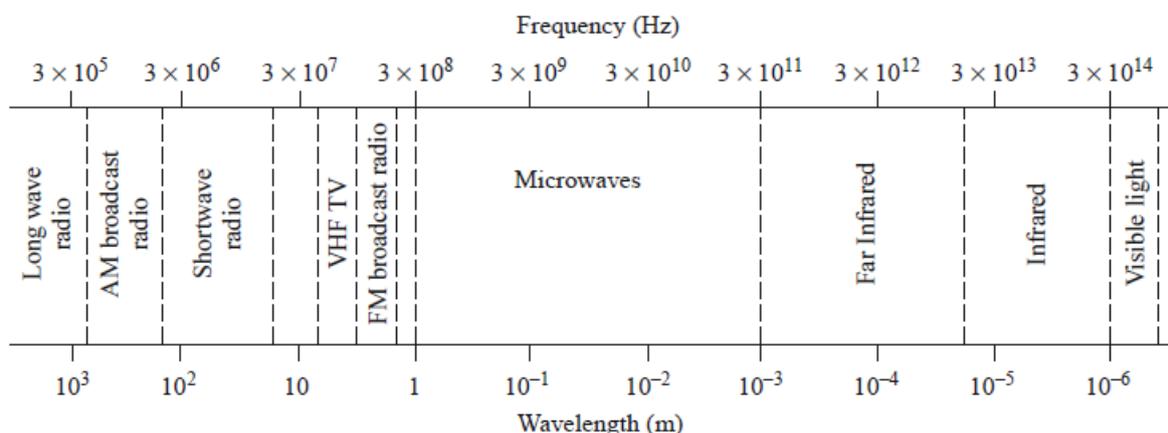


Fig. 1. 1. Lo spettro elettromagnetico

Il riscaldamento a microonde si è diffuso a livello domestico fin dagli anni '80, solo più tardi viene considerata una applicazione anche nel campo industriale. Negli ultimi anni, l'utilizzo di microonde come mezzo di riscaldamento su scala industriale si è posto sempre più come valida alternativa al riscaldamento di tipo convenzionale. Il riscaldamento a microonde permette infatti di agire direttamente sulla massa da riscaldare tramite irraggiamento, senza l'utilizzo dei forni convenzionali caratterizzati tipicamente da dinamiche lente di risposta per imprimere cambiamenti di temperatura.

Oltre a rispondere prontamente ai loop di controllo, questo tipo di riscaldamento permette inoltre un trasferimento più omogeneo di energia alla massa da trattare e consentendo in linea teorica di evitare zone surriscaldate (hotspots). Il riscaldamento convenzionale inoltre richiede l' utilizzo di fluidi riscaldanti che lambiscono pareti di camicie, tubi o serpentine che devono essere portate ad una temperatura tale da realizzare un gradiente di temperatura che consenta il trasferimento di calore. Il riscaldamento a microonde si pone quindi come valido metodo per realizzare un trasferimento di calore più efficiente, consentendo un risparmio di energia, valido quindi non solo in termini economici ma anche di sostenibilità ambientale e si colloca quindi tra i metodi tipici della *green chemistry*, nella logica di un'industria chimica sempre più a minor impatto ambientale.

Oltre alla nota applicazione domestica, nel mondo dell'industria il riscaldamento a microonde trova applicazione in numerosi processi come essiccazioni, cottura di alimenti, sinterizzazione di materiali ceramici e nella conduzione di reazioni chimiche. [3]

### 1.3 Riscaldamento a microonde

Il fenomeno del riscaldamento a microonde si basa sull'assorbimento della radiazione da parte del materiale da riscaldare che viene dispersa sotto forma di energia termica. I meccanismi attraverso i quali viene dispersa la radiazione incidente sono principalmente due: la *rotazione dipolare* e la *conduzione ionica*.

La rotazione dipolare è responsabile del riscaldamento in molecole caratterizzate da una distribuzione non uniforme della carica elettrica al loro interno con conseguente momento di dipolo non nullo. Se sottoposte ad irraggiamento con microonde, questo tipo di molecole tendono a riorientarsi seguendo i cambiamenti di verso del campo elettrico. La frequenza della radiazione microonde spinge i dipoli a orientarsi seguendo il campo elettrico, ma senza seguire esattamente le variazioni dell'oscillazione; questo fa sì che esista sempre una differenza di fase tra l'orientamento dei dipoli e quello del campo elettrico che genera continue collisioni e attrito tra le molecole con conseguente dissipazione di energia sotto forma di calore.

L'entità del riscaldamento sarà proporzionale al valore del momento di dipolo ed dalla viscosità del materiale, i gas infatti non subiscono riscaldamento se sottoposti ad irraggiamento con microonde.

Il secondo principale meccanismo responsabile del riscaldamento a microonde è la conduzione ionica, responsabile del riscaldamento di soluzioni e nella quale la generazione di calore è dovuta alla resistenza posta dal mezzo solvente al movimento di ioni sotto l'influsso del campo elettrico oscillante.

Materiali diversi sottoposti a riscaldamento a microonde esibiscono comportamenti diversi. Si definiscono materiali *assorbenti di microonde* i materiali che hanno la capacità di convertire buona parte della potenza dell'onda incidente in energia termica; rientrano in questo gruppo in genere tutte le molecole molto polari.

Si definiscono materiali *riflettenti le microonde* quei materiali in cui la radiazione incidente viene interamente riflessa sulla superficie; in genere i materiali con alta conducibilità elettrica come i materiali metallici esibiscono questo comportamento.

Si definiscono materiali *trasparenti alle microonde* quei materiali in cui invece la radiazione a microonde non causa consistenti fenomeni di riscaldamento, oltrepassandoli e mantenendo la propria potenza pressoché inalterata; oltre a tutti i gas, sono materiali con buona trasparenza molti ossidi metallici e polimeri come il polietilene, il polipropilene ed il teflon. Questi sono in genere i materiali più usati nell'industria chimica per la costruzioni di supporti e contenitori nei sistemi riscaldati a microonde; i materiali polimerici tuttavia sono caratterizzati da scarsa resistenza ad alte temperature, fattore che risulta limitante e tra le cause principali dell'impiego di questa tecnica di riscaldamento con successo solo in determinati rami dell'industria chimica.

### 1.3.1. Le proprietà dielettriche

Le proprietà dielettriche dei materiali sono gli indicatori che permettono di conoscere il loro comportamento nei confronti delle microonde.

Particolarmente importante è la permittività dielettrica (eq. 1.1), composta da una parte reale  $\epsilon'$  detta *costante dielettrica* e da una parte immaginaria  $\epsilon''$  detto *fattore di dispersione*. Il rapporto tra questi due valori fornisce il valore della *tangente di perdita* (eq.1.2) e definisce un indice della quantità di energia che viene convertita in calore all'interno del materiale.

$$\text{Permittività dielettrica} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.1)$$

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (1.2)$$

Molti studi hanno provato inoltre che il valore della tangente di perdita presenta una dipendenza dalla temperatura; in molti materiali essa cresce all'aumentare della temperatura; questo fa sì che un materiale sottoposto a microonde presenti una capacità di riscaldamento che aumenta con l'aumento della temperatura consentendo il raggiungimento di alte temperature in tempi spesso molto brevi. Questo tuttavia può avere effetti negativi come inaspettati hot-spots e pericoli di thermal runaway. Un esempio di studio sulla variazione del valore della tangente di perdita con la temperatura è stato condotto da Krupka, Derzakowski, Riddle e Barker-Jarvis [4], il cui risultato è esposto nei diagrammi in Fig. 1. 2.

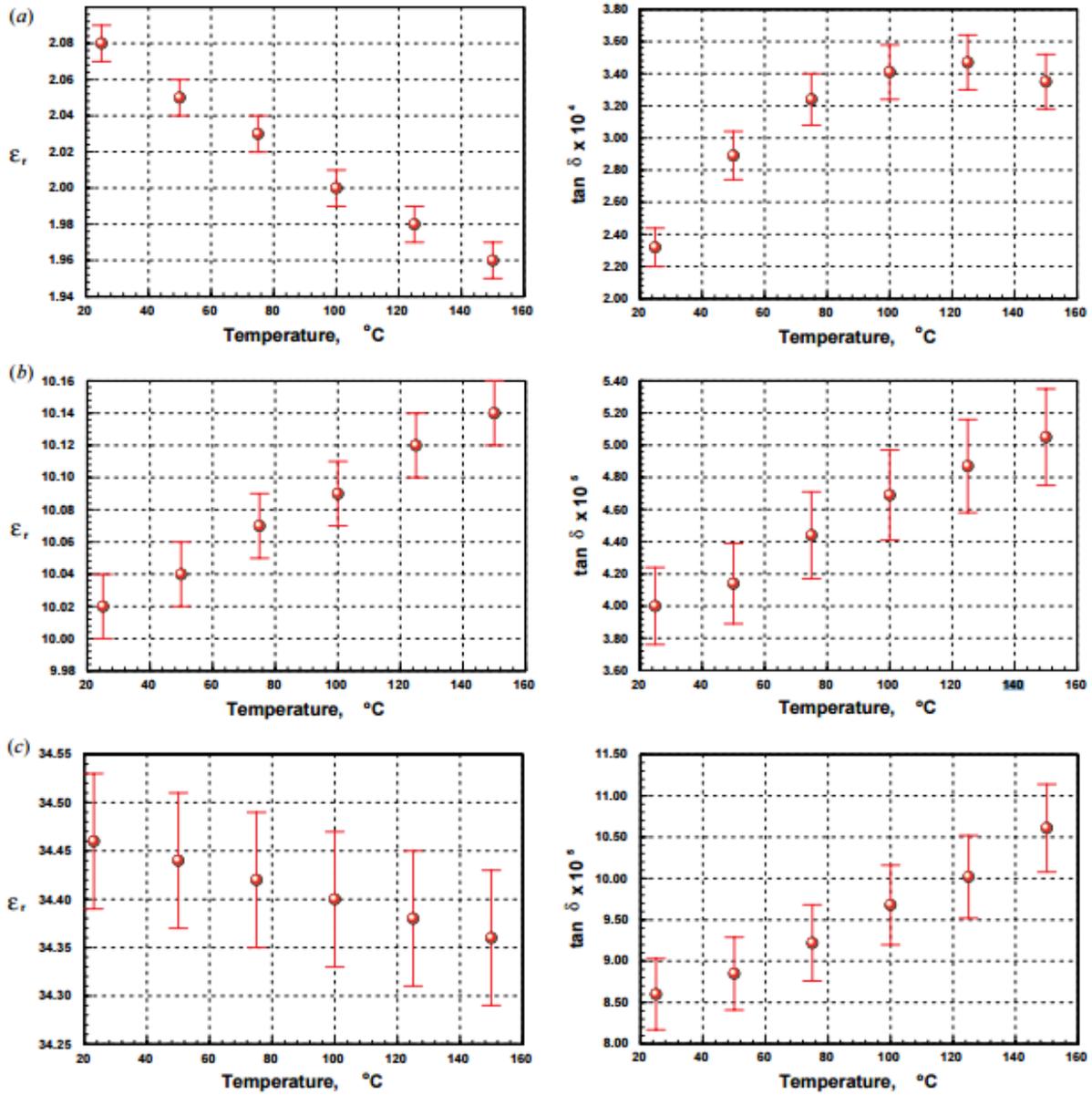


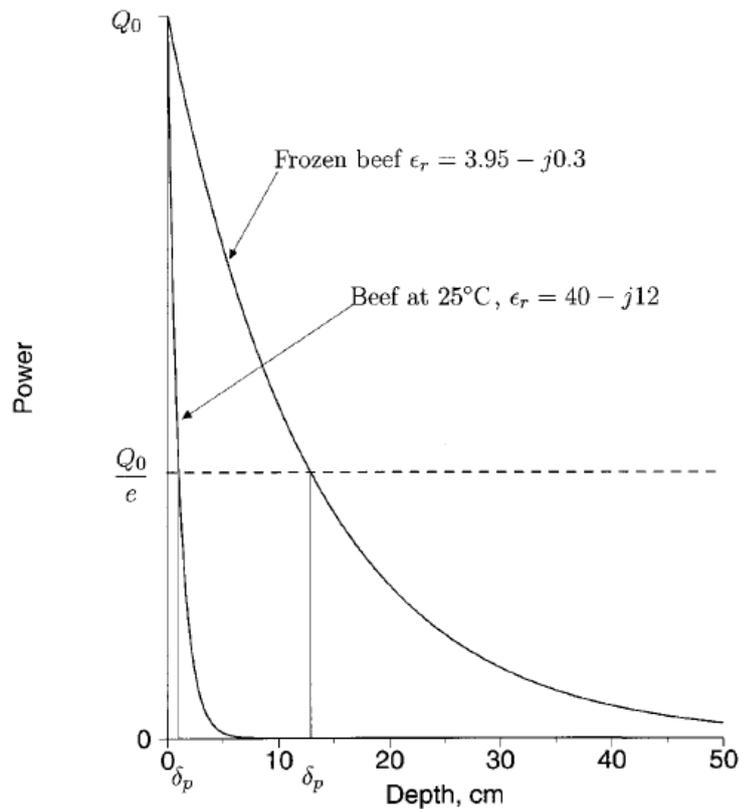
Fig. 1. 2. Permittività relativa e tangente di perdita in funzione di  $T$  per campioni di PTFE (a), Allumina (b), e ceramica commerciale (c).

In seguito all'assorbimento di energia da parte del materiale l'intensità del campo elettrico decresce in funzione della distanza dalla superficie irraggiata. Si definisce quindi una **profondità di penetrazione  $D_p$** , che rappresenta la distanza dalla superficie irraggiata in cui la potenza assorbita è pari a  $1/e$  volte la potenza assorbita in superficie; in pratica tra la superficie del materiale e la profondità  $D_p$  viene dissipata il 63,2% dell'energia totale fornita.

La profondità di penetrazione permette di avere un'indicazione immediata riguardo la distribuzione del calore all'interno di un materiale e può essere ricavata dall'equazione 1.3:

$$Dp = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{2\pi f} \left( \frac{2}{\mu' \mu_0 \epsilon_0 k'} \right)^{1/2} \left[ \left( (1 + \tan^2 \delta)^{1/2} - 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (1.3)$$

Nella quale  $\alpha$  rappresenta un fattore detto fattore di attenuazione,  $\mu'$  è la permeabilità magnetica,  $\epsilon_0$  la permittività nel vuoto ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m) e  $\mu_0$  è la permeabilità nel vuoto ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m). Il grafico esposto in Fig. 1.3 mostra il decadimento esponenziale della densità di potenza in funzione della profondità dalla superficie irraggiata al variare delle proprietà dielettriche.[2]



**Fig. 1.3** *decadimento esponenziale della potenza assorbita in funzione della profondità di penetrazione*

Generalmente il fattore di penetrazione per un'onda elettromagnetica aumenta all'aumentare della lunghezza d'onda o al diminuire della frequenza della radiazione incidente. Alla frequenza tipica della radiazione di microonde utilizzata nel riscaldamento, il fattore di penetrazione può assumere valori più piccoli rispetto alle dimensioni del carico da riscaldare e questo può generare disomogeneità nel riscaldamento; sarà quindi un fattore limitante in fase di progettazione.

Un esempio di valori di proprietà dielettriche per alcuni tra i materiali più comuni sono esposti nella tabella Tabella 1-1 [5].

**Tabella 1-1** Parametri dielettrici di alcuni materiali comuni.

<b>Materiali</b>	<b>frequenza [GHz]</b>	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta$	<b>profondità di penetrazione Dp [cm]</b>
Allumina	2,45	8,9	0,009	0,0001	1,2
Carburo di Silicio	2,45	105	110	1,048	0,28
Quarzo Fuso	2,45	3,8	0,0001	0,00003	1,9
Vetro Soda Lime	2,45	6,0	1,2	0,20	1,5
Vetro Boro Silicato	2,45	4,0	0,005	0,0013	1,8
Nitruro di Alluminio	2,45	9,0	0,008	0,000889	1,18
Nitruro di Silicio	2,45	0,68	0,015	0,022059	8,13
Acqua Distillata	2,45	78,0	12,00	0,1565	0,39
Teflon	2,45	2,1	0,0003	0,00014	2,73
Gomma Naturale	2,45	2,2	0,01	0,005	2,65
Polietilene	2,45	2,3	0,001	0,0004	2,57
Carne surgelata (-20°C)	2,45	4,4	0,53	0,12	1,74
Carne cotta (30°C)	2,45	30,5	9,6	0,31	0,62

## 1.4 Apparecchiatura per il riscaldamento a microonde

A causa dei vari vantaggi soprattutto dovuti ad efficienza e velocità, il riscaldamento a microonde ha trovato applicazione in vari processi sia a basse che ad alte temperature. Tipici processi a bassa temperatura in cui è applicata con successo questa tecnica sono ad esempio nell'industria alimentare lo scongelamento di prodotti alimentari surgelati, la pastorizzazione del latte, la concentrazione di succhi di frutta, l'eliminazione di determinati tipi di microorganismi e processi di essiccazione. Altre applicazioni a basse temperature vengono condotte in campo biomedico o nella conduzione di determinate reazioni nell'industria chimica farmaceutica o nel campo dei polimeri.

Applicazioni ad alte temperature sono per esempio quelle condotte nella sinterizzazione di metalli o materiali ceramici, processi di fusione del vetro o conduzioni di reazioni come pirolisi; alcuni dettagli su specifici processi verranno trattati nel capitolo 3.

L'applicazione in campo domestico riveste un'importanza notevole; uno schema dettagliato delle principali componenti di un forno a microonde per uso domestico è mostrato in Fig. 1. 4.

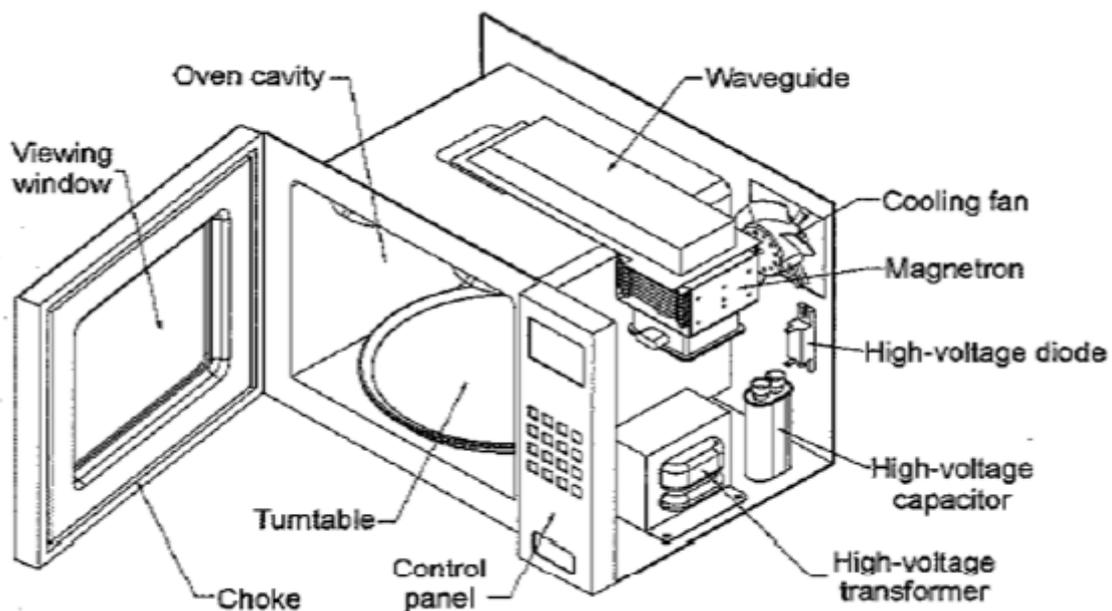


Fig. 1. 4 principali componenti di un forno a microonde per uso domestico

Un tipico sistema per realizzare il riscaldamento a microonde comprende essenzialmente tre componenti principali: una fonte di radiazione microonde come ad esempio un *magnetron*, un sistema di trasmissione della radiazione dalla sorgente alla zona di riscaldamento come una *guida d'onda* ed una *cavità* metallica nella quale sarà posto il carico da irraggiare.

Condizione fondamentale per l'utilizzo di un sistema di riscaldamento a microonde è la schermatura della radiazione, che non deve creare condizioni di pericolo per gli operatori presenti nelle vicinanze del forno. Le microonde, pur non essendo radiazioni ionizzanti (non possiedono sufficiente energia per rompere legami chimici anche deboli) possono però generare ustioni ai tessuti se l'irraggiamento supera una certa entità. Nei forni a microonde domestici, fuoriuscite di microonde sono inevitabili per via delle numerose fessure presenti; la più problematica è la fessura che circonda la porta, che costituisce una delle parti più complesse del forno. La sigillatura tra la porta ed il resto del forno avviene per contatto metallico o tramite l'utilizzo di un opportuna guarnizione provvista di un sistema di fessure di opportuna geometria che creano una condizione di schermatura per la radiazione uscente che viene riflessa verso l'interno della cavità. Per ragioni di sicurezza, la normativa europea fissa come valore limite per la dispersione di microonde all'esterno un valore di  $5 \text{ mW/cm}^2$  per una misurazione effettuata a 5 cm da ogni superficie esterna del forno a microonde.

#### 1.4.1. Sorgenti di radiazione microonde

La radiazione microonde può essere generata da una varietà di dispositivi come magnetrons, klystrons, gyrotrons. Lo strumento più comune e presente in tutti i forni a microonde commerciali è il magnetron, che è lo strumento più efficiente e disponibile a basso costo.

Il magnetron (Fig. 1. 5) è un dispositivo che permette di convertire corrente continua in onde elettromagnetiche della frequenza di 2.45GHz, che vengono irradiate dall'antenna di cui il dispositivo è provvisto.

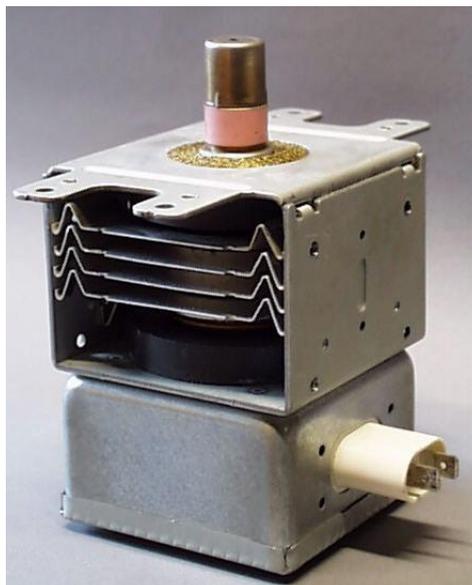
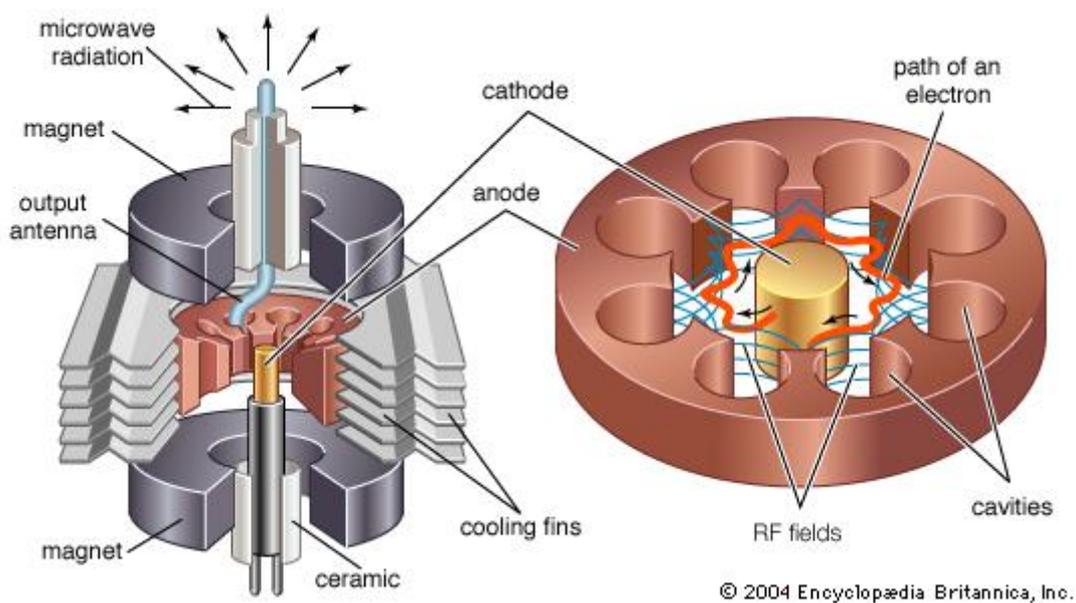


Fig. 1. 5 magnetron di un comune forno domestico

Il magnetron è uno strumento composto da un catodo, formato da un tubetto di nichel al cui interno è presente un filamento, e da un anodo di forma cilindrica costituito da un blocco di rame o altra lega con resistenza maggiore alle alte temperature disposto in modo coassiale all'esterno del catodo. Sull'anodo sono ricavate un numero pari di cavità risonanti; il sistema viene sottoposto all'influenza di un campo magnetico generato da due magneti permanenti e di un campo elettrico dovuto alla differenza di potenziale tra anodo e catodo.

Gli elettroni emessi dal catodo vengono accelerati verso l'anodo dal campo elettrico e curvati attorno al catodo dal campo magnetico, con la giusta intensità del campo magnetico, gli elettroni curvano ed entrano dentro i lobi del catodo, generando condizioni di risonanza e oscillazioni ad alta frequenza che generano la radiazione elettromagnetica a 2.45 GHz. Una serie di alette metalliche a contatto della zona dell'anodo permette di dissipare con l'ambiente il calore che si genera nel sistema. Una rappresentazione schematica di anodo e catodo di un magnetron è presente in Fig. 1. 6.



**Fig. 1. 6** schema delle principali componenti di un magnetron

I primi magnetron furono sviluppati durante la seconda guerra mondiale per l'applicazione nel campo della tecnologia radar, solo più tardi venne impiegato nel campo del riscaldamento e costituisce tutt'ora pressochè l'unico sistema utilizzato per le sorgenti di microonde nella produzione di forni su larga scala data la sua semplicità ed economicità.

### 1.4.2 Guide d'onda rettangolari

In qualunque impiego domestico o industriale del riscaldamento a microonde le guide d'onda hanno come unico scopo il convogliamento della potenza dal generatore alla cavità nella quale sarà presente il carico da riscaldare.

Una guida d'onda consiste essenzialmente in un tubo con pareti metalliche solitamente a sezione rettangolare o circolare ma la tipologia di guida d'onda più diffusa è quella a sezione rettangolare. In questo tipo di guida d'onda, le cui coordinate sono definite nella Fig. 1. 7, il campo elettrico e magnetico è definito dalle equazioni di Maxwell lungo le coordinate x, y e z.

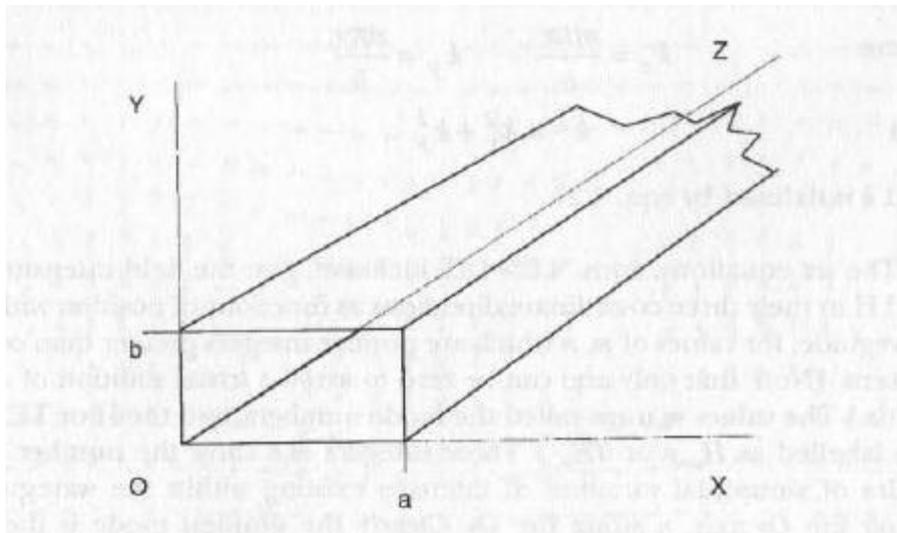


Fig. 1. 7 Sistema di coordinate per guida d'onda rettangolare.

Le equazioni che definiscono il campo elettrico e magnetico lungo l'asse di propagazione z sono:

$$\frac{\partial H_z}{\partial x^2} + \frac{\partial H_z}{\partial y^2} + k^2 H_z = 0 \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x^2} + \frac{\partial E_z}{\partial y^2} + k^2 E_z = 0 \quad (1.5)$$

$$k^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 + \gamma^2 \quad (1.6)$$

$$\gamma = \alpha + j\beta \quad (1.7)$$

Dove  $\mathbf{H}$  ed  $\mathbf{E}$  sono rispettivamente il campo magnetico ed elettrico,  $\gamma$  è la costante di propagazione complessa,  $\alpha$  è la costante di attenuazione e  $\beta$  è la costante di fase;  $\omega$  rappresenta la frequenza angolare, definita come:

$$\omega = 2\pi f \quad (1.8)$$

La propagazione delle onde elettromagnetiche basata sulle equazioni (1.4) ed (1.5) è chiamato *modo TE (transverse-electric)*; tale modo di propagazione è riscontrabile in microonde o onde radio confinate in guide d'onda ed ha la caratteristica di avere campo elettrico nullo lungo la direzione di propagazione (direzione z nel caso riportato).

Ponendo quindi le opportune condizioni al contorno alle equazioni di Maxwell di intensità nulla per il campo elettrico tangente la superficie delle pareti ( $E_{\tan}=0$ , che definisce ad esempio  $E_x=0$  per  $y=a$  ed  $y=b$ ) ed applicate ad una guida d'onda come quella schematizzata in Fig. 1. 7, si ottengono le equazioni sinusoidali che definiscono il campo elettrico per un propagazione TE in una guida d'onda rettangolare con sezione di dimensioni a e b ( $a > b$ ):

$$E_x = \frac{j\mu_0\omega k_y}{k^2} H_0 \cos(k_x x) \sin(k_y y) \exp(j\omega t - \gamma z) \quad (1.9)$$

$$E_y = -\frac{j\mu_0\omega k_x}{k^2} H_0 \sin(k_x x) \cos(k_y y) \exp(j\omega t - \gamma z) \quad (1.10)$$

$$E_z = 0 \quad (1.11)$$

Dove  $k_x = \frac{m\pi x}{a} \quad (1.12)$

$$k_y = \frac{n\pi x}{b} \quad (1.13)$$

e  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 \quad (1.14)$

con k definito nell'equazione (1.14).

I valori  $m$  ed  $n$  sono interi positivi o uguali a zero e sono chiamati *numeri dei modi*, per esempio il modo TE viene definito come  $TE_{m,n}$ . Gli interi  $m$  ed  $n$  evidenziano il numero di semicicli sinusoidali di variazione dell'intensità che esistono all'interno della guida d'onda:  $m$  per l'asse  $x$  ed  $n$  per l'asse  $y$ .

Il modo di propagazione più semplice per rappresentare una guida d'onda di questo tipo è il  $TE_{1,0}$ .

### 1.4.3 Frequenza di taglio per guide d'onda rettangolari e campo elettrico con modo $TE_{1,0}$

La frequenza di taglio è la frequenza minima per consentire la propagazione di un'onda elettromagnetica senza che questa venga attenuata. Per una guida d'onda a sezione rettangolare di lati  $a$  e  $b$  con  $a > b$  si ha la seguente relazione:

$$\left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 \geq \left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 \quad (1.15)$$

La propagazione libera avviene solo per un valore di lunghezza d'onda  $\lambda_c$  definito da:

$$\left(\frac{2}{\lambda_c}\right)^2 = \left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 \quad (1.16)$$

Tale valore viene chiamato *lunghezza d'onda di taglio* e dipende dalle dimensioni della sezione di passaggio e dai numeri dei modi.

Il modo più semplice di propagazione per la guida d'onda rettangolare a cui facciamo riferimento è quello con  $m=1$  ed  $n=0$ . La lunghezza d'onda di taglio per il modo  $TE_{1,0}$  è quindi la seguente:

$$\lambda_c = 2a \quad (1.17)$$

Quindi in una guida d'onda rettangolare, per propagare con modo  $TE_{1,0}$  senza attenuazioni (ci sarà comunque attenuazione dovuta alla conducibilità alle pareti non infinita), la larghezza della sezione dovrà essere almeno metà della lunghezza d'onda. Alcuni valori di riferimento per le dimensioni di guide d'onda rettangolari sono riportati in Fig. 1. 8.

Allo stesso modo possiamo definire una frequenza di taglio come:

$$f_c = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2} \quad (1.18)$$

dove  $c$  è la velocità della luce, che definisce quindi la più bassa frequenza per cui un modo può propagare all'interno della guida d'onda di geometria fissata.

Per il modo di propagazione  $TE_{1,0}$  le equazioni che definiscono il campo elettrico lungo le tre direzioni diventano:

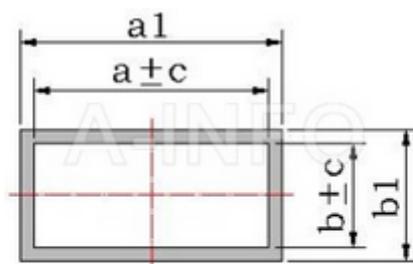
$$E_x = 0 \quad (1.19)$$

$$E_y = -\frac{j\mu_0\omega a}{\pi} H_0 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \exp(j\omega t - \gamma z) \quad (1.20)$$

$$E_z = 0 \quad (1.21)$$

Le dimensioni delle guide d'onda rettangolari saranno dettate dalla frequenza dell'onda elettromagnetica che si vuole propagare al loro interno. Le aziende costruttrici forniscono tabelle che permettono di identificare la guida d'onda più adatta consentendo di scegliere tra determinate misure in funzione di un range di frequenze per le quali ne è possibile l'utilizzo.

Un esempio di tabella di questo tipo è riportato in Fig. 1. 8:



BJ	IEC 153 R	EIA WR	Frequency Range(GHz)	Inside Dimension			Wall Thickness (nominal)(mm)	Outside Dimension(mm)			Attenuation(dB/m)		
				Width a(mm)	Height b(mm)	Std. Tol. +/-c(mm)		Width a1(mm)	Height b1(mm)	Std. Tol. +/- (mm)	Freq. (GHz)	Theoretical	Max.
BJ3	R3	WR2300	0.32-0.49	584.2	292.1	-	-	-	-	-	0.385	0.00078	-
BJ4	R4	WR2100	0.35-0.53	533.4	266.7	-	-	-	-	-	0.422	0.0009	0.001
BJ5	R5	WR1800	0.41-0.62	457.2	228.6	-	-	-	-	-	0.49	0.00113	0.0012
BJ6	R6	WR1500	0.49-0.75	381	190.5	-	-	-	-	-	0.59	0.00149	0.0015
BJ8	R8	WR1150	0.64-0.98	292.1	146.05	-	-	-	-	-	0.77	0.00221	0.002
BJ9	R9	WR975	0.75-1.12	247.65	123.82	-	-	-	-	-	0.91	0.00283	0.003
BJ12	R12	WR770	0.98-1.45	195.58	97.79	-	-	-	-	-	1.15	0.00405	0.004
BJ14	R14	WR650	1.12-1.70	165.1	82.55	0.33	2.030	169.16	86.61	0.2	1.36	0.00522	0.005
BJ18	R18	WR510	1.45-2.20	129.54	64.77	0.28	2.030	133.6	68.83	0.2	1.74	0.00748	0.007
BJ22	R22	WR430	1.70-2.60	109.22	54.61	0.22	2.030	113.28	58.67	0.2	2.06	0.00967	0.01
BJ26	R26	WR340	2.20-3.30	86.36	43.18	0.17	2.030	90.42	47.24	0.17	2.6	0.00138	0.013
BJ32	R32	WR284	2.60-3.95	72.14	34.04	0.14	2.030	76.2	38.1	0.14	3.12	0.0188	0.018
BJ40	R40	WR229	3.30-4.90	58.17	29.08	0.12	1.625	61.42	32.33	0.12	3.87	0.0249	0.024
BJ48	R48	WR187	3.95-5.85	47.549	22.149	0.095	1.625	50.8	25.4	0.1	4.73	0.0354	0.032
BJ58	R58	WR159	4.90-7.05	40.388	20.193	0.081	1.625	43.64	23.44	0.08	5.57	0.043	0.046
BJ70	R70	WR137	5.85-8.20	34.849	15.799	0.07	1.625	38.1	19.05	0.08	6.45	0.0575	0.058
BJ84	R84	WR112	7.05-10.0	28.499	12.624	0.057	1.625	31.75	15.88	0.05	7.89	0.0791	0.075
BJ100	R100	WR90	8.20-12.4	22.86	10.16	0.046	1.270	25.4	12.7	0.05	9.84	0.11	0.103
BJ120	R120	WR75	10.0-15.0	19.05	9.525	0.038	1.270	21.59	12.06	0.05	11.8	0.133	0.143
BJ140	R140	WR62	12.4-18.0	15.799	7.899	0.031	1.015	17.83	9.93	0.05	14.2	0.176	-
BJ180	R180	WR51	15.0-22.0	12.954	6.477	0.026	1.015	14.99	8.51	0.05	17.4	0.236	-
BJ220	R220	WR42	18.0-26.5	10.668	4.318	0.021	1.015	12.7	6.35	0.05	21.1	0.368	-
BJ260	R260	WR34	22.0-33.0	8.636	4.318	0.02	1.015	10.67	6.35	0.05	26	0.436	-
BJ320	R320	WR28	26.5-40.0	7.112	3.566	0.02	1.015	9.14	5.59	0.05	31.6	0.583	-
BJ400	R400	WR22	33.0-50.0	5.89	2.845	0.02	1.015	7.72	4.88	0.05	39.5	0.815	-
BJ500	R500	WR19	40.0-60.0	4.775	2.388	0.02	1.015	6.81	4.42	0.05	47.1	1.058	-
BJ620	R620	WR15	50.0-75.0	3.759	1.88	0.02	1.015	5.79	3.91	0.05	59.8	1.52	-
BJ740	R740	WR12	60.0-90.0	3.0988	1.5494	0.0127	1.015	5.13	3.58	0.05	72.6	2.02	-

Fig. 1. 8 Tabella dimensione sezione guida d'onda in funzione del range di frequenza. Da ainfoinc.com

#### 1.4.4. Cavità

La cavità consiste generalmente in una struttura metallica chiusa che consente, se opportunamente eccitata, di confinare in uno spazio noto il campo elettrico oscillante. La conformazione del campo elettrico nella cavità dipende dalle onde elettromagnetiche che vengono inviate nella cavità dalla sorgente e dai fenomeni di interferenza che avvengono tra queste e le onde riflesse dalle pareti della cavità. Per determinate frequenze la cavità entra in risonanza e al suo interno si manifestano onde

stazionarie, cioè onde generate come interferenza tra due onde contrarie alla stessa frequenza che non si propagano nello spazio ma rimangono in una situazione stazionaria con oscillazione nel tempo; tale condizione permette di distinguere all'interno di una cavità risonante dei picchi ad alta intensità di campo elettrico e dei nodi ad intensità nulla.

Il modo di propagazione nelle cavità risonanti non si può definire allo stesso modo con cui si definiscono i modi di propagazione nelle guide d'onda non essendoci una direzione di propagazione ma si può comunque individuare un asse principale rispetto ai modi di oscillazione, che vengono definiti comunque come *transverse electric* (TE), ed in cui il modo principale di oscillazione è generalmente il TE<sub>1,0</sub>.

Nelle cavità dei forni a microonde, con un'adeguata progettazione delle dimensioni e del posizionamento del carico da riscaldare, si cerca di ottenere che il massimo della potenza irradiata venga dissipata nel riscaldamento. Si può quindi definire un'efficienza del riscaldamento a microonde come:

$$\eta_m = \frac{P_{diss}}{P_{inc}} * 100\% \quad (1.22)$$

Dove il termine al numeratore rappresenta la potenza effettivamente dissipata nel materiale da riscaldare, mentre il termine al denominatore rappresenta la potenza della radiazione fornita.

La potenza dissipata dal materiale riscaldato può essere espressa come:

$$P = 2\pi f \epsilon' \tan(\delta) E_{rms}^2 \quad (1.23)$$

Le cavità per i forni a microonde possono avere varie forme, ma generalmente si impiegano cavità a sezione retta rettangolare o circolare.



# Capitolo 2

## I gas di sintesi: principali processi di produzione e Steam Reforming

### 2.1. Processi di produzione dei gas di sintesi

I processi di produzione dei gas di sintesi, una miscela di gas composta principalmente da monossido di carbonio (CO) ed idrogeno (H<sub>2</sub>), rivestono una grande importanza per l'industria chimica attuale e per quella futura, soprattutto per via della crescente domanda di idrogeno. L'idrogeno è spesso proposto come “combustibile del futuro”, data la sua importanza crescente nel campo energetico, in particolare nella realizzazione di *fuel-cells*, mezzo importante per lo stoccaggio e trasporto di energia soprattutto nell'applicazione nel campo dell'autotrazione.

L'idrogeno non è però un combustibile alternativo quanto più un vettore di energia che dev'essere prodotto da composti ricchi in idrogeno. Dev'essere infatti sintetizzato a partire da gas naturale, idrocarburi più pesanti o da gassificazione del carbone. Altri approcci promettenti ma ancora lontani da possibili applicazioni efficienti su scala industriale per la produzione di idrogeno sono quelli basati sul *water-splitting* tramite fotosintesi artificiale, metodi foto biologici basati sull'utilizzo di particolari alghe o tramite alte temperature ottenute da impianti energetici ad energia solare.

L'idrogeno trova tradizionalmente nell'industria chimica una vasta gamma di applicazioni come gas riducente, tra i più importanti processi chimici che ne fanno largo uso ci sono i processi per la produzione di ammoniaca o di metanolo, i processi di idrodealchilazione, idrodesolforazione, idrocracking o la saturazione di acidi grassi.

Si stima che circa il 60% degli investimenti globali per impianti su larga scala per la conversione di gas naturale riguardino la produzione dei gas di sintesi. Di notevole importanza sono quindi gli studi per miglioramenti e ottimizzazioni dei processi esistenti o per l'introduzione di nuove vie per la conduzione di reazioni di questo tipo sia su larga che su piccola scala.

I principali processi e le relative reazioni impiegati nell'industria chimica per l'ottenimento dei gas di sintesi sono riportati in Tabella 2-1. [8]

**Tabella 2-1** Reazioni per la produzione dei gas di sintesi

Processi	$-\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)
Steam reforming	
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	-206
$C_nH_m + nH_2O \rightleftharpoons nCO + n + (m/2) H_2$	-1175 <sup>a</sup>
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	41
CO <sub>2</sub> reforming	
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2 H_2$	-247
Autothermal reforming (ATR)	
$CH_4 + 1.5O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2O$	520
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	-206
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	41
Catalytic partial oxidation (CPO)	
$CH_4 + 0.5O_2 \rightleftharpoons CO + 2 H_2$	38

<sup>a</sup> per  $nC_7H_{16}$ .

## 2.2. Autothermal Reforming

Il reforming autotermico nasce dal tentativo di rendere il processo di produzione dei gas di sintesi autosufficiente dal punto di vista termico; esso combina infatti due processi diversi con opposte caratteristiche termiche: lo steam reforming catalitico, complessivamente endotermico, ed il processo di ossidazione parziale del metano, chiaramente esotermico. In questo processo quindi l'energia necessaria alle reazioni di reforming viene fornita dall'energia generata dalle reazioni di ossidazione del metano.

L'alimentazione è costituita da  $H_2O$ ,  $O_2$  e  $CH_4$  in rapporti tali da far sì che il processo si auto sostenga dal punto di vista termico e sia limitata la produzione di sottoprodotti indesiderati, in particolar modo del nerofumo, responsabile di una progressiva riduzione dell'attività del catalizzatore.

Una configurazione tipica di un reattore per reforming autotermico è schematizzata in Fig.2. 1. [10]

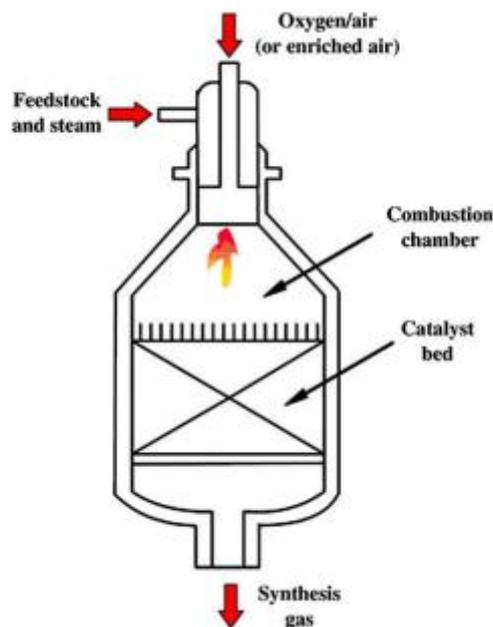


Fig.2. 1. configurazione tipica di reattore per reforming autotermico

Questa tecnica di produzione di idrogeno è presa come riferimento nel campo delle fuel cells per autotrazione come metodo per la generazione di idrogeno *on-board*, nell'ottica di bypassare il problema della creazione di una rete di distribuzione di idrogeno e dei relativi problemi legati allo stoccaggio ed al trasporto di questo gas.

## 2.3 CO<sub>2</sub> Reforming

Il reforming di metano tramite l'utilizzo di anidride carbonica, chiamato reforming secco per via della mancanza di vapor d'acqua tra i reagenti, è un processo che permette di ottenere syngas ad alta purezza ma con un rapporto  $H_2/CO \leq 1$ ; inferiore quindi al rapporto ottenibile tramite steam reforming.

Questo rende il processo ideale per accoppiamenti con processi che necessitano entrambi i gas di sintesi come ad esempio il processo per la produzione di metanolo o altri oxo-alcoli.

Altri fattori negativi che caratterizzano questo tipo di processo sono la sua alta endotermicità, superiore a quella dello steam reforming di 40kJ ed il fatto che la maggior concentrazione di carbonio nel complesso dei reagenti rispetto agli altri metodi di reforming favorisce la deposizione di nerofumo sul letto catalitico causandone una rapida disattivazione. [11]

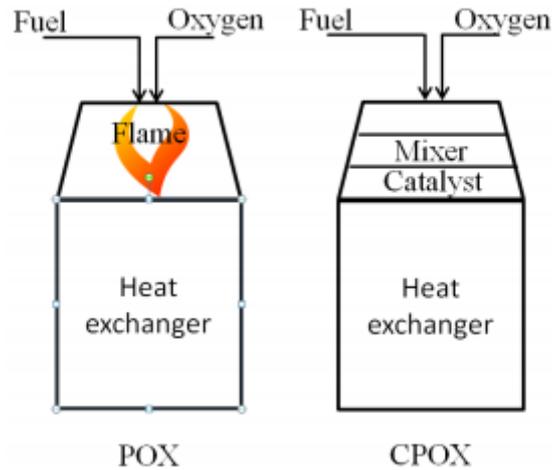
## 2.4 Parziale ossidazione

Il processo di parziale ossidazione può essere condotto sia per via catalitica che per via termica e si differenzia dallo steam reforming principalmente per il fatto di essere un processo esotermico.

Il processo di parziale ossidazione per via termica viene condotto in un intervallo di temperatura che va dai 1150°C ai 1500 °C, ed a pressioni di 25-80 bar, mentre la via catalitica viene condotta in condizioni meno critiche.

Questo processo è in genere caratterizzato da maggior formazione di nerofumo rispetto allo steam reforming, che avvelena il catalizzatore al punto che il processo di parziale ossidazione viene ormai condotto su scala industriale quasi esclusivamente per via termica. Il processo catalitico si presta però all'applicazione nel campo delle *fuel-cells* per autotrazione, essendo particolarmente adatto per applicazioni su sistemi mobili su scala ridotta.

I gas di sintesi prodotti con questo metodo presentano un rapporto  $H_2/CO$  prossimo a 2; un esempio di schematizzazione del sistema di reazione per entrambi i tipi di parziale ossidazione è esposto in Fig.2. 2. [9]



**Fig.2. 2.** Schema di reattore per parziale ossidazione per via termica (POX) e per via catalitica (CPOX)

## 2.5. Steam Reforming

In questo studio ci si pone come obiettivo quello di condurre la reazione di Steam Reforming sfruttando la radiazione microonde come fonte di energia. Lo scopo è di valutarne l'effettiva realizzabilità, evidenziando le problematiche che caratterizzano questa tecnica di riscaldamento, e valutando possibili miglioramenti nella resa energetica del processo per cercare di fornire una base di partenza per una possibile applicazione anche su scala industriale.

Il processo di Steam Reforming è il più noto dei processi di reforming ed utilizzato fin dagli anni '30 per la produzione di gas di sintesi da idrocarburi. Dal punto di vista termico è complessivamente endotermico ed avviene con aumento del numero di moli; viene quindi favorito da alte temperature e basse pressioni.

In genere il processo di Steam Reforming viene condotto a temperature tra 650°C e 1000°C e pressioni dell'ordine di 30 bar. La reazione avviene su un letto catalitico, costituito generalmente da nichel supportato da allumina, posto all'interno di reattori tubolari. La grande quantità di calore necessaria per raggiungere e mantenere la temperatura di reazione viene fornito da una fornace alimentata a gas, nella quale sono immersi i tubi, che vengono lambiti dai fumi caldi. I prodotti sono caratterizzati da un elevato rapporto  $H_2/CO$  da 2.2 fino a 4.8 in base alla composizione dell'alimentazione.

Lo steam reforming di metano procede essenzialmente in due step: la reazione di reforming, caratterizzata da una forte endotermicità



E la reazione di *water-gas-shift*, esotermica



Nel processo avvengono anche altre reazioni, dovute principalmente al fatto che industrialmente non viene alimentato come reagente metano puro ma viene solitamente impiegato gas naturale o comunque miscele che contengono anche idrocarburi superiori.

Una delle reazioni maggiormente da evitare è la reazione di Boudouard:



responsabile della deposizione di carbone sul catalizzatore e conseguente disattivazione.

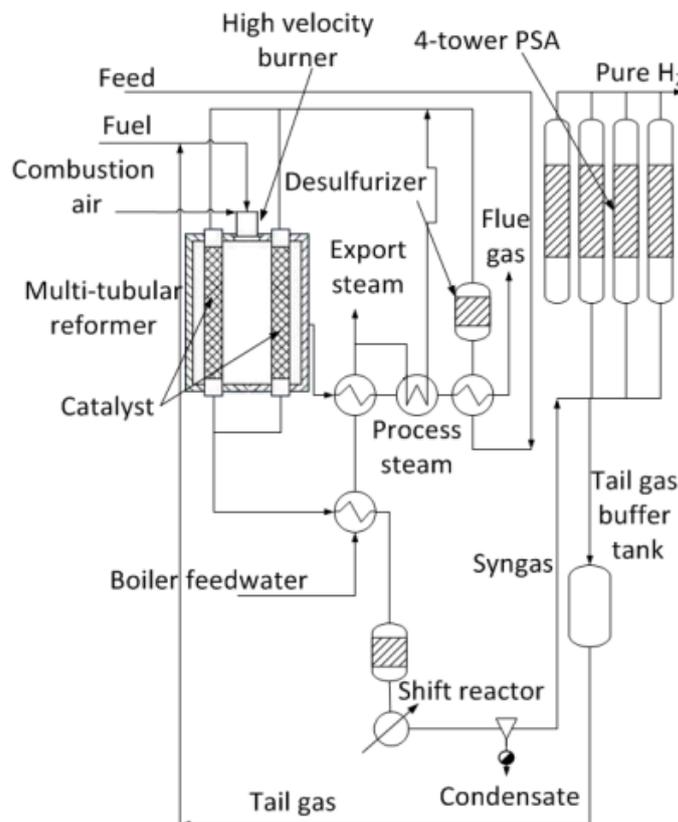


Fig.2. 3. schema semplificato di impianto per il reforming di idrocarburi su scala industriale

Altra importante operazione che viene fatta per preservare il catalizzatore dall'avvelenamento è la desolforazione del gas naturale, che si cerca di mantenere ad una concentrazione in ingresso inferiore ad 1 ppm [9]. Uno schema semplificato di steam reforming su scala industriale è proposto in Fig.2. 3.

## **2.6. Termodinamica dello Steam Reforming**

Per comprendere come determinate variabili influenzino l'andamento della reazione e le composizioni all'equilibrio si è deciso di utilizzare il software Cantera, che permette di realizzare alcune simulazioni evidenziando l'importanza dei principali parametri dai quali dipende l'esito del processo.

Tra i parametri più importanti che influenzano le composizioni all'equilibrio vi sono la temperatura di esercizio, la pressione di esercizio ed il rapporto *steam to carbon*. Nelle simulazioni effettuate con Cantera si è deciso di tralasciare l'influenza della pressione d'esercizio dato che nel nostro caso opereremo a pressione atmosferica.

### **2.6.1. Temperatura e rapporto Steam to Carbon**

Come si è già fatto notare in precedenza il processo di steam reforming è caratterizzato da forte endotermicità; la resa del processo sarà quindi favorita da alte temperature. Generalmente per lo steam reforming di gas naturale si opera dai 650 °C ai 900°C.

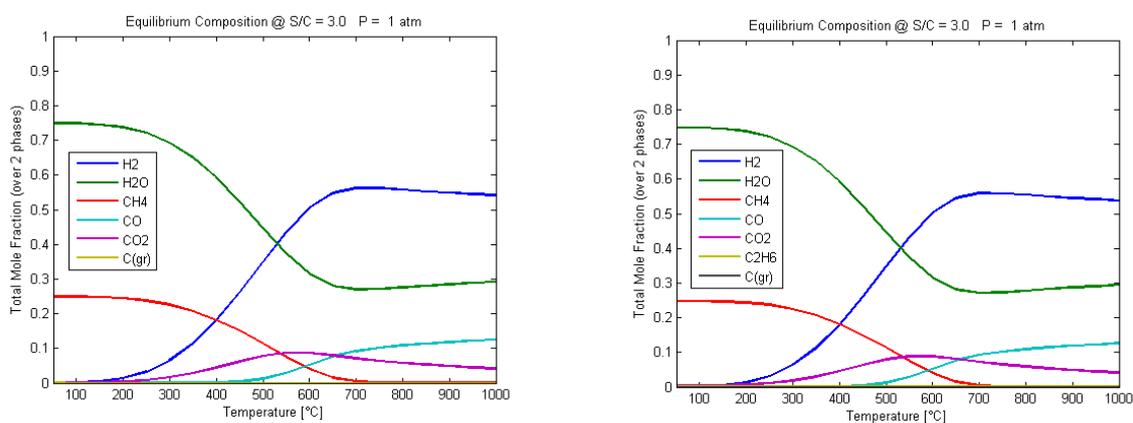
E' stato deciso di simulare delle condizioni che rispecchino le prove sperimentali che sono oggetto di questa tesi fissando la pressione ad una atmosfera ed analizzando un range di temperature che va da 0 °C a 1000°C, variando il rapporto *steam to carbon* da 1 a 3.

Per una maggiore comprensione si è voluto analizzare il comportamento di due diverse alimentazioni per i reagenti in ingresso: una con solo metano e vapore d'acqua e l'altra con metano, vapore d'acqua, idrogeno ed etano con composizioni schematizzate in Tabella 2-2 al fine di simulare la composizione del gas naturale utilizzato generalmente nel processo industriale. I risultati sono esposti nelle figure sottostanti e verranno utilizzati come riferimento per le prove sperimentali.

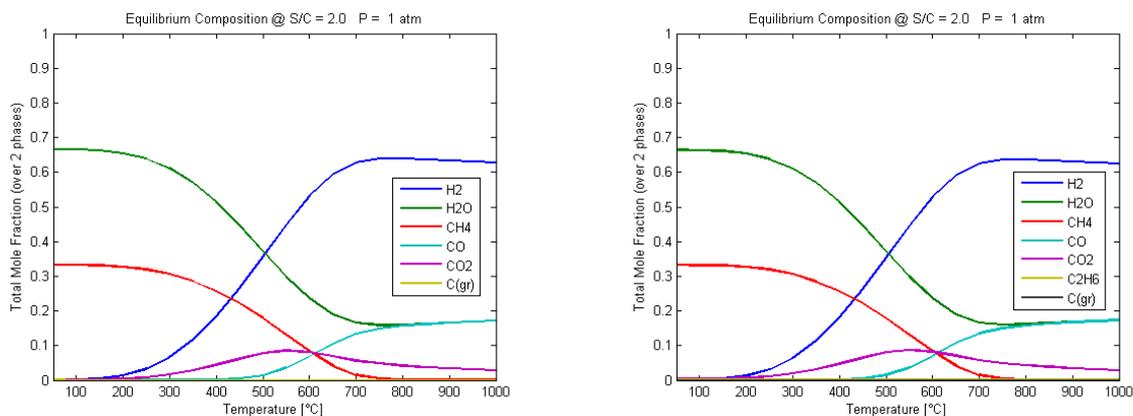
**Tabella 2-2** *Composizione della miscela in ingresso*

Reagente	Composizione
CH <sub>4</sub>	0.85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.10
H <sub>2</sub>	0.05

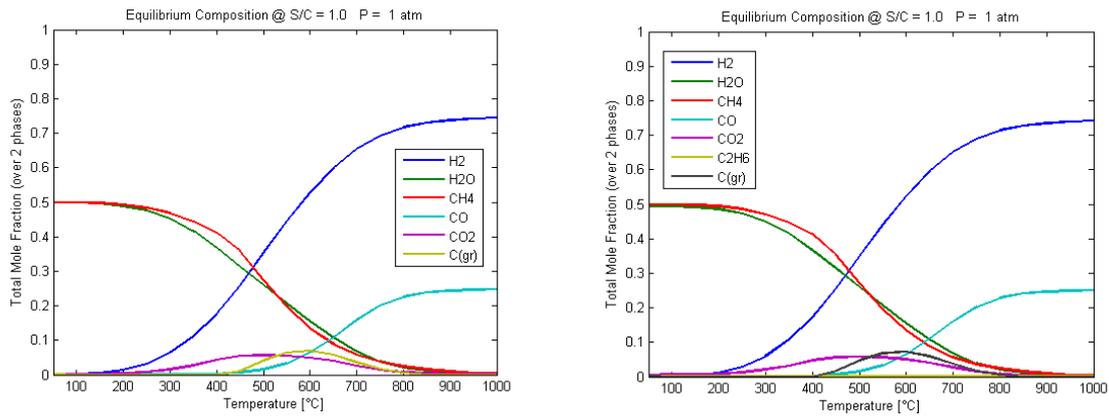
Le curve nelle seguenti figure rappresentano l'andamento delle composizioni all'equilibrio per i vari composti in gioco, al variare della temperatura di conduzione del processo.



**Fig.2. 4.** *Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a P = 1atm e S/C= 3.*

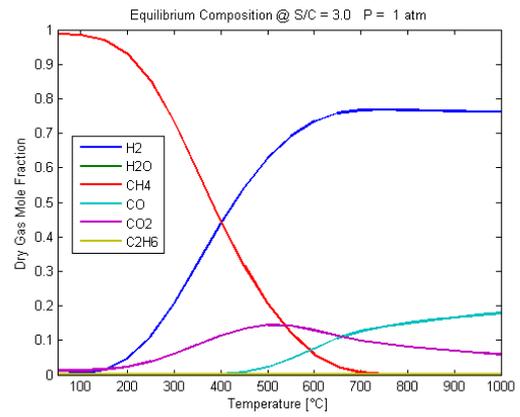
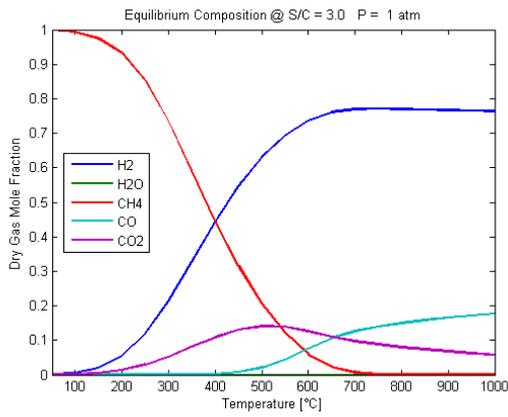


**Fig.2. 5.** *Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a P = 1atm e S/C= 2.*

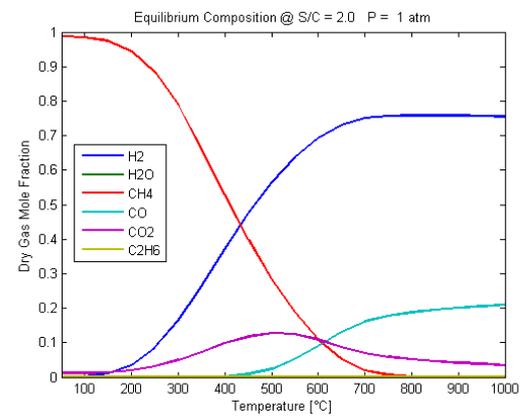
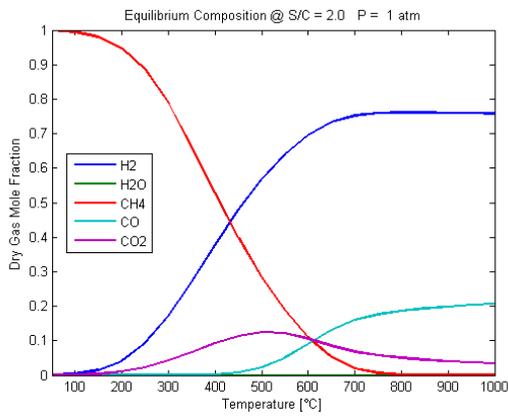


**Fig.2. 6.** Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $S/C = 1$ .

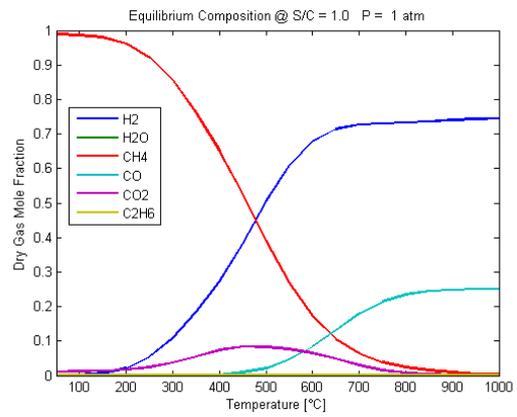
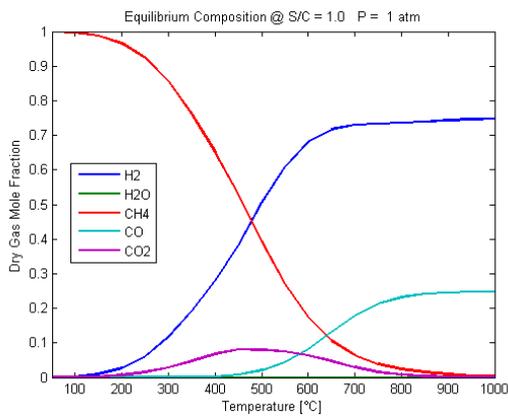
Per quel che riguarda la temperatura di esercizio i grafici realizzati dimostrano come sia necessario operare al di sopra di almeno  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  per avere quantità apprezzabili di prodotti in uscita. Non emergono sostanziali differenze tra l'utilizzo della miscela di gas o di solo metano in alimentazione. Il cambiamento nel rapporto di *steam to carbon* per i tre casi evidenziati mostra come operando in rapporto stechiometrico ( $S/C=1$ ) vi sia una consistente formazione di carbone tra i  $400^\circ\text{C}$  e gli  $800^\circ\text{C}$ . La deposizione di carbone sul catalizzatore, come già detto, ne causa una rapida disattivazione; è quindi sconsigliabile operare a questo rapporto di *steam to carbon*. Si sono riportati in seguito anche gli andamenti delle composizione dei gas secchi all'equilibrio, senza cioè considerare l'acqua, questo permette di apprezzare meglio le conversioni dei singoli composti.



**Fig.2. 7.** Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione secca con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $S/C=3$ .



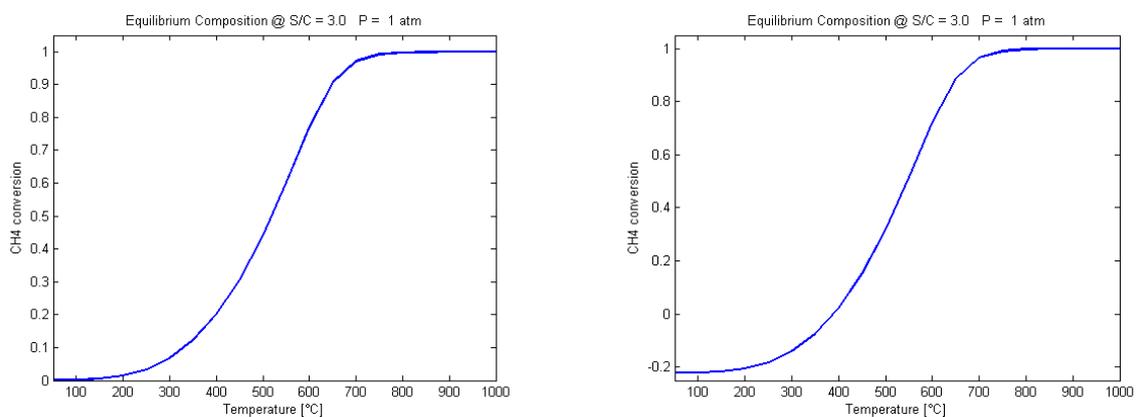
**Fig.2. 8.** Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione secca con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $S/C=2$ .



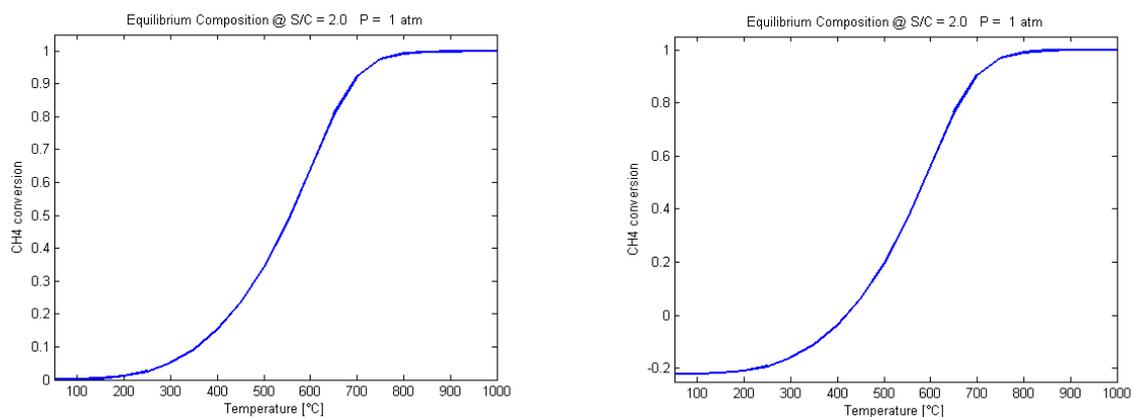
**Fig.2. 9.** Composizioni all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione secca con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1 \text{ atm}$  e  $S/C=1$ .

Nei grafici successivi si è voluto focalizzare l'attenzione sulla conversione del metano per i casi analizzati fin'ora. Nel caso in cui si è alimentato la miscela di gas si nota che a basse temperature la conversione di metano raggiunge valori negativi a causa della presenza dell'etano che all'equilibrio si converte in metano.

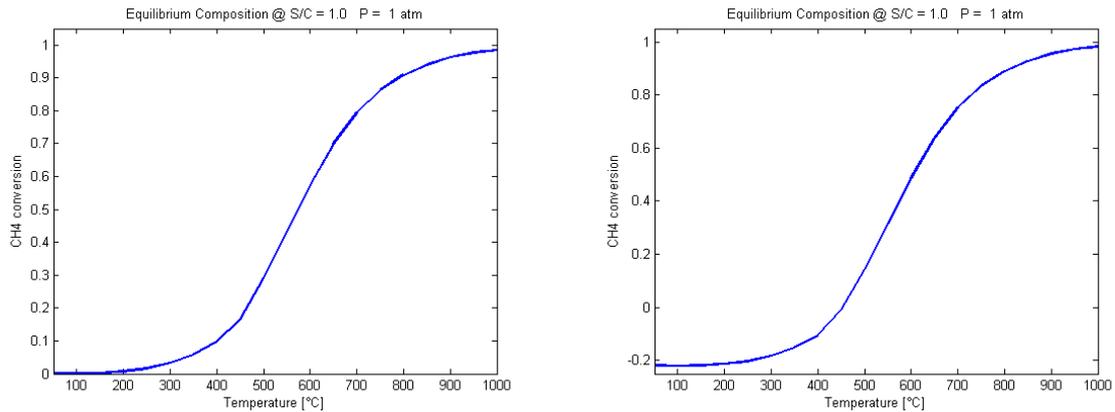
Da notare come la conversione completa di metano si raggiunga in prossimità degli 800 °C e aumenti al diminuire del rapporto *steam to carbon* tanto che per il rapporto S/C=1 non risulta possibile arrivare a conversione unitaria nel range di temperature analizzato.



**Fig.2. 10.** Conversione del metano all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1\text{atm}$  e  $S/C=3$ .



**Fig.2. 11.** Conversione del metano all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1\text{atm}$  e  $S/C=2$ .

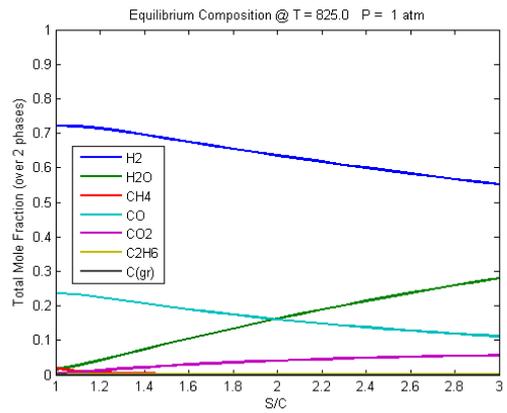
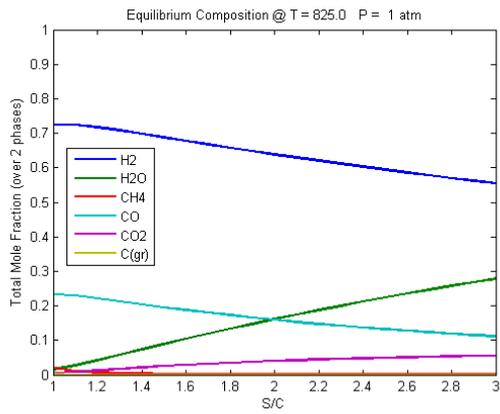


**Fig.2. 12.** Conversione del metano all'equilibrio in funzione della temperatura per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1\text{ atm}$  e  $S/C=1$ .

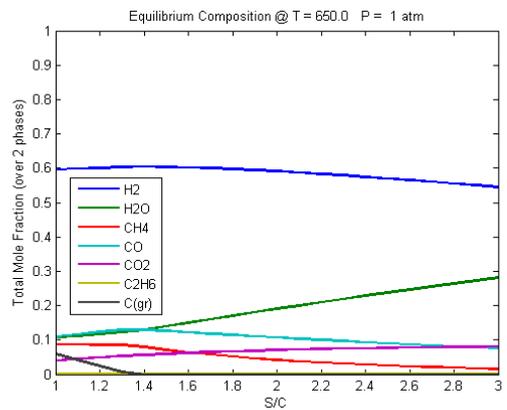
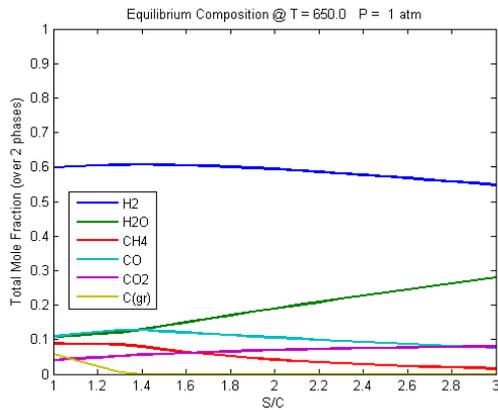
Per ribadire l'importanza del rapporto *steam to carbon* nel processo in esame, si è voluto valutare l'andamento delle composizioni all'equilibrio in funzione del rapporto S/C ai fini di evidenziare come questo influenzi l'equilibrio. Come temperature di esercizio si sono volute realizzare le simulazioni a 650 °C e 825°C che rappresentano i valori limite di temperature all'interno delle quali verranno condotti i test sperimentali.

Aumentando il rapporto *steam to carbon* si aiuta a preservare il catalizzatore dall'azione di disattivazione condotta dal nerofumo; d'altro canto aumentando la portata di vapore si ha una diluizione della massa reagente e volumi maggiori da trasportare e trattare. In campo industriale la scelta del corretto rapporto *steam to carbon* sarà quindi frutto di un bilancio tra la necessità di mantenere in buono stato il catalizzatore aumentando la portata di vapore e l'incremento nei costi di esercizio che ne consegue.

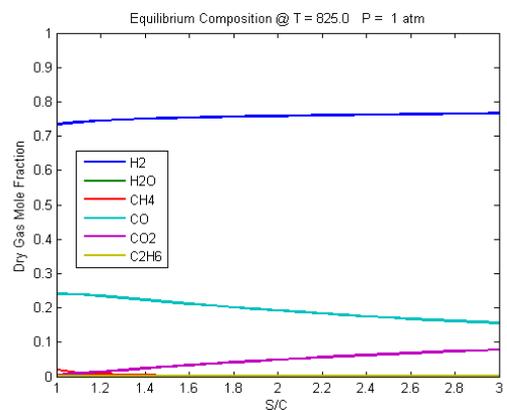
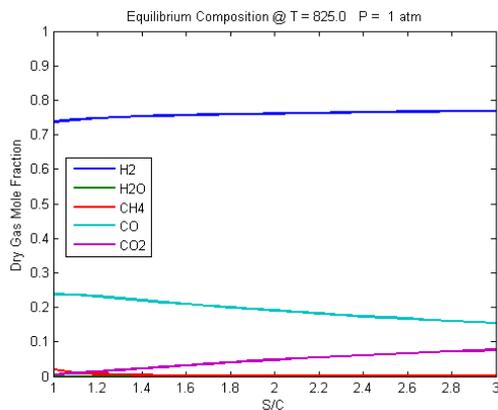
Sono state riportate nelle prossime figure simulazioni di questo tipo sia per la miscela totale di reagenti che per i soli gas secchi.



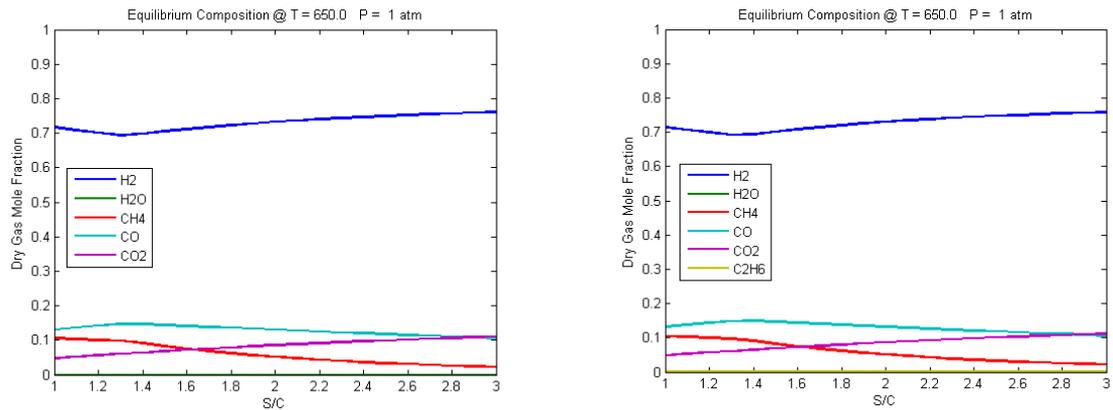
**Fig.2. 14.** Andamento delle composizioni all'equilibrio al variare del rapporto S/C per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P=1\text{atm}$  e  $T=825^\circ\text{C}$ .



**Fig.2. 13.** Andamento delle composizioni all'equilibrio al variare del rapporto S/C per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P=1\text{atm}$  e  $T=650^\circ\text{C}$ .

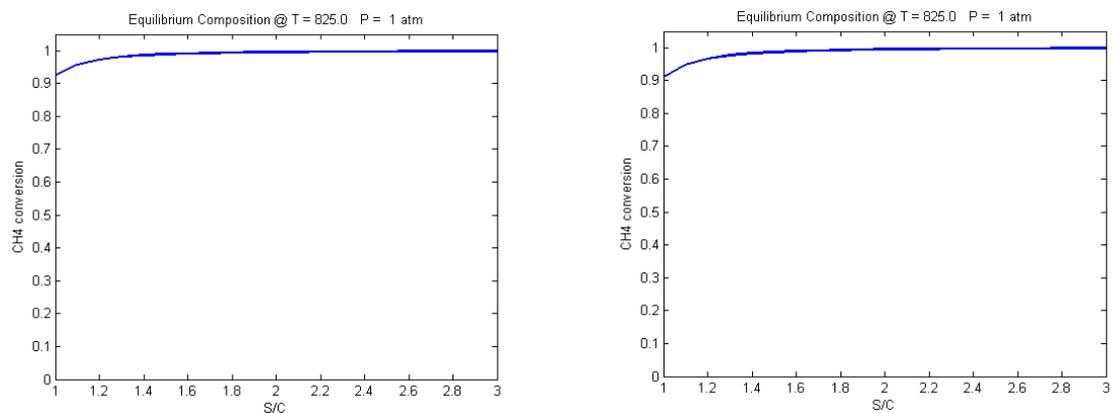


**Fig.2. 15** Andamento delle composizioni per i gas secchi all'equilibrio al variare del rapporto S/C per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P=1\text{atm}$  e  $T=825^\circ\text{C}$

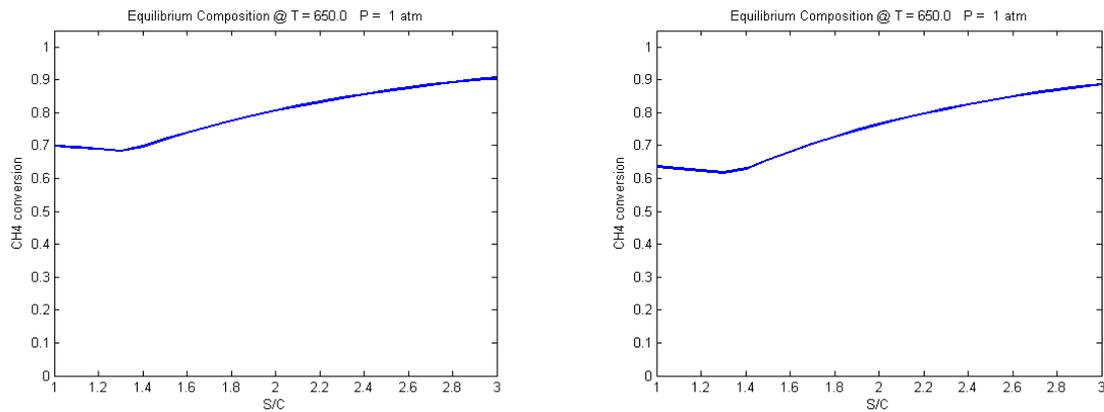


**Fig.2. 16.** Andamento delle composizioni per i gas secchi all'equilibrio al variare del rapporto S/C per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P=1\text{atm}$  e  $T=650^{\circ}\text{C}$ .

Dai grafici è interessante notare come operando a bassi eccessi di vapore ( $S/C < 2$ ), la massima conversione raggiungibile cala notevolmente e vi sia notevole formazione di carbone soprattutto alla temperatura più bassa. Sarà quindi d'obbligo cercare di operare alla temperatura maggiore possibile per minimizzare la formazione di nerofumo se si vuole operare a bassi rapporti *steam to carbon*. La formazione di carbone è anche responsabile della deviazione nell'andamento delle curve a rapporti *steam to carbon* bassi. Il carbone si forma infatti tramite cracking del metano che subirà quindi una diminuzione più consistente, generando una più consistente quantità di idrogeno. Come ultima serie di grafici si è voluto riportare l'andamento nella conversione del metano in funzione del rapporto *steam to carbon* alle due temperature di  $650^{\circ}\text{C}$  ed  $825^{\circ}\text{C}$ .



**Fig.2. 17.** Conversione del metano all'equilibrio in funzione del rapporto (S/C) per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P=1\text{atm}$  e  $T=825^{\circ}\text{C}$



**Fig.2. 18.** Conversione del metano all'equilibrio in funzione del rapporto (S/C) per alimentazione con solo metano (sinistra) e miscela di gas (destra), a  $P = 1\text{ atm}$  e  $T=650^\circ\text{C}$ .

Tra le informazioni che si possono ricavare da questi ultimi grafici vi è una nuova conferma dell'importanza della reazione di cracking del metano con formazione di carbone a rapporti *steam to carbon* bassi, soprattutto nel caso a bassa temperatura nel quale si nota una discontinuità con improvviso aumento della conversione del metano proprio in seguito a questo fenomeno. Questo conferma come siano necessarie alte temperature se si vuole operare a basse portate di vapore.



# Capitolo 3

## Esempi di applicazioni del riscaldamento a microonde ad alta temperatura su scala di laboratorio

### 3.1. Conduzione di reazioni con riscaldamento a microonde

La strada del riscaldamento a microonde per condurre reazioni anche a temperature elevate è spesso presa in esame da vari studi reperibili in letteratura. In ogni studio si sottolinea come il riscaldamento a microonde sia una strada innovativa e offra spunti interessanti per future applicazioni anche su scala industriale in un campo di applicazione per ora dominato dai metodi di riscaldamento convenzionali.

La realizzazione di sistemi per il raggiungimento di alte temperature con microonde, anche su piccola scala, presenta però varie tipologie di ostacoli e richiede particolari accorgimenti. Uno dei principali problemi che si riscontrano nell'applicazione di questo metodo sta sicuramente nella geometria della cavità, nella scelta del materiale con cui viene costruito il reattore e nelle proprietà dielettriche dei materiali reagenti. Come discusso nel capitolo 1 solo particolari materiali esibiscono buone capacità di riscaldamento in seguito ad irraggiamento con radiazione a microonde, ed i materiali buoni conduttori come i metalli non possono essere introdotti all'interno della cavità a microonde, sia allo scopo di evitare profonde modifiche nella distribuzione del campo elettromagnetico e sia per la loro capacità di riflettere totalmente le microonde che li rende inutilizzabili come contenitori per qualsiasi tipo di reazione.

L'inadeguatezza dell'uso dei metalli, che costituiscono il principale tipo di materiali con cui sono costruiti i reattori industriali è probabilmente uno dei maggiori ostacoli nel trasferimento di questa tecnica al mondo dell'industria. Oltre all'esigenza di non essere riflettenti, le pareti dei reattori devono esibire una buona trasparenza alle microonde, che deve essere la più elevata possibile, al fine di dissipare la maggior parte dell'energia fornita come riscaldamento della massa reagente.

I materiali generalmente usati come contenitori per applicazioni di questo tipo, ad alta temperatura, sono il vetro boro-silicato (pirex) fino a non oltre i 450°C ed il quarzo, che mantiene buone proprietà meccaniche fino a 1200°C.

La stessa massa reagente deve avere inoltre buone capacità di assorbimento nei confronti delle microonde per riuscire ottenere un riscaldamento soddisfacente, altrimenti si può ricorrere ad una miscelazione dei reagenti con un materiale inerte nei confronti della reazione ma con buona reattività alle microonde, che servirà da mezzo per la generazione di calore per assorbimento di microonde e il suo trasferimento ai reagenti.

Alcuni esempi di applicazioni simili su scala di laboratorio sono stati presi in esame per verificare fino a che punto fosse applicata questa tecnica e per trarre spunti sulla configurazione da adottare. Si è voluto perciò riportare alcuni tra i più significativi studi con configurazioni e finalità diverse, allo scopo di introdurre esempi pratici riguardo le possibili applicazioni ed evidenziare come caso per caso si sia deciso di trovare soluzioni alle diverse problematiche incontrate.

### **3.2. Fidalgo, Menéndez (2008,2012)**

Uno degli studi presi in considerazione è quello condotto da Fidalgo e Menéndez [12] in cui si conduce il processo di dry reforming (via CO<sub>2</sub>) di metano, descritto nel capitolo 2, utilizzando la radiazione microonde come fonte di energia. Viene usato un catalizzatore a base di carbone attivo denominato FY5 che presenta buone proprietà di assorbitore di microonde, utilizzato sia da solo che miscelato con il catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in rapporto 50% - 50%.

Lo studio è teso a dimostrare come il riscaldamento a microonde migliori il processo di reforming e migliori in generale le reazioni catalitiche eterogenee diminuendo i tempi di residenza e migliorando resa e selettività.

Uno schema della apparecchiatura utilizzata è riportato in Fig. 3. 1.

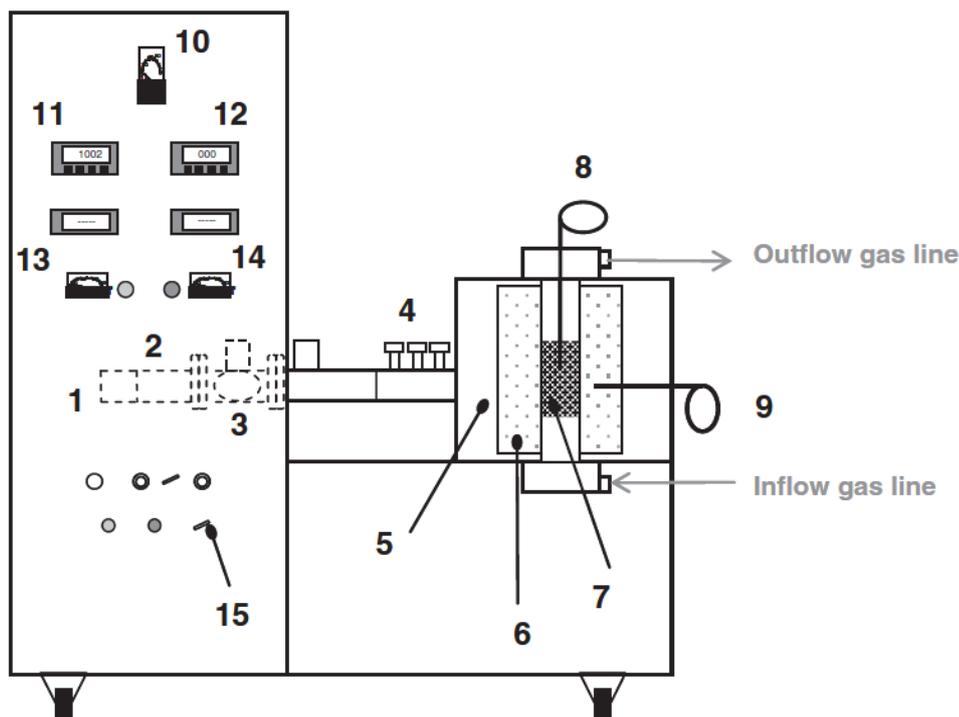


Fig. 3. 1. Apparecchiatura usata da Fidalgo e Menezes per i loro test

Come reattore viene utilizzato un tubo in quarzo del diametro interno di 2.6 cm e della lunghezza di 43 cm caricato con il catalizzatore (numero 7 in figura) ed isolato con un materiale trasparente alle microonde (numero 6 in figura); i test sono stati condotti nel corso di 15 ore di esercizio ad una temperatura pari a 800°C, misurando le composizioni dei gas in uscita tramite gas cromatografia.

Il sistema di riscaldamento a microonde è stato progettato su misura per consentire il massimo rendimento energetico ed è costituito da una apparecchiatura multimodale, le microonde sono generate da un magnetron di potenza massima pari a 1500W e condotte in cavità tramite una guida d'onda rettangolare. E' stata utilizzata una normale termocoppia di tipo k per la misura della temperatura all'interno del reattore che viene conseguentemente mantenuta al valore fissato tramite regolazione PID agendo sulla potenza emessa dal magnetron. Quest'ultimo punto riguardo la misurazione e controllo della temperatura non è approfondito e ci risulta alquanto oscuro paragonandolo alle nostre esperienze sperimentali.

Le conversioni di metano ed anidride carbonica rilevate sono espresse in Fig. 3. 2 e sono prossime al 100% nell'arco delle 15 ore del test dimostrando le buone prestazioni del sistema.

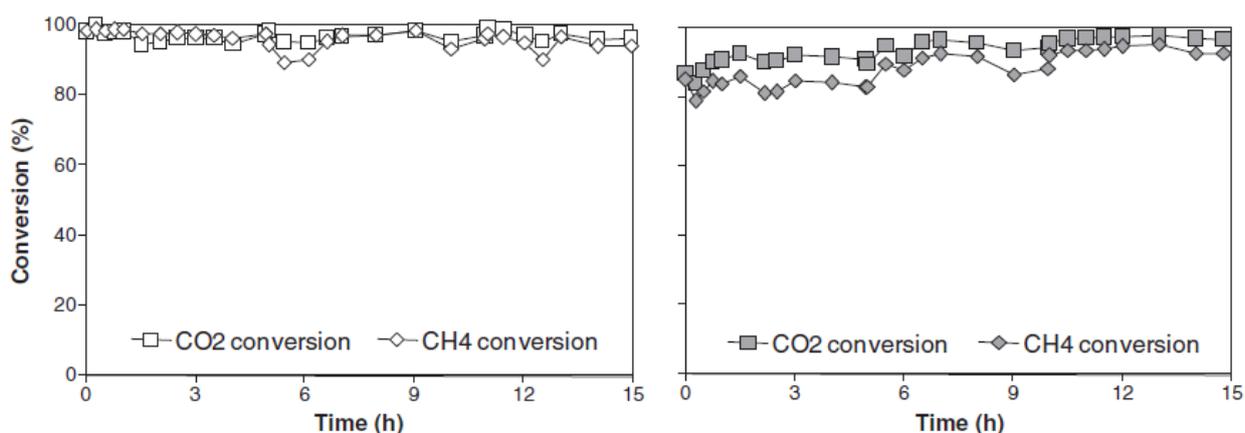


Fig. 3. 2. Conversioni di CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a 800 °C usando come catalizzatore FY5 (sinistra) e 50% FY5 - 50% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (destra)

In un altro studio condotto dagli stessi autori [17], viene condotta la stessa reazione in una apparecchiatura strutturata diversamente e viene parallelamente realizzato lo stesso processo con riscaldamento convenzionale per comparare i risultati ottenuti.

Gli esperimenti sono condotti in un reattore in quarzo di 45cm di lunghezza e 2.2cm di diametro interno ed anche in questa prova viene utilizzato il catalizzatore FY5, a base di carbone attivo, che svolge anche il ruolo di assorbitore di microonde. Vengono condotti test a temperature differenti di 600°C, 700°C, 800°C e 900°C per fornire indicazioni riguardo la temperatura più adatta per il processo in esame. In Fig. 3. 3 è schematizzata l'apparecchiatura utilizzata per i test con riscaldamento a microonde.

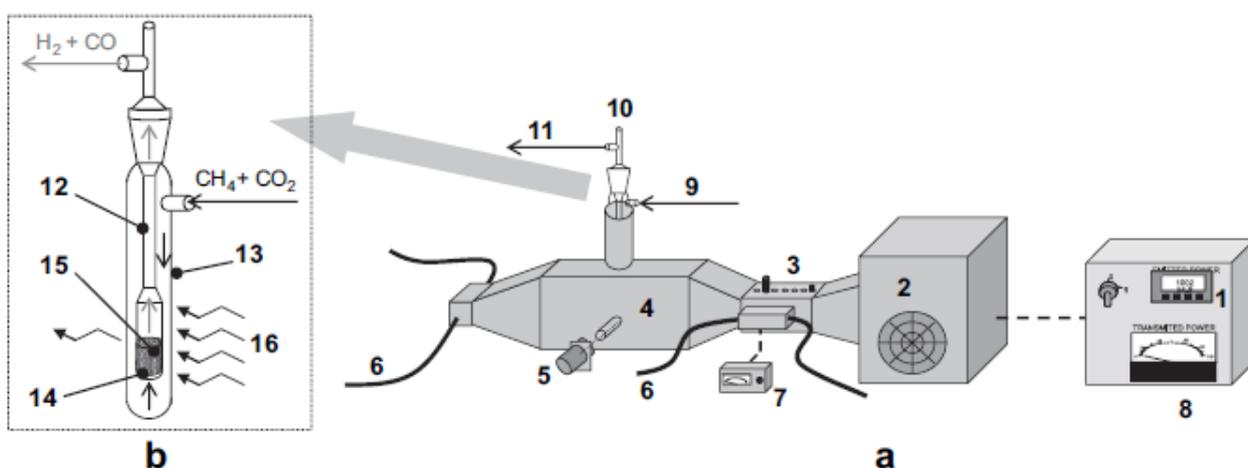


Fig. 3. 3. Apparecchiatura usata da Fidalgo et al. per i test di CO<sub>2</sub> reforming con microonde.

L'apparecchiatura è monomodale ed il reattore è posto in una cavità nella quale è introdotta la radiazione microonde generata da un magnetron e condotta da una guida d'onda rettangolare. La temperatura è misurata tramite un pirometro ottico posto lateralmente (numero 5 in Fig. 3. 3).

Per le prove con il riscaldamento convenzionale viene invece utilizzata una fornace elettrica cilindrica in cui viene inserito il reattore. I gas prodotti vengono raccolti in uscita ed analizzati tramite gas cromatografia e viene quindi calcolata la conversione per metano ed anidride carbonica nei due casi alle varie temperature di esercizio. Le conversioni ricavate sono esposte in Fig. 3. 4.

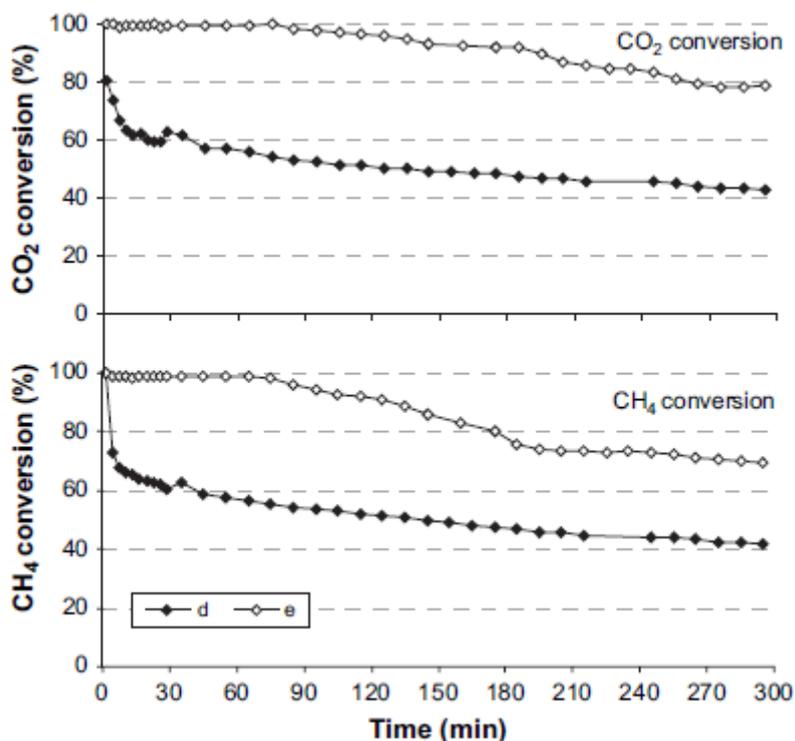


Fig. 3. 4. Conversioni di CH<sub>4</sub> ed CO<sub>2</sub> nei casi di riscaldamento a microonde (e) e di riscaldamento convenzionale (d).

Il grafico rappresenta l'andamento delle conversioni per il test condotto a 800°C, che è risultato essere quello con migliori prestazioni, e risulta chiaro come il riscaldamento con microonde favorisca le conversioni della reazione. Gli autori spiegano questo miglioramento attraverso la differenza nel meccanismo di riscaldamento nei due casi: l'energia nel riscaldamento a microonde viene trasferita direttamente senza la presenza di flussi di calore dalla superficie al centro; questo genera un riscaldamento più rapido ed omogeneo per tutta la massa reattiva con conseguenti effetti positivi sull'esito della reazione.

### 3.3. Xie, Cabral Borges et al. (2014)

Un altro significativo impiego di microonde per reazioni ad alta temperatura è costituito dal test condotto da Xie, Cabral Borges et al. [13] in cui viene realizzata una reazione di gassificazione di biomasse in seguito a riscaldamento con microonde ed in cui vengono comparati più tipologie di catalizzatori. I catalizzatori utilizzati sono Fe/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La gassificazione è condotta in un reattore in quarzo e la radiazione microonde viene fornita da un forno a microonde per usi industriali (MAX, CEM Corporation) della potenza di 750 W. La biomassa è costituita da paglia che viene macinata e vagliata per limitare le dimensioni delle particelle a 0.5mm e sottoposta ad essiccazione per minimizzare il contenuto d'acqua. Viene quindi miscelata al catalizzatore. Come mezzo assorbente di microonde viene utilizzato carburo di silicio in particelle da 30-grit (circa 600µm di diametro medio) che viene introdotto nel reattore in quarzo e portato a 900°C. Il carico reagente è invece composto da 15g di paglia trattata come descritto sopra e 5g di catalizzatore che viene introdotto nel reattore nel quale il SiC caldo trasferirà il calore necessario per la reazione. Il carburo di silicio è scelto per la notevole capacità di assorbire microonde e le buone proprietà termiche. La temperatura è mantenuta a 900 °C con un sistema di regolazione in cui viene misurata la temperatura con termocoppia di tipo k e regolata tramite sistema di accensione e spegnimento del magnetron del forno a microonde.

I prodotti della reazione sono ricavati in uscita, flussano attraverso un condensatore per la rimozione del catrame e vengono inviati ad un sistema per l'analisi. Vengono prodotti principalmente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. I risultati dello studio sono tesi a comparare le prestazioni della reazione senza catalizzatore e con i tre diversi tipi di catalizzatori elencati in precedenza. La presenza dei catalizzatori ha lo scopo di minimizzare la produzione di catrame e massimizzare la resa nei gas.

Come si vede dalle figure Fig. 3. 5 e Fig. 3. 6, il catalizzatore Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consente di avere la massima resa in idrogeno e minimizzare la quantità di catrame e carbone prodotti.

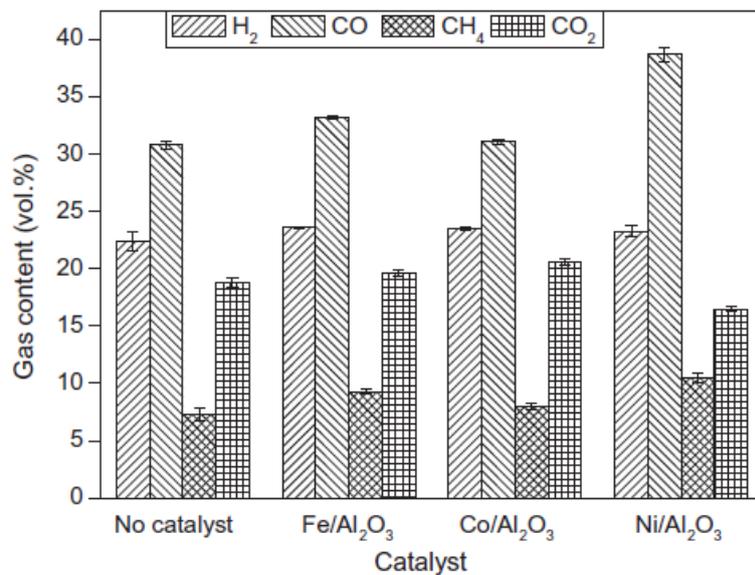


Fig. 3. 5. Comparazione delle composizioni dei prodotti per il processo condotto da Xie, Cabral Borges et al.

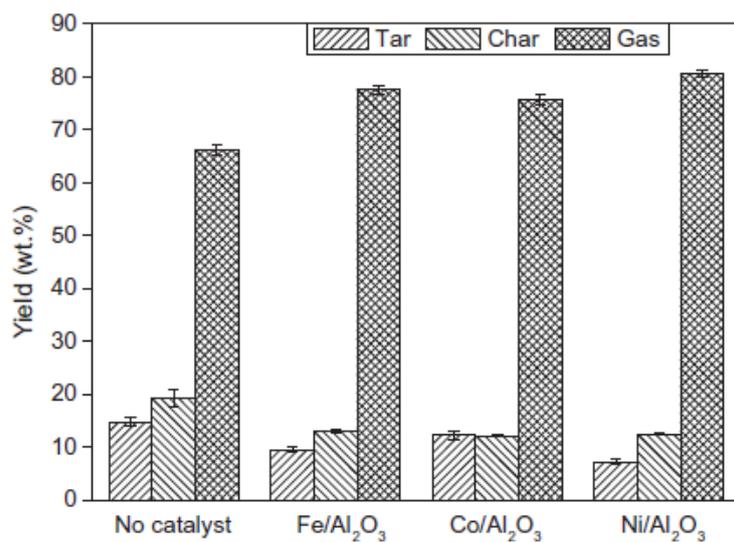
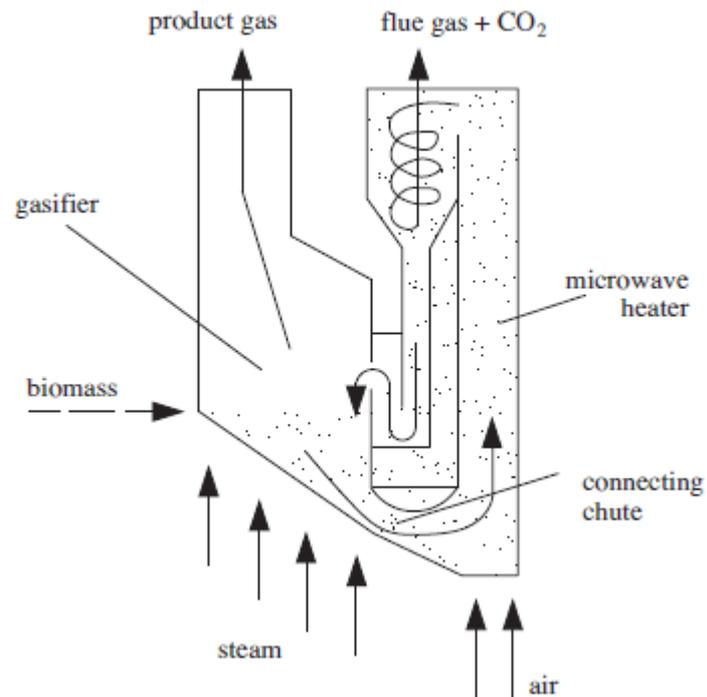


Fig. 3. 6. Comparazione dei sottoprodotti rispetto ai prodotti per il processo condotto da Xie, Cabral Borges et al.

Nell'articolo si riporta inoltre un nuovo tipo di reattore messo a punto per migliorare la resa e la qualità dei syngas prodotti (Fig. 3. 7), che combina il riscaldamento a microonde con il concetto di reattore a duplice letto fluidizzato



**Fig. 3. 7.** Schematizzazione del sistema di reazione utilizzato nel processo di gassificazione

Il reattore è suddiviso in due zone: una zona di riscaldamento in cui la massa viene irraggiata dalle microonde ed una zona di gassificazione nella quale avviene la reazione e la rimozione dei prodotti. Viene realizzato un ricircolo di aria, SiC e catalizzatore che cedono calore ai reagenti nella zona di riscaldamento e li trasportano alla zona di gassificazione in presenza di vapore che aiuta a migliorare la resa in gas.

Questo studio conferma come la tecnologia microonde sia matura ed adattabile con costi contenuti a reazioni ad alta temperatura e si presti ad adattarsi ad un'ampia gamma di configurazioni reattoristiche consentendo non solo di sostituire, ma anche di migliorare gli attuali processi basati sul riscaldamento convenzionale.

### 3.4. Chen, Lin (2013)

Come ulteriore esempio si è voluto riportare il test condotto da Chen e Lin [14], in cui viene studiato il comportamento termico dei processi di reforming autotermico e steam reforming di metanolo fornendo l'energia necessaria tramite radiazione microonde. Lo studio è teso a dimostrare come il metanolo sia un buon carrier di idrogeno nell'ambito delle fuel cells per autotrazione, essendo facilmente stoccabile e trasportabile, nell'ottica della produzione dell'idrogeno al momento dell'utilizzo.

Per la reazione vengono utilizzati catalizzatori a base di ossidi di zinco e rame supportati da allumina. Per quanto riguarda l'apparecchiatura utilizzata, viene impiegato un tubo in quarzo del diametro interno di 22 mm come reattore ed una termocoppia semplice di tipo k per la misura della temperatura all'interno della cavità microonde. La termocoppia fornisce la misura per il controllo termico che viene effettuato tramite modulazione della potenza emessa dal magnetron. La potenza fornita al sistema è misurata tramite un watt-ora-metro. Le dimensioni della cavità nella quale è posto il reattore sono di 50.5 cm di lunghezza, 33.4 cm di larghezza e 27.4 cm di altezza.

Uno schema dell'impianto sui quali sono stati condotti questi test è riportato in Fig. 3. 8.

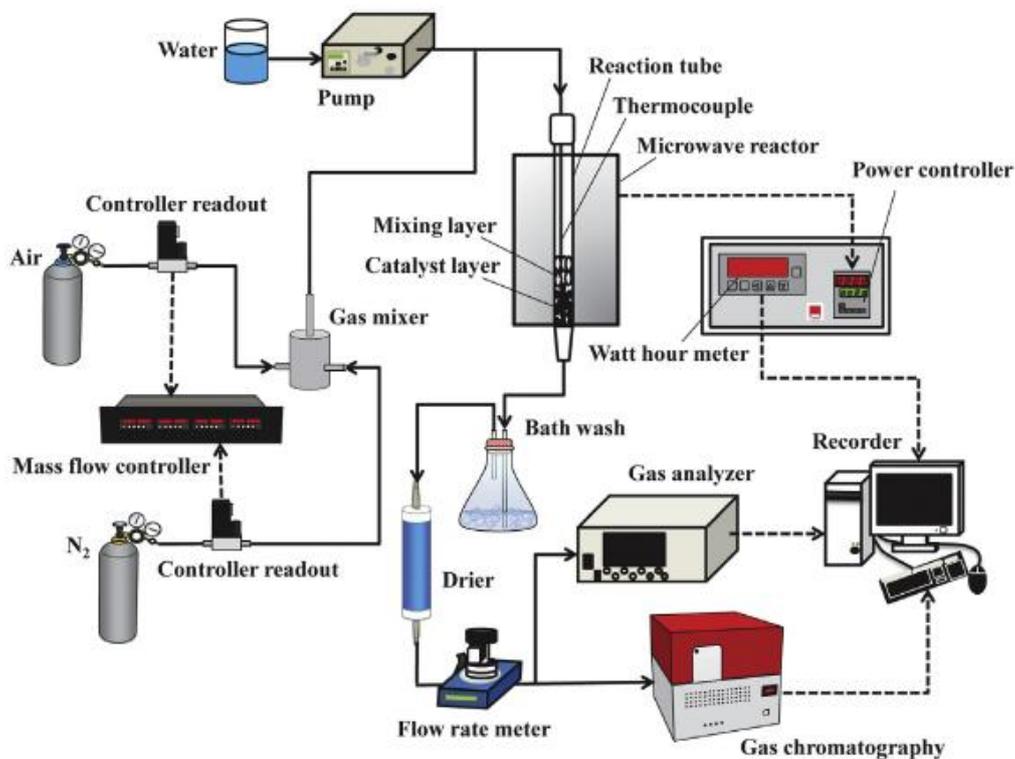


Fig. 3. 8. Schema di impianto utilizzato da Chen Lin nei loro test

Le reazioni di reforming sono state condotte a temperature di 250 °C e 300 °C a diversi rapporti  $O_2/C$  rispettivamente di 0.125, 0.250 e 0.500. I gas prodotti vengono inviati ad un condensatore ed un essiccatore per poi essere analizzati tramite gas cromatografia. I risultati ottenuti in termini di conversioni di metanolo e rese in idrogeno sono esposte in Fig. 3. 9.

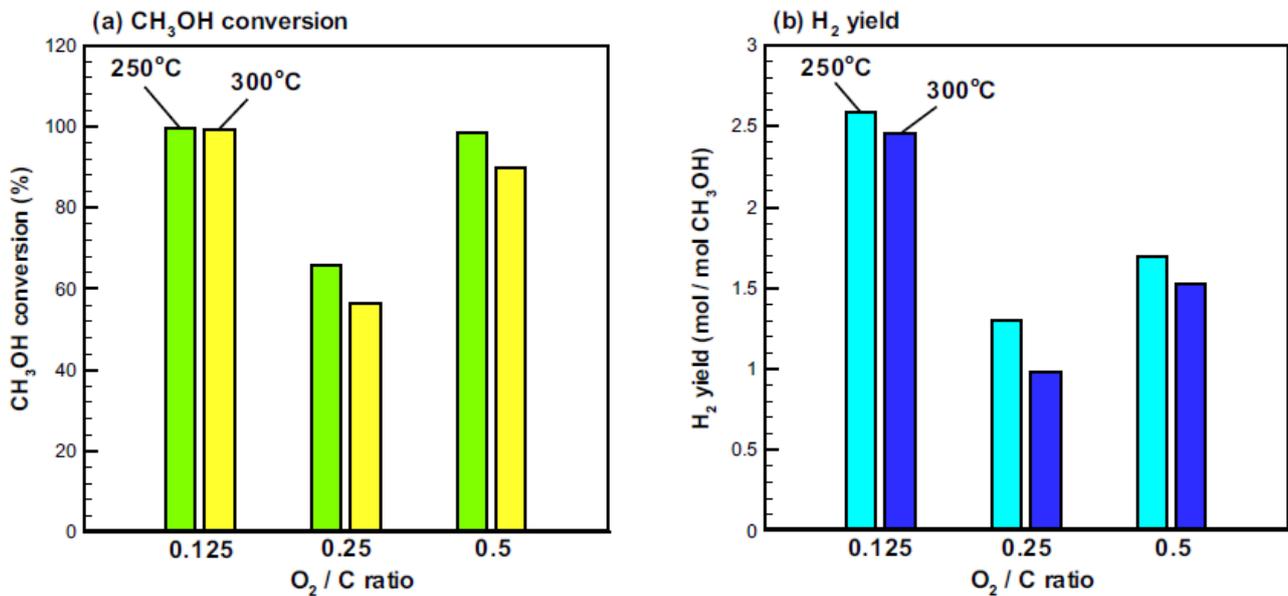


Fig. 3. 9. Conversioni del metanolo (a) e rese di idrogeno (b) per gli esperimenti condotti da Chen e Lin

L'incremento della portata di ossigeno rende la reazione complessivamente sempre più esotermica ed è per questo motivo che la reazione a temperatura più alta risulta meno vantaggiosa.

Di notevole interesse sono anche i grafici di Fig. 3. 10, che riportano la potenza fornita e l'energia trasferita per il sistema di riscaldamento a microonde durante le prove condotte. Si nota come a basse portate di ossigeno sia richiesta maggior potenza al sistema per via del fatto che hanno luogo minori reazioni di ossidazioni esotermiche ed è perciò necessario fornire più calore. Per lo stesso motivo risulta minore l'energia fornita per le reazioni condotte a 300 °C dato che a questa temperatura sono più favorite le reazioni di ossidazione ed è conseguentemente maggiore l'entità del calore fornito dalla loro esotermicità.

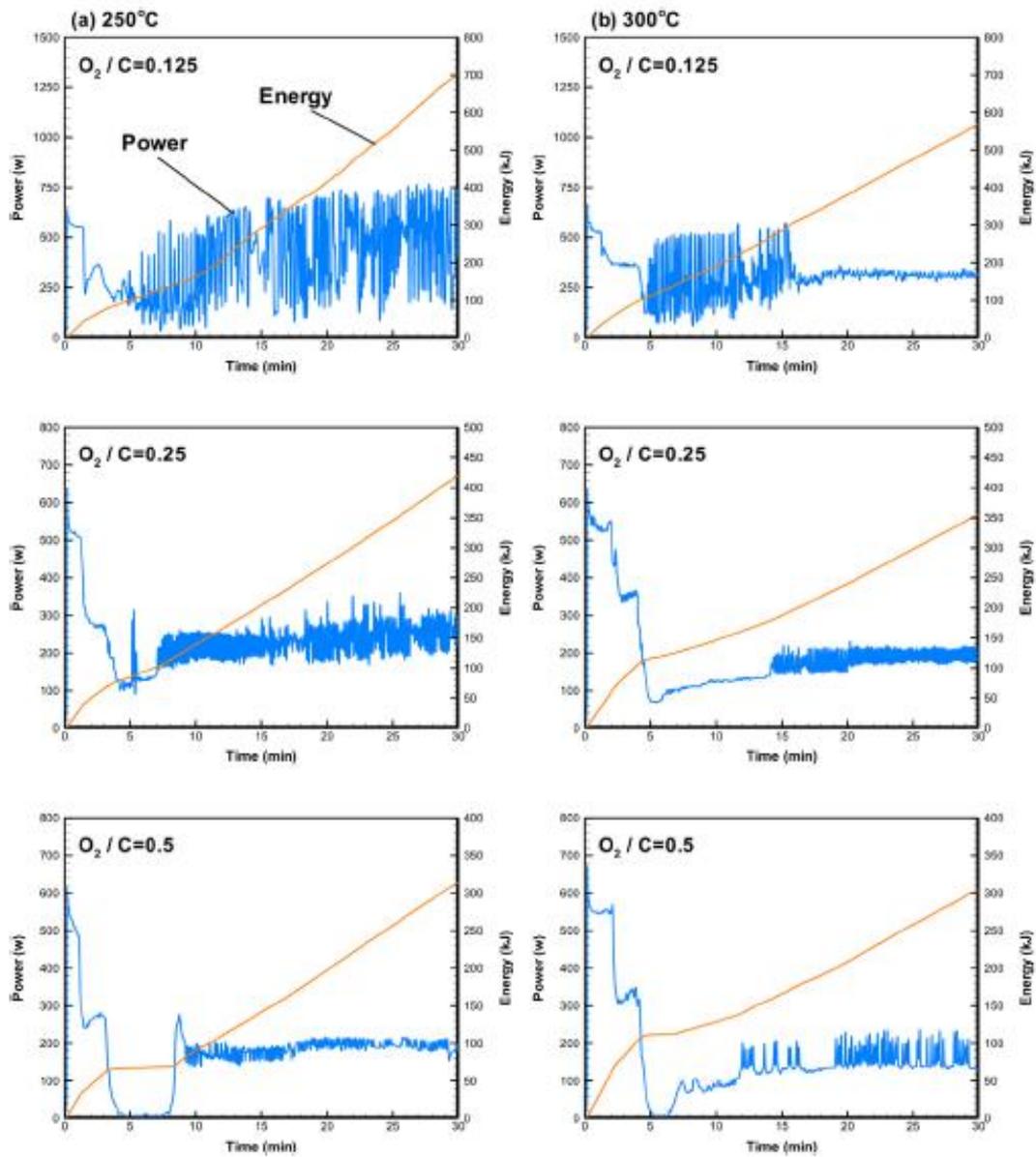


Fig. 3. 10. Distribuzione temporale della potenza ed energia fornita nelle prove condotte da Chen e Lin.

### 3.5. Farag, Fu, Jessop, Chaouki (2014)

Si è voluto inoltre riportare il test condotto da Farag et al. [15] in cui è stata condotta una pirolisi su materiale legnoso per la produzione di oli, fornendo il calore necessario alla pirolisi tramite microonde. L'impianto realizzato per la conduzione di questo processo è schematizzato in Fig. 3. 11

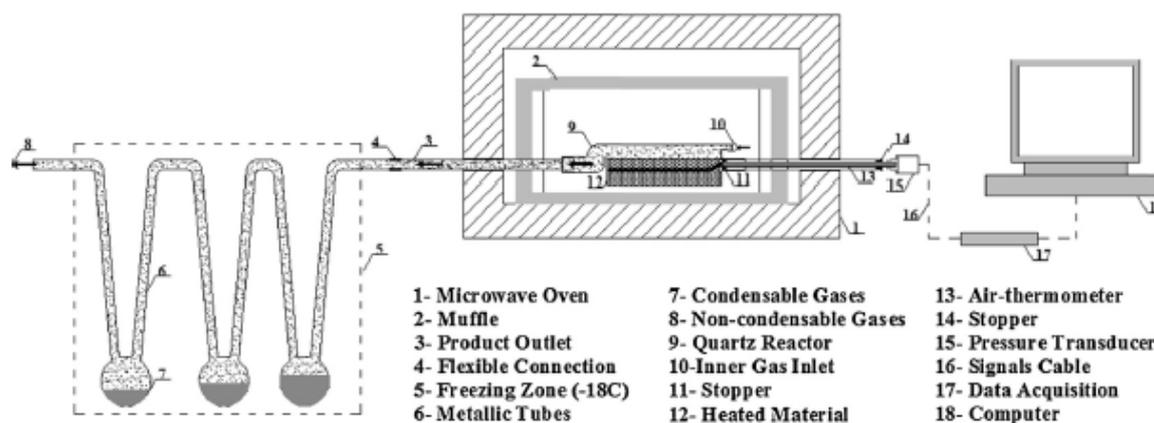


Fig. 3. 11. Schematizzazione dell'impianto usato da Farag et al.

Per la generazione della radiazione microonde viene utilizzato un forno a microonde per uso industriale in grado di fornire una potenza massima pari a 3.2kW. Le dimensioni interne della cavità sono rispettivamente di 51 cm di lunghezza, 25 cm di larghezza e 32 cm di altezza. Come reattore viene utilizzato un tubo in quarzo di lunghezza pari a 25cm e diametro interno di 7 cm, attorno al tubo viene posta una scatola di allumina che protegge le pareti interne dalla cavità dall'irraggiamento senza ostacolare la radiazione microonde.

Il sistema è complessivamente semi-batch, i reagenti vengono caricati all'inizio del processo, nel corso del quale i prodotti della pirolisi vengono condotti all'esterno e liquefatti in un sistema di condensazione per poter essere quantificati ed analizzati.

Particolarmente interessante è il metodo adottato per la misura della temperatura all'interno del reattore per evitare gli inconvenienti che ostacolano l'utilizzo di termocoppie metalliche in applicazioni di questo tipo. Si è deciso di utilizzare un termometro che non presenta nessun materiale metallico e non risente in alcun modo dei campi elettrici nella misurazione. La sua configurazione viene riportata in Fig. 3. 12. e spiegata in modo più dettagliato in [16].

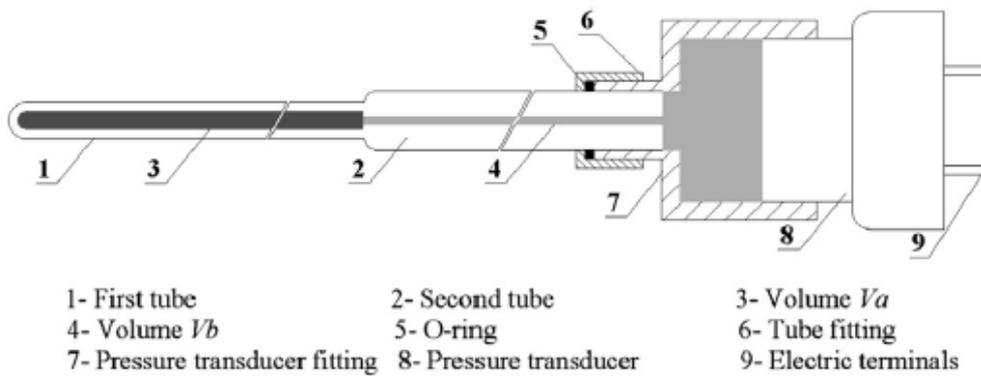


Fig. 3. 12. Termometro ad aria messo a punto da Farag e Chaouki

Questo tipo di termometro è costituito da un capillare in quarzo contenente aria che viene immerso nella massa da monitorare. Sfruttando il rapporto tra la temperatura e la pressione secondo la legge dei gas ideali è possibile risalire alla temperatura del gas da una misura di pressione. Il sistema è collegato all'esterno tramite un trasduttore di pressione ed in seguito ad un'apposita taratura ha permesso agli autori di avere una misura di temperatura apparentemente senza inconvenienti ed a basso costo di realizzazione.

Nei test viene inserita nel reattore la lignina da pirolizzare più una certa percentuale di polvere di carbone, che miscelata alla lignina ha il ruolo di assorbitore di microonde. Le prove sono condotte fornendo una potenza costante di 2.7 kW e, come si vede in Fig. 3. 13 si raggiungono temperature piuttosto alte, che sono maggiori quando la percentuale di materiale assorbitore di microonde in miscela è maggiore.

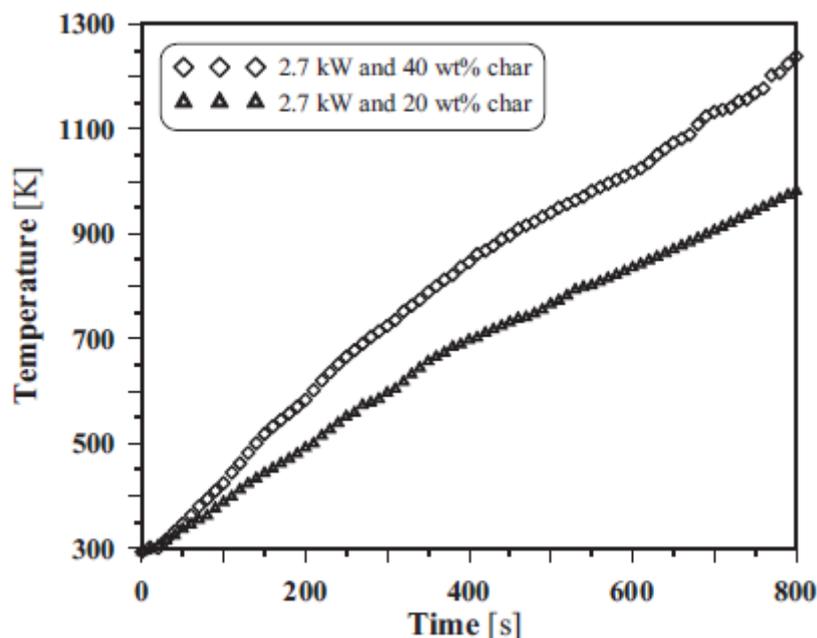


Fig. 3. 13. Andamento delle temperature nel corso del riscaldamento a diverse composizioni di carbone nell'alimentazione per i test condotti da Farag et al.



Tra i risultati, di notevole importanza vi sono i grafici di Fig. 3. 15 e Fig. 3. 16 in cui si puo' vedere come le rese per il processo condotto con microonde siano simili al processo convenzionale ma con il metodo a microonde si genera molto meno carbone, consentendo quindi un maggior tempo di vita per il letto catalitico. L'andamento dell'analisi TGA mostra come nel processo con riscaldamento a microonde non vi sia una caduta nell'andamento della curva. Questo è dovuto alla minor formazione di carbone che viene spiegata dagli autori tramite l'assenza di gradienti di temperatura radiali che, in questo caso, evitano la presenza di zone a bassa temperatura in cui è più favorita la formazione di coke.

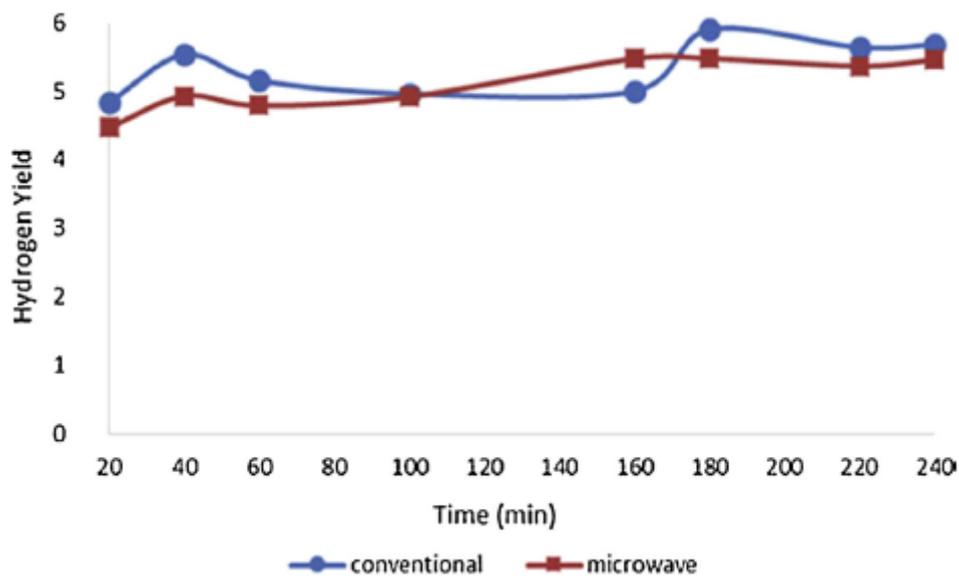


Fig. 3. 15. Rese in idrogeno per il processo condotto da Gunzu e Dogu per il metodo convenzionale e a microonde

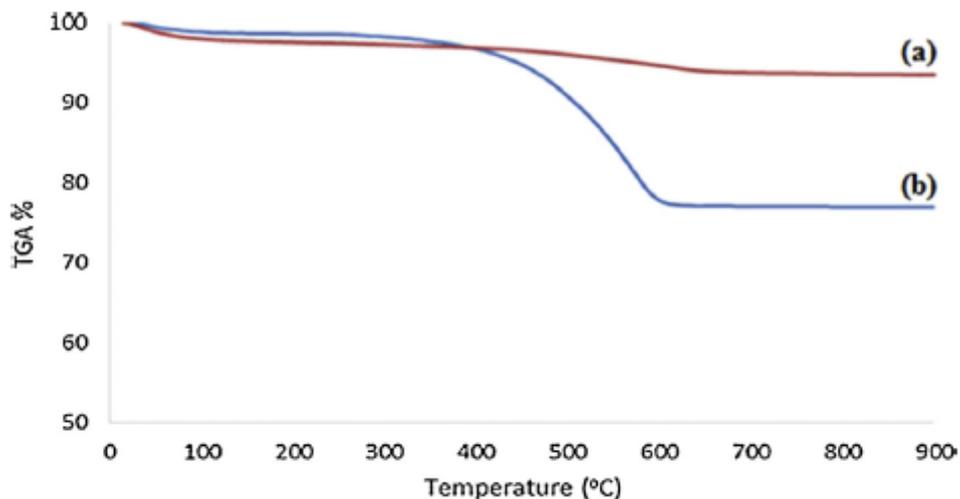


Fig. 3. 16. Analisi TGA per il processo condotto in modo convenzionale e con microonde

### **3.7. Considerazioni finali**

La ricerca in letteratura di studi simili a quello che vogliamo condurre ha evidenziato pubblicazioni molto recenti ed ha offerto molti spunti riguardo la configurazione che andremo ad adottare. Tra le scelte effettuate negli studi visti vi sono alcune costanti come l'uso del quarzo come materiale per il reattore che è presente in tutti gli studi analizzati. Altra cosa importante ai fini della buona riuscita del processo è la scelta di un materiale con buone caratteristiche di assorbitore di microonde nei casi, come il nostro, in cui né i reagenti né il catalizzatore esibiscano la capacità di disperdere la radiazione microonde sotto forma di calore. Il materiale più promettente per svolgere questa funzione risulta essere il carburo di silicio (SiC) che manifesta buoni parametri dielettrici combinati a buone proprietà termiche ed inerzia chimica.

Una delle principali problematiche sarà la misura della temperatura, che incontra particolari tipologie di problemi soprattutto per quanto riguarda l'apparente impossibilità nell'uso di termocoppie metalliche all'interno delle cavità microonde, tema che verrà discusso e approfondito più avanti.

# Capitolo 4

## La configurazione sperimentale

### 4.1. La nostra configurazione

Alla luce di quanto riscontrato nella letteratura esistente, su processi simili, si è deciso la configurazione per condurre dei test di riscaldamento preliminari. Come fonte di radiazione microonde, si è deciso di adottare un forno a microonde commerciale di fascia bassa; questo ai fini di sottolineare come una tecnologia affermata, poco costosa ed alla portata di tutti si presti ad applicazioni di questo tipo con interessanti risultati.

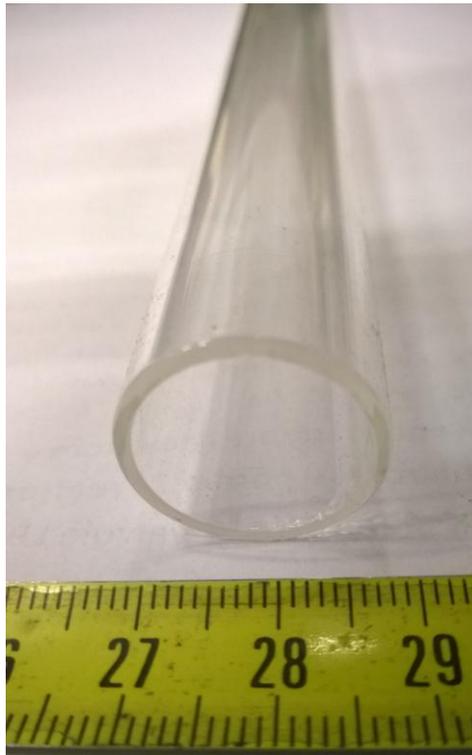
Il nostro obiettivo è quello di condurre reazioni in fase gas, i quali, come già evidenziato nel capitolo 1, non si riscaldano in seguito ad irraggiamento con microonde. Tale considerazione porta alla necessità di ricercare un riempimento di un materiale sensibile al riscaldamento via microonde, inerte nei confronti della reazione e con buone proprietà termiche da utilizzare come mezzo per il trasferimento di calore ai gas reagenti e da miscelare al catalizzatore supportato su allumina, la quale non presenta buone capacità di riscaldamento con microonde.

Altra componente importante è il materiale di cui è costituito il reattore, che dev'essere trasparente alle microonde e mantenere buone proprietà meccaniche alle alte temperature che caratterizzano la nostra reazione.

I principali componenti per la realizzazione dei test di riscaldamento sono quindi il reattore, il riempimento poroso e la sorgente di radiazione microonde.

## 4.2. Il reattore

Come reattore si è deciso di adottare un tubo in quarzo del diametro esterno di 20 mm e diametro interno di 16 mm. Il quarzo ( $\text{SiO}_2$ ), viene sempre adottato anche nei test visti in letteratura per via della sua trasparenza alle microonde e della sua ottima resistenza ad alte temperature ad alti gradienti di temperatura, potendo sopportare temperature fino ai 1200 °C. Un esempio di tubo in quarzo come quello impiegato nelle prove è riportato Fig. 4. 1.

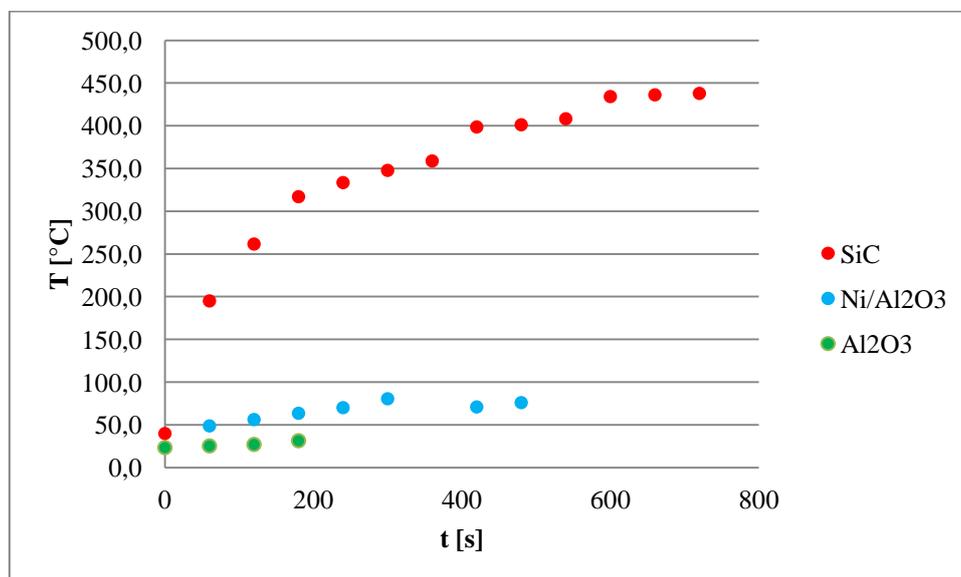


**Fig. 4. 1.** *Tubo in quarzo utilizzato nelle prove*

## 4.3. Il riempimento poroso

Per via dell'impossibilità di riscaldare i reagenti gassosi tramite microonde è stato necessario introdurre nel reattore un materiale con buona capacità di riscaldamento, buona conducibilità termica, inerzia chimica e stabilità ad alte temperature. Si è utilizzato il carburo di silicio ( $\text{SiC}$ ), il quale, come mostrato in Fig. 4. 3, si presenta sotto forma di sabbia fine che viene introdotta nel reattore nella quantità necessaria. Il carburo di silicio verrà inoltre miscelato al catalizzatore nelle fasi di conduzione dello steam reforming perché l'allumina, su cui è supportato il catalizzatore a base di ossido di nichel, non ha buone capacità di assorbimento di microonde.

Il grafico di Fig. 4. 2 mostra la grande differenza nel riscaldamento per analoghi volumi di carburo di silicio, allumina e catalizzatore supportato da allumina per riscaldamenti condotti in un becker da 125 mL in un forno a microonde commerciale a potenza media (circa 380W nel nostro caso).



**Fig. 4. 2.** Confronto sulla sensibilità al riscaldamento a microonde per carburo di silicio, allumina e catalizzatore su allumina.

Il grafico è stato proposto con l'intento di mostrare la grande differenza tra la capacità di riscaldamento in seguito ad irraggiamento con microonde del carburo di silicio in confronto al catalizzatore per giustificare la necessità del miscelamento dei due composti nel nostro processo. In questo test di riscaldamento non si voleva analizzare la linearità o meno dei fenomeni di riscaldamento. Il riscaldamento è stato condotto in modo discontinuo estraendo il becker (non coibentato) dal forno per attuare le misurazioni. Gli andamenti non lineari delle curve sono dettati dalle dispersioni termiche sia in fase di riscaldamento che nelle fasi di estrazione dei campioni per procedere alla misurazione della temperatura con termocoppia di tipo k.

Il carburo di silicio si presenta principalmente sotto due diverse forme cristalline:  $\alpha$ -SiC con struttura cristallina esagonale e  $\beta$ -SiC con struttura cristallina cubica. Presenta buone proprietà meccaniche ed alto punto di fusione (circa 2600°C), è un buon conduttore termico ed elettrico ed è chimicamente inerte.



**Fig. 4. 3.** *Carburo di silicio (SiC), utilizzato come mezzo per lo scambio termico*

Il carburo di silicio svolgerà nel reattore un ruolo importante in tre diverse fasi: un primo strato di carburo di silicio verrà caricato prima del letto catalitico, allo scopo di preriscaldare i gas dopo l'ingresso nel tubo in quarzo ed impedire al vapore d'acqua di condensare prima dell'arrivo al catalizzatore, un secondo ruolo svolto dal carburo di silicio riguarda la sua miscelazione con lo strato di catalizzatore posto al centro del reattore allo scopo di portare il catalizzatore alla temperatura necessaria e compensare il calore assorbito dall'endotermicità della reazione. Infine un terzo strato di carburo di silicio sarà posto dopo il letto catalitico, principalmente allo scopo di evitare condensazioni del vapore non reagito dentro il reattore ed evitare possibili ricadute di acqua sul catalizzatore che invaliderebbero l'attendibilità dei test.

#### **4.4. La sorgente di radiazione microonde**

Come mezzo per generare le microonde e confinarne il campo elettromagnetico è stato deciso di utilizzare per i test preliminari un semplice forno a microonde commerciale di fascia bassa, al fine di dimostrare come, anche con un'apparecchiatura semplice e poco costosa, sia possibile ottenere risultati buoni e per ribadire le grandi potenzialità della tecnologia microonde per l'applicazione industriale anche ad alte temperature incoraggiandone ulteriori sviluppi.



**Fig. 4. 4.** *Il forno a microonde utilizzato*

Il forno a microonde acquistato, mostrato in Fig. 4. 4, dispone di un magnetron di potenza pari a 700W ed ha la possibilità di agire sull'intensità del riscaldamento attraverso un sistema di regolazione di tipo on-off, consentendo più modalità di funzionamento i cui corrispondenti livelli di potenza sono elencati nella tabella 4-1.

**4-1** *modalità di funzionamento del forno a microonde commerciale utilizzato.*

<b>potenza nominale = 700 W</b>	
<b>modalità di utilizzo</b>	<b>livello di potenza</b>
low	17%
medium-low	33%
medium	55%
medium-high	77%
high	100%

Con questo forno a microonde si è proceduto a realizzare tutti i test di riscaldamento a microonde che vengono trattati in questa tesi; dai primi test preliminari con il forno senza modifiche fino ai test finali, resi possibili in seguito all'apportamento di adeguate modifiche al forno a microonde per permettere di sfruttare al meglio le capacità dello strumento ed adattarlo al nostro processo.

#### **4.4.1. Modifiche apportate al forno commerciale**

In una prima fase sperimentale introduttiva sono state condotte prove di riscaldamento con il forno commerciale tal quale, in cui si è voluto ricercare delle conferme pratiche riguardo le buone capacità da assorbitore di microonde del carburo di silicio e la scarsa sensibilità alle microonde del catalizzatore supportato su allumina.

In una fase successiva si è voluto effettuare delle prove di riscaldamento più indicative e definire la messa a punto della configurazione più adeguata per poter condurre la reazione di steam reforming. In queste prove ci si poneva l'obiettivo del raggiungimento di temperature il più possibile prossime a quelle necessarie per la reazione, valutando le prestazioni del forno anche riguardo l'esigenza di prolungare i tempi di riscaldamento. Naturalmente un forno a microonde per uso domestico presenta dei limiti, essendo progettato per la cottura di cibi con le relative tempistiche e temperature. E' stato quindi necessario apportare alcune modifiche per avviare la fase sperimentale vera e propria. E' necessario garantire il raggiungimento di alte temperature, lunghi cicli di funzionamento ed alloggiare il reattore all'interno della cavità del forno a microonde, il quale deve comunicare con l'esterno per poter operare in continuo.

Sono stati innanzitutto praticati due fori sul fondo e sulla parte superiore della cavità del forno a microonde del diametro di poco più di 2cm per consentire il passaggio del tubo in quarzo. Con fori di questo calibro la possibilità di fuoriuscita di radiazione microonde diventa un rischio di cui tenere conto; tuttavia la teoria ci consente di stabilire a priori che la frequenza di taglio per fori di questo tipo è superiore a quella della nostra radiazione e le microonde che partono da questi fori vengono perciò smorzate ed annullate a breve distanza dalla lamiera che confina il campo elettromagnetico all'interno della cavità.

Lo stesso ragionamento ci ha portato però a diffidare dell'efficacia dell'isolamento elettromagnetico del forno a microonde commerciale, soprattutto in prossimità di fessure come le giunzioni tra le lamiere, la fessura attorno lo sportello e le fessure attorno alle manopole. Tali fessure, che sono sufficientemente sicure nei classici utilizzi domestici in cui vengono introdotte nella cavità notevoli quantità di materiale con buona capacità assorbente di microonde, diventano causa di probabili fuoriuscite se una quantità relativamente piccola di materiale assorbente viene posta, come nel nostro caso, lungo l'asse centrale della cavità.

Per verificare possibili dispersioni di microonde all'esterno della cavità è stato quindi deciso di acquistare uno strumento sensibile alla radiazione nel campo delle microonde ai fini di monitorare ed eliminare eventuali fuoriuscite (Fig. 4. 5).



**Fig. 4. 5.** *Il sensore acquistato per la misura di fuoriuscite di microonde*

Tale tipo di sensore permette di misurare un valore di intensità di campo elettrico fino a 9.99 mW/cm<sup>2</sup> segnalando con un suono d'allarme il superamento della soglia di sicurezza fissata dalla normativa europea pari a 5 mW/cm<sup>2</sup>.

E' stata quindi effettuata un'analisi del forno a microonde in funzione con il sensore di microonde e si è potuto così evidenziare le zone più critiche su cui agire per incrementare l'isolamento elettromagnetico. Come già spiegato nella trattazione teorica del fenomeno delle microonde, un semplice strato di un qualunque materiale con buona conducibilità elettrica (un metallo) è sufficiente per una completa riflessione della radiazione in questione. Nell'ottica di adottare la soluzione più semplice ed economica per la risoluzione dei nostri problemi si è deciso di utilizzare fogli di alluminio e nastro adesivo di alluminio per ricoprire le parti del forno e le fessure che presentavano particolari criticità, realizzando infine una completa schermatura. Si è dovuto in particolare rivestire la fessure in prossimità delle giunture delle lamiere, la fessura attorno lo sportello e attorno le manopole, le manopole stesse, la maniglia ed il tratto iniziale di tubo in quarzo in prossimità dei fori praticati per l'entrata e l'uscita dello stesso.

Al termine dell'operazione di isolamento il forno a microonde si presenta come in Fig. 4. 6. L'isolamento elettromagnetico e la conseguente quasi nulla fuoriuscita di radiazione microonde all'esterno hanno permesso una maggior sicurezza nei confronti del personale del laboratorio e di

chi lavora al progetto, oltre ad una maggior rendimento in termini di potenza ceduta all'interno della cavità del forno a microonde.



**Fig. 4. 6.** *Forno a microonde provvisto di copertura in alluminio per l'isolamento elettromagnetico.*

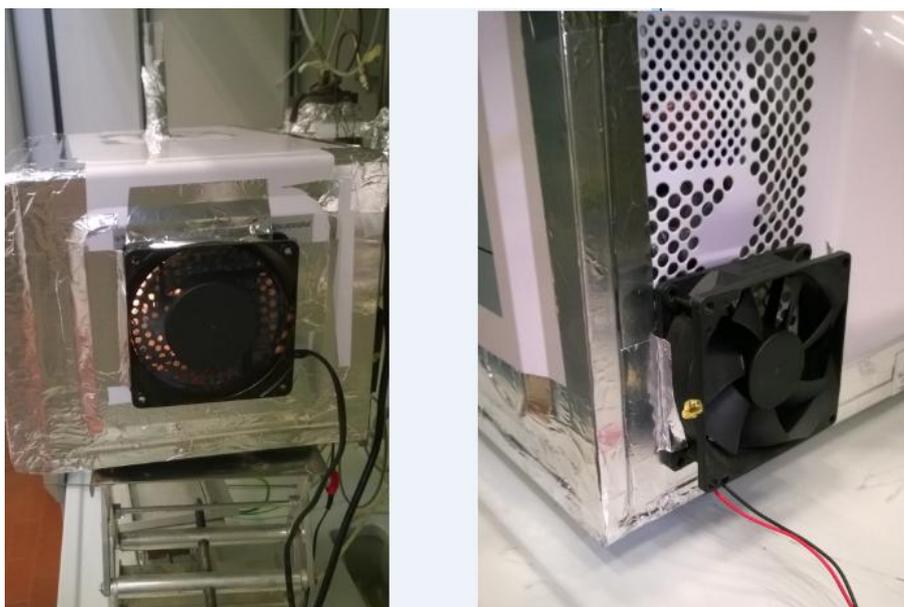
In seguito l'isolamento elettromagnetico è stato ulteriormente incrementato semplificando la struttura del forno a microonde attraverso l'asportazione di parte della scocca esterna, concentrando l'isolamento solo attorno alla zona in cui è alloggiata la componente elettronica ed attorno alla fessura dello sportello. Il forno isolato in questo modo è mostrato in Fig. 4. 7.



**Fig. 4. 7.** *Forno dopo ulteriore operazione di semplificazione della struttura per l'isolamento elettromagnetico*

Altra importante modifica che ci ha permesso di condurre test per tempi prolungati è stata il potenziamento del sistema di raffreddamento della parte elettronica. La componente elettronica presente nel forno a microonde ed in particolare il magnetron, disperdono una notevole quantità di calore durante il funzionamento per via dell'effetto joule; il magnetron stesso, come mostrato nel capitolo 1, viene costruito correlato da una serie di alette per l'incremento dell'area di scambio termico in vista della necessità di mantenere accettabile la temperatura durante il funzionamento ed evitare pericolosi surriscaldamenti. Proprio per questo motivo il forno a microonde possiede già un piccolo ventilatore all'interno del vano in cui è disposta la componente elettronica; il ventilatore è correlato da una serie di fori sulla scocca esterna in prossimità della zona di aspirazione dell'aria dall'ambiente esterno e da una serie di fessure nella parte sottostante e laterale della cavità, sulla scocca esterna, per fuoriuscita dell'aria calda.

Questa ventola è dimensionata per supportare cicli di riscaldamento tipici dei classici utilizzi domestici, ma risulta insufficiente nel nostro caso, in cui i lunghi cicli di riscaldamento ed i ritorni di potenza, dovuti al fatto che solo una frazione della potenza inviata in cavità viene dispersa dal materiale da riscaldare, causano un surriscaldamento molto più consistente. Si è dovuto quindi incrementare il raffreddamento applicando due nuovi ventilatori: uno sulla parte posteriore che sfrutta i fori già presenti per il sistema di ventilazione standard e uno laterale in prossimità del magnetron, per il quale sono stati appositamente praticati una serie di fori del diametro di 4mm in un'area proporzionata alla grandezza del ventilatore; fori di questa dimensione consentono di fare entrare aria in convezione forzata dall'ambiente esterno senza pericoli di fuoriuscita di microonde.



**Fig. 4. 8.** I ventilatori per il raffreddamento dell'elettronica montati lateralmente (sinistra) e posteriormente (destra).

Grazie a questa modifica è stato possibile condurre cicli di riscaldamento per tempi prolungati senza notare consistenti surriscaldamenti del forno, salvaguardando la componente elettronica da possibili danneggiamenti.

La notevole quantità di aria in convezione forzata presente dopo queste ultime modifiche ha reso sempre più consistenti i fenomeni di dispersioni termiche nel carico da riscaldare rendendo, dopo il montaggio del secondo e del terzo ventilatore, quasi impossibile il raggiungimento di temperature accettabili. L'aria infatti lambisce l'esterno della cavità ed entra dai fori di passaggio del tubo e dai forellini di cui la cavità è provvista per il passaggio della luce di una lampadina che ne illumina l'interno. Ha avuto quindi un ruolo essenziale un'ulteriore piccola modifica alla configurazione dell'apparecchiatura: l'introduzione di un sistema di isolamento termico attorno le pareti del tubo in quarzo, all'interno della cavità del microonde. A questo scopo è stata usata lana di quarzo, un ottimo isolante termico che, essendo composto da fibre di quarzo, presenta anch'essa buona trasparenza alle microonde. Con la lana di quarzo sono state rivestite le pareti interne della cavità e la superficie esterna del reattore in quarzo. Tale accorgimento ha permesso di minimizzare gli scambi termici con l'aria a temperatura ambiente presente nella cavità e di portare e mantenere ad elevate temperature, in modo più rapido e semplice, la massa di carburo di silicio caricata nel tubo in quarzo.

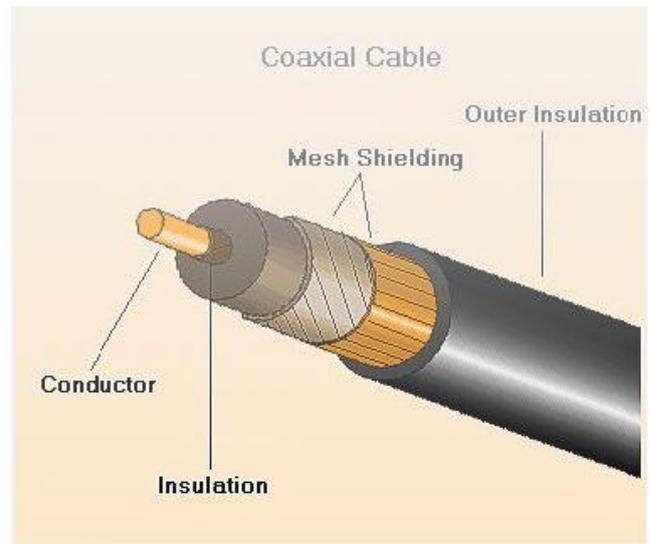
#### **4.5. La misura della temperatura nella cavità microonde**

La misura della temperatura, in modo continuo e locale, di un carico posto all'interno di una cavità microonde presenta particolari problematiche, soprattutto alle alte temperature.

L'uso di termocoppie metalliche, che rappresenta il metodo più diffuso e semplice per ricavare una temperatura in modo puntuale, è da considerarsi impossibile secondo la nostra esperienza. Sono stati infatti condotti alcuni test con termocoppia metallica e forno in funzione per breve tempo e sono stati evidenziati alcuni preoccupanti effetti legati all'impiego di tale strumento.

In primo luogo la termocoppia metallica sottoposta ai forti campi elettrici in gioco, se è posta vicino alla parete della cavità o ad altri materiali con conducibilità elettrica particolarmente elevata, genera degli archi elettrici causando danni sia alla cavità che alla termocoppia stessa. La presenza di forti campi elettrici in prossimità del giunto della termocoppia disturba inoltre la misura rendendo di fatto impossibile ricavarne un valore veritiero; tale disturbo potrebbe generare danni non solo alla termocoppia, ma anche all'apparecchiatura a monte per l'acquisizione dei dati. Una ulteriore preoccupante considerazione legata all'introduzione della termocoppia metallica nel tubo in quarzo

(come mostrato in Fig. 4. 9) riguarda la forte emissione di microonde dall'estremità del tubo in quarzo che si è riscontrata in applicazioni di questo tipo. La conclusione a cui siamo giunti è che il sistema tubo in quarzo, bordi del foro della cavità, copertura in alluminio e termocoppia metallica interna formino una struttura paragonabile a quella di un cavo coassiale, tipicamente formato da un pin metallico interno, uno strato isolante e un guscio metallico esterno. In questo caso non varrebbero più le considerazioni fatte riguardo la frequenza di taglio e viene eliminato qualsiasi effetto di schermatura con conseguente emissione dell'intera potenza presente nella cavità. Û



**Fig. 4. 9.** *Disposizione della termocoppia metallica e confronto con la configurazione di cavo coassiale.*

Queste esperienze ci hanno portato ad escludere categoricamente l'utilizzo di termocoppie metalliche in modo continuo, con microonde in funzione; sia per la sicurezza degli operatori che per l'effettiva incapacità di fornire una misura attendibile. L'uso di termocoppie metalliche di tipo k è stato però utilizzato in test di riscaldamento in modo discontinuo, inserendo la termocoppia immediatamente al termine del ciclo di riscaldamento. In questo modo sono stati eseguiti molti dei cicli di riscaldamento preliminari nell'attesa di trovare una soluzione che ci permettesse di avere una misura in continuo della temperatura, fondamentale per la conduzione della reazione di steam reforming che richiede chiaramente un controllo di temperatura che sia affidabile, preciso e rapido.

#### 4.5.1. Il termometro ad aria

Sono state analizzate varie alternative alla termocoppia metallica, come le termocoppie in fibra ottica che purtroppo non resistono ad alte temperature ed i pirometri ad infrarossi che comportano un costo consistente e particolari accorgimenti nell'utilizzo per avere una risposta affidabile. La strada legata all'utilizzo di pirometri è stata valutata a lungo con l'intento di posizionare il pirometro perpendicolarmente al reattore in modo che il fascio di misura fosse proiettato sulla parete in quarzo in corrispondenza dell'altezza in cui sarebbe stato posizionato il futuro letto catalitico. Il fatto di dover oltrepassare una parete in quarzo avrebbe reso necessario operare sull'emissività dello strumento, in funzione del campo di temperatura di interesse, per non intaccare l'esito delle misure.

La strada che è stata ritenuta più semplice e poco costosa è stata quella di realizzare un termometro ad aria. Questo tipo di termometro permette di correlare la pressione dell'aria presente nella zona di misura del termometro con la temperatura del carico da misurare, attraverso la legge dei gas ideali. La misura è ottenuta tramite un trasduttore di pressione collegato all'estremità del termometro.

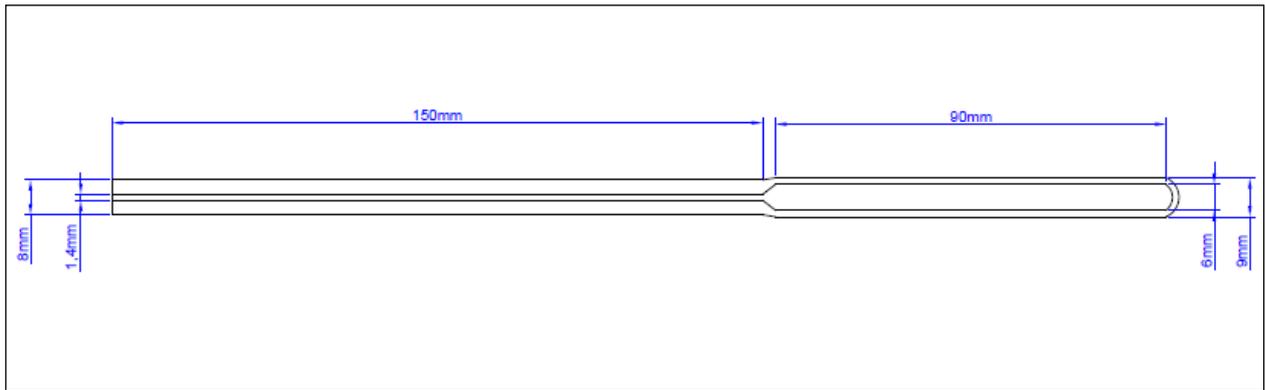
Condizione fondamentale per avere una buona sensibilità è che il volume d'aria del termometro immerso nella zona di misura sia molto più grande del volume d'aria che occupa il resto del termometro ed il collegamento tra l'estremità del termometro ed il trasduttore di pressione.

A questo scopo è stato fatto realizzare un prototipo in vetro pirex esposto in Fig. 4. 10 e le cui principali caratteristiche sono esposte in Fig. 4. 11 e in tabella

4-2. Per la realizzazione è stato fatto saldare un tubo capillare comunicante con un bulbo di volume interno circa 11 volte maggiore.



**Fig. 4. 10.** *Il prototipo di termometro realizzato in vetro boro silicato.*



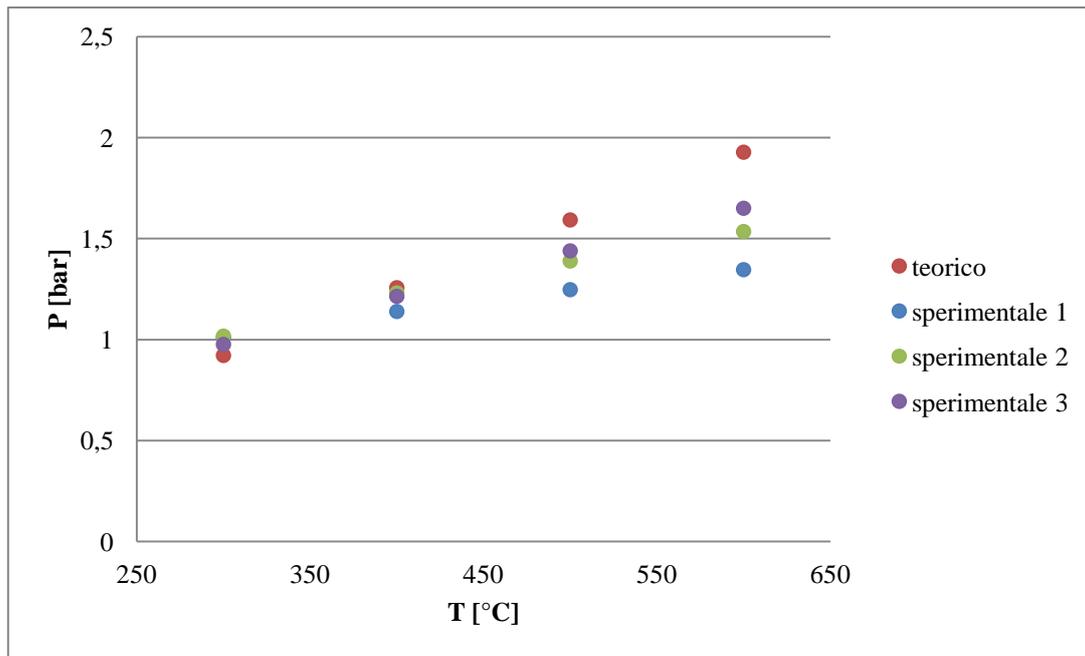
**Fig. 4. 11.** *Disegno tecnico del prototipo di termometro ad aria in vetro boro silicato.*

**4-2** *Dati relativi alle misure esterne ed interne dei tubi impiegati nel termometro.*

Capillare				Bulbo			
Di [mm]	De [mm]	L [mm]	V interno [mm <sup>3</sup> ]	Di [mm]	De [mm]	L [mm]	V interno [mm <sup>3</sup> ]
1,40	8,00	150	231	6,00	9,00	90	2543

Un punto fondamentale per l'ottenimento di una misura di pressione che sia il più possibile sensibile e prossima a quella teorica ottenibile tramite la legge dei gas ideali sta nella minimizzazione del volume d'aria che non occupa il bulbo del termometro, cioè il volume interno al tubo capillare e quello che occupa la zona di raccordo tra il trasduttore di pressione e la base del capillare. Inizialmente, per il collegamento tra l'estremità del tubo capillare ed il trasduttore di pressione, era stato impiegato un raccordo in acciaio, questo causava una grande aumento del volume d'aria freddo e non era possibile misurare apprezzabili variazioni di pressioni in seguito a riscaldamento del bulbo.

Per minimizzare il volume freddo si è deciso di collegare direttamente il trasduttore all'estremità del capillare con un tubetto in gomma flessibile, che garantisce comunque una buona tenuta e permette di minimizzare fino al massimo possibile il volume d'aria tra il trasduttore di pressione e l'inizio del tubo capillare. Nei test di riscaldamento condotti in stufa termostata si è potuto rilevare l'importanza della riduzione del volume freddo sull'esito della misura di pressione. Nel grafico sottostante è possibile vedere l'esito di tre cicli di riscaldamento successivi nei quali per ogni ciclo si è accorciato sempre più il tubetto di gomma di raccordo (inizialmente di una lunghezza di circa 5 cm) fino alla lunghezza minima.



**Fig. 4. 12.** Andamento delle pressioni con la temperatura: caso teorico secondo la legge dei gas ideali (rosso) e casi sperimentali.

Le prove a cui fa riferimento il grafico sono state condotte nella stufa a temperature note e si può vedere come più corto è il tubo di raccordo tra il trasduttore di pressione ed il tubo capillare e più i valori misurati si avvicinano a quelli ideali; la condizione di scostamento dall'idealità è tanto maggiore quanto più alta è la temperatura. Per maggior chiarezza viene esposta nell'immagine sottostante (Fig. 4. 13) i due casi limite che corrispondono al tratto iniziale di raccordo tra trasduttore di pressione e capillare (sperimentale 1) ed al tratto accorciato il più possibile (sperimentale 3).



**Fig. 4. 13.** Configurazione del raccordo tra trasduttore di pressione e termometro ad aria nei casi limite analizzati

I test condotti in stufa hanno inoltre lo scopo di ricavare una retta di taratura sulla quale basare i successivi test di riscaldamento nel reattore a microonde. Questi test, che vengono esposti nei capitoli successivi, ci hanno permesso poi di massimizzare ulteriormente le prestazioni dell'apparecchiatura messa a punto.

Nei test di riscaldamento in forno a microonde il bulbo del termometro ad aria viene completamente immerso nel carburo di silicio. Per non comprimere troppo il carburo di silicio la procedura di inserimento del termometro ad aria è consistita nel porre inizialmente una piccola quantità di carburo di silicio nel tubo in quarzo sostenuto da un batuffolo di lana di quarzo, quindi nell'appoggiare il limite del bulbo del termometro ad aria su questo primo riempimento ed in seguito completare il riempimento di carburo di silicio avendo cura di lasciare esattamente al centro del reattore in quarzo il termometro ad aria. Al termine dell'operazione l'apparecchiatura si presentava come in Fig. 4. 14.



**Fig. 4. 14.** Configurazione del termometro ad aria inserito nel tubo in quarzo con carburo di silicio. In fase di riempimento (sinistra) e a riempimento completato (destra)

Dopo aver confermato le buone risposte di questo metodo è stato deciso di minimizzare il più possibile le dimensioni del termometro ad aria, sia del volume d'aria che non occupa la parte del bulbo che del bulbo, ai fini di ridurre al minimo lo spazio occupato dal termometro all'interno del reattore mantenendo comunque una risposta sensibile e rapida.

Le caratteristiche geometriche del termometro realizzato in vetro pirex sono esposte nella tabella 4-3 e nella Fig. 4. 15.

4-3 Dati relativi alle misure esterne ed interne dei tubi impiegati nel termometro.

Capillare				Bulbo			
Di [mm]	De [mm]	L [mm]	V interno [mm <sup>3</sup> ]	Di [mm]	De [mm]	L [mm]	V interno [mm <sup>3</sup> ]
0,5	5,00	150	29,44	5,00	8,00	50	981,25

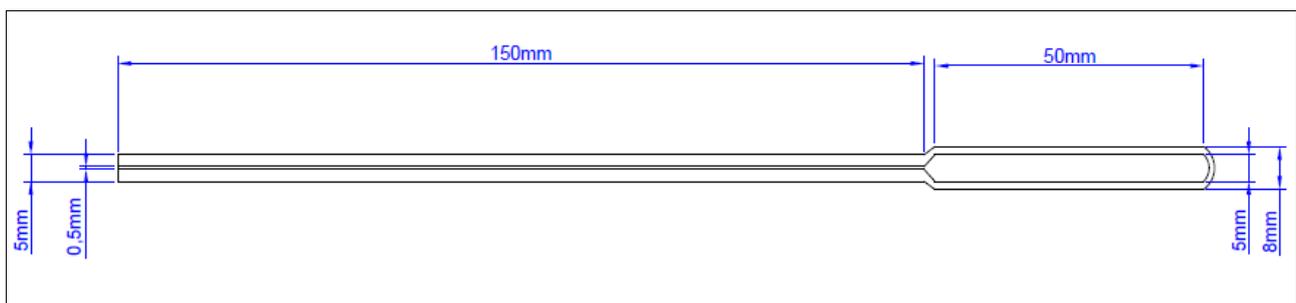
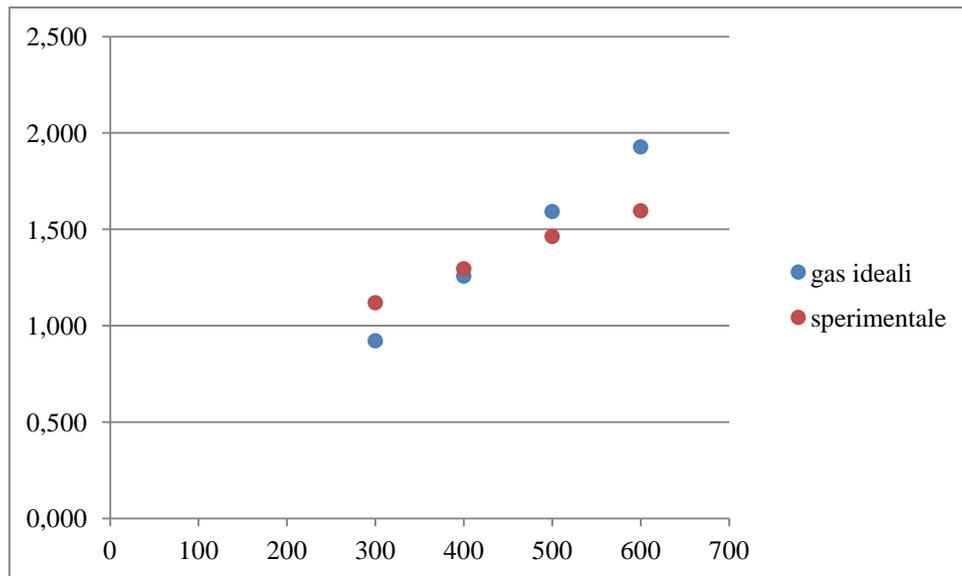


Fig. 4. 15. Disegno tecnico del prototipo di termometro ad aria in vetro boro silicato.

Anche per questo termometro è stata eseguita una taratura in stufa termostata, il cui esito è esposto nel grafico di Fig. 4. 16, in cui vengono riportati anche i valori che risultano dalla legge dei gas ideali. La curva sperimentale non presenta la stessa pendenza di quella ideale ma la sostanziale linearità della curva prodotta, nel campo di temperature di interesse, ci permette di considerarla un valido riferimento per ricavarne i valori di misura della temperatura nel reattore.



**Fig. 4. 16.** *Andamento delle pressioni con la temperatura.*

Le rette ricavate dalla taratura dei termometri, combinate alle rette di taratura del trasduttore di pressione permettono di leggere direttamente la temperatura dal software predisposto per la raccolta dei dati.

Queste modifiche tecnologicamente semplici, correlate da altri accorgimenti esposti nei prossimi capitoli, hanno permesso di mettere a punto un'apparecchiatura efficiente per lo svolgimento dei test preliminari. Un semplice forno a microonde domestico di fascia bassa ha fornito lo spunto per un primo approccio all'applicazione di questa tecnologia per la conduzione di una reazione ad alta temperatura come lo steam reforming.



# Capitolo 5

## Realizzazione e validazione di modello di cavità microonde con Comsol Multiphysics

Data l'elevata complessità della distribuzione del campo elettrico all'interno della cavità microonde (e della conseguente distribuzione delle temperature nella massa da riscaldare) è stato necessario appoggiarsi ad un software specialistico per condurre simulazioni numeriche che aiutino a prevedere l'evoluzione del processo di riscaldamento a microonde e simulare variazioni configurazionali.

Si è scelto il software Comsol Multiphysics come mezzo di simulazione e progettazione, nella prospettiva di eseguire delle simulazioni sul sistema utilizzato per le prove preliminari. Lo scopo è prevedere l'esito di prove sperimentali e verificare a priori eventuali modifiche nella configurazione del sistema. Il fine ultimo sarà quello di utilizzare il modello numerico realizzato per fornire le basi per la progettazione di un nuovo sistema di riscaldamento con caratteristiche e configurazione geometrica dettate appositamente dalla necessità di massimizzare il rendimento energetico per il nostro sistema di reazione.

Il software Comsol Multiphysics permette di generare e simulare modelli basati su precise leggi fisiche. E' possibile inoltre simulare modelli che accoppiano più fenomeni fisici e si presta quindi alle più svariate applicazioni in campo elettrico, meccanico, fluidodinamico e chimico.

In questo capitolo si tratterà il metodo seguito per la realizzazione del modello numerico e la sua validazione. Questa è stata effettuata attraverso un confronto tra prove sperimentali di riscaldamento di vari volumi d'acqua.

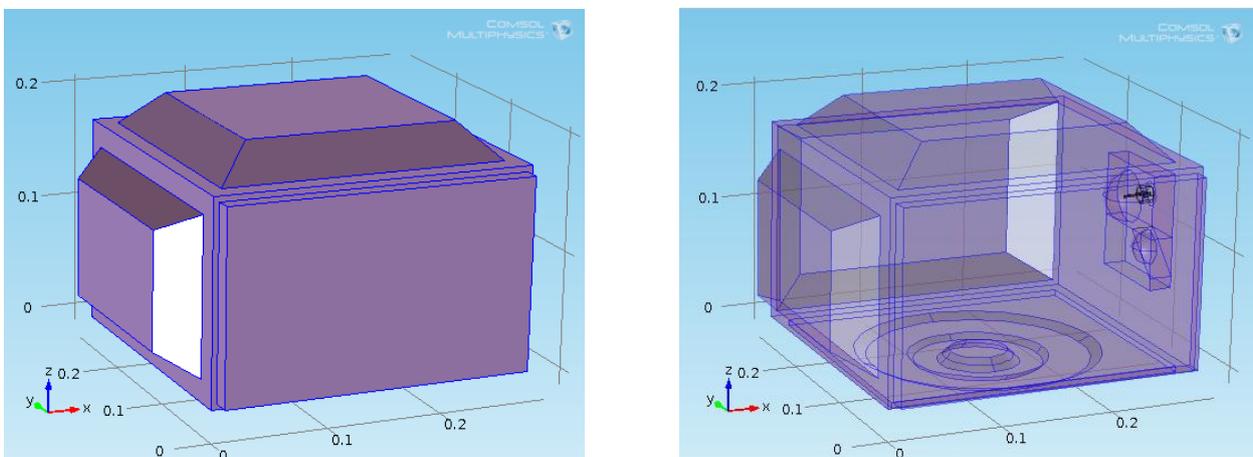
## 5.1. Realizzazione del modello

Il software Comsol Multiphysics costituisce uno strumento utile per la conduzione di simulazioni di varia natura. Tali simulazioni sono tanto più approssimabili al comportamento reale quanto più il modello fisico è rappresentativo dei fenomeni che avvengono all'interno del sistema. L'esito delle simulazioni dipenderà quindi dalla precisione nella definizione di alcuni fattori fondamentali, come la scelta accurata dei processi fisici in gioco, la definizione geometrica del sistema e la configurazione della mesh, che definisce il numero di punti nello spazio nel quale sono condotti i calcoli.

### 5.1.1. Geometria

Per la realizzazione del modello è stato necessario definire come primo obiettivo una struttura geometrica che fosse il più possibile rappresentativa della cavità del forno a microonde commerciale sul quale sono condotte le prove. La distribuzione del campo elettrico ed il conseguente esito del riscaldamento dipende significativamente dalla geometria della struttura metallica che confina il campo elettromagnetico.

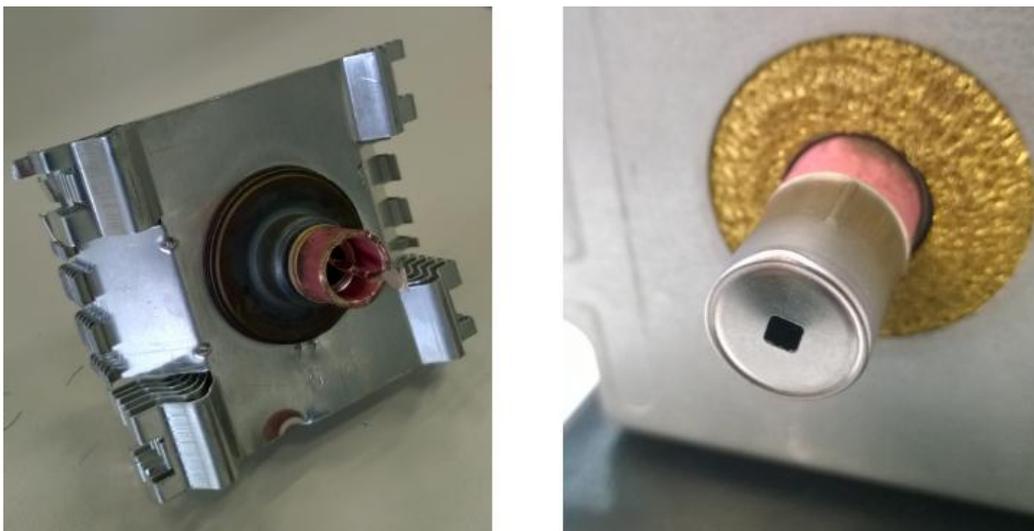
E' stato quindi misurato accuratamente l'interno della cavità del forno e la guida d'onda nella quale è inserita l'antenna del magnetron al fine di riportare nel modello in Comsol Multiphysics per la creazione della geometria del sistema. La geometria realizzata per rappresentare le dimensioni reali della cavità e della guida d'onda del forno a microonde commerciale sul quale sono condotti i test sperimentali è stata riportata nella Fig. 5. 1.



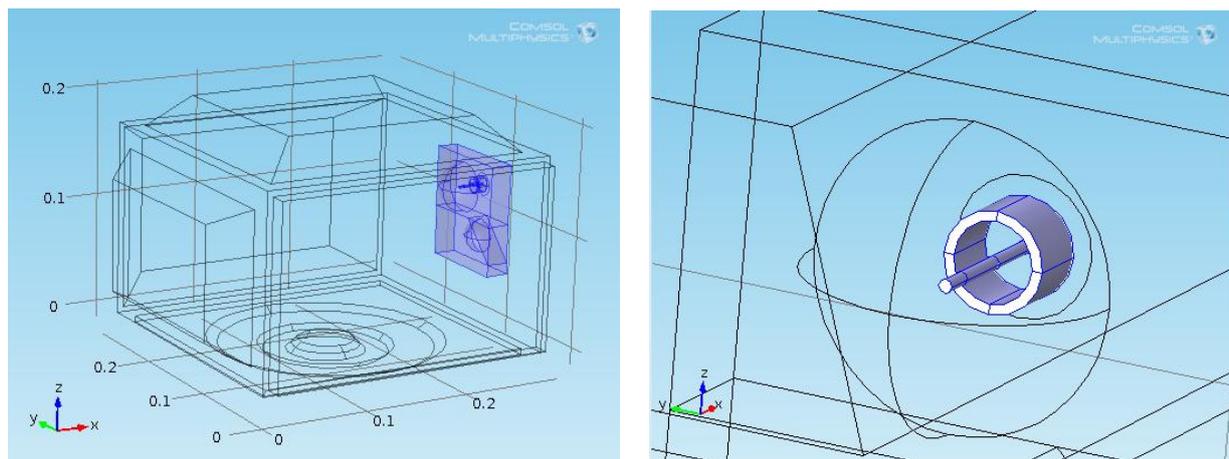
**Fig. 5. 1.** Geometria della cavità microonde nel modello realizzato con Comsol Multiphysics.

Si noti che è necessaria una rappresentazione tridimensionale, senza possibili semplificazioni che sfruttino simmetrie. Una volta definita la geometria è stato necessario definire la configurazione da adottare per la sorgente di microonde. La sorgente della radiazione microonde è un punto chiave nella simulazione di un modello numerico rappresentativo delle condizioni reali del sistema. Nel forno a microonde commerciale utilizzato non è presente una vera e propria guida d'onda di dimensioni standard. Il magnetron emette direttamente la radiazione in una cavità passando per una guida realizzata con una conformazione particolare ai fini di ottimizzare lo spazio a disposizione. La parte terminale del magnetron, a forma di antenna cilindrica, viene inserita nella guida d'onda e da lì si propaga con forma e modi di propagazione fortemente dipendenti dalla forma geometrica della struttura metallica che confina la radiazione e la conduce in cavità.

Per decidere quale configurazione adottare per la porta di ingresso della radiazione nel modello del sistema in esame, si è sezionato un reale magnetron, analogo a quello montato sul forno a microonde commerciale utilizzato nei test, per ricavare informazioni e trasferire sul modello realizzato misure geometriche reali. Una volta valutata la forma geometrica reale della parte terminale del magnetron e testate possibili ipotesi nella modellazione dell'antenna sul nostro modello numerico, si è deciso di simulare l'intero magnetron come un cavo coassiale, trasferendo le misure geometriche reali del pin interno e del tubo metallico circostante. Nelle figure Fig. 5. 2 e Fig. 5. 3 viene riportato la parte dell'antenna del magnetron per come si presenta nella realtà e come è stata simulata nel modello numerico per comprendere meglio e giustificare la scelta presa.



**Fig. 5. 2.** *Parte terminale del magnetron analogo a quello usato nei test prima del sezionamento (destra) e dopo il sezionamento (sinistra).*



**Fig. 5. 3.** Geometria realizzata per l'applicazione del modello numerico. Posizione della guida d'onda e sorgente rispetto all'intera cavità (sinistra) e vista in dettaglio della parte terminale del magnetron simulata come un cavo coassiale (destra).

Il software permette quindi di definire come porta di ingresso per la radiazione microonde la sezione interna del cavo coassiale per la quale è sufficiente fornire la potenza della radiazione propagata che nel nostro caso è pari a 700 W.

### 5.1.2. Modelli fisici

Comsol Multiphysics permette di scegliere tra un determinato numero di modelli fisici, cioè di campi all'interno del quale applicare determinate equazioni in base al tipo di fenomeno che si vuole simulare. I modelli fisici adottati per la simulazione dei cicli di riscaldamento a microonde sono due: la fisica elettromagnetica e la fisica termica.

La fisica elettromagnetica, denominata *Electromagnetic Waves, Frequency Domain*, risolve le equazioni di Maxwell per la descrizione del campo elettrico, nel nostro caso allo stazionario. Particolarmente importante per la corretta impostazione di questa fisica in applicazione al campo delle microonde sono le definizioni delle zone di perfetta conduzione elettrica, che corrispondono nel nostro caso alle superfici metalliche che confinano il campo elettrico e la cui forma incide profondamente nel determinare la sua distribuzione. Un altro punto importante per la completa descrizione della fisica elettromagnetica è la definizione della porta, della cui conformazione si è parlato in precedenza, che consiste nel punto di ingresso della radiazione a microonde; qui viene definito il tipo di onda che si vuole simulare, con frequenza e potenza voluta.

La principale condizione al contorno per la risoluzione della fisica elettromagnetica consiste nella condizione di perfetta conduzione elettrica, da applicare nel nostro caso a tutte le superfici metalliche presenti nel modello geometrico. Le soluzioni numeriche ricavate possono essere rappresentate in vario modo. Particolarmente interessanti sono i grafici che rappresentano la distribuzione dell'intensità del campo elettrico con una scala di colori che ne permette una rapida comprensione. In Fig. 5. 4 è possibile vedere un esempio di distribuzione di intensità del campo elettrico nella nostra cavità per radiazione con frequenza pari a 2.45 GHz allo stazionario.

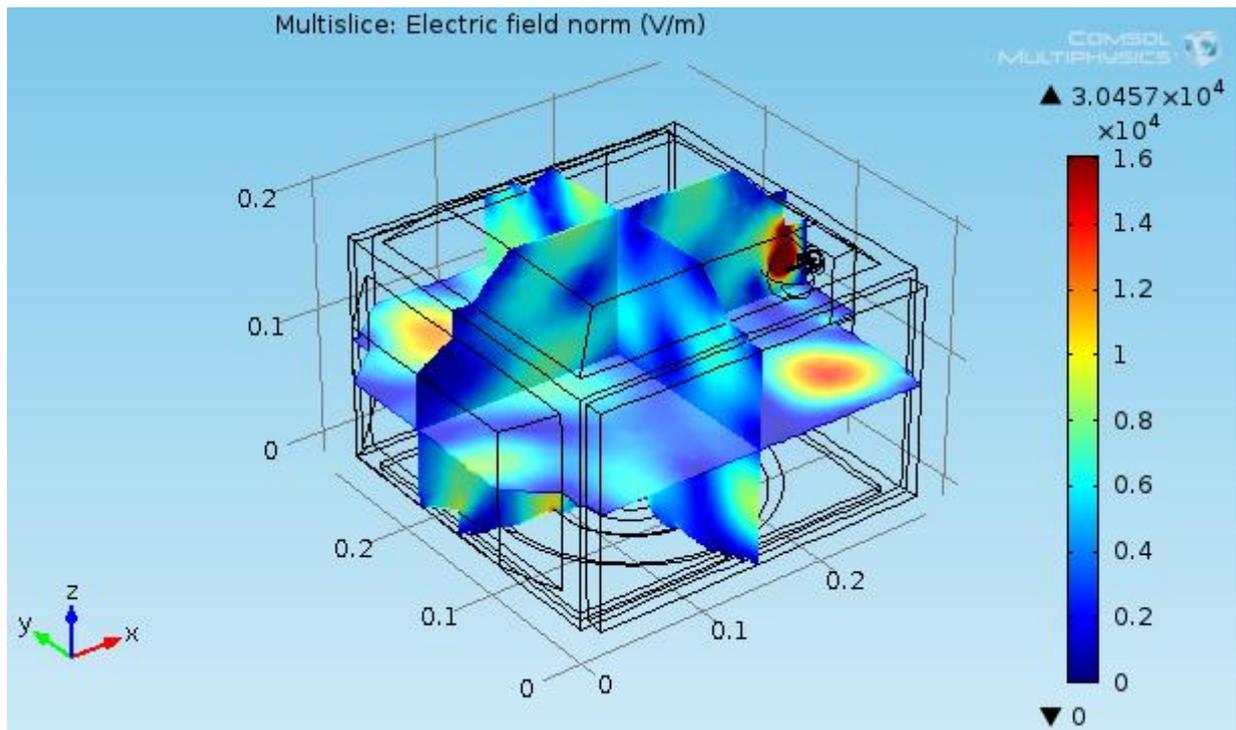


Fig. 5. 4. Esempio di rappresentazione della distribuzione dell'intensità del campo elettrico in forma grafica.

Per lo scambio termico è stato scelto il modello denominato *Heat Transfer in Fluids*, che risolve i bilanci di energia per il trasferimento di calore in modo dinamico, in funzione del tempo di riscaldamento. Particolarmente importante per questa fisica è l'accoppiamento con la fisica elettromagnetica; si deve simulare la dissipazione dell'energia legata alla radiazione microonde inviata nella cavità del forno da parte del materiale presente all'interno della cavità. Questa operazione avviene definendo il dominio di riscaldamento come una sorgente di calore che utilizza i risultati della risoluzione del campo elettrico, forniti dalla fisica elettromagnetica, espressi in termini di potenza ceduta ai materiali presenti e ne ricava il conseguente riscaldamento.

Anche questa fisica fornisce risultati numerici e grafici che aiutano a prevedere l'entità del riscaldamento per le configurazioni realizzate.

### **5.1.3. Mesh**

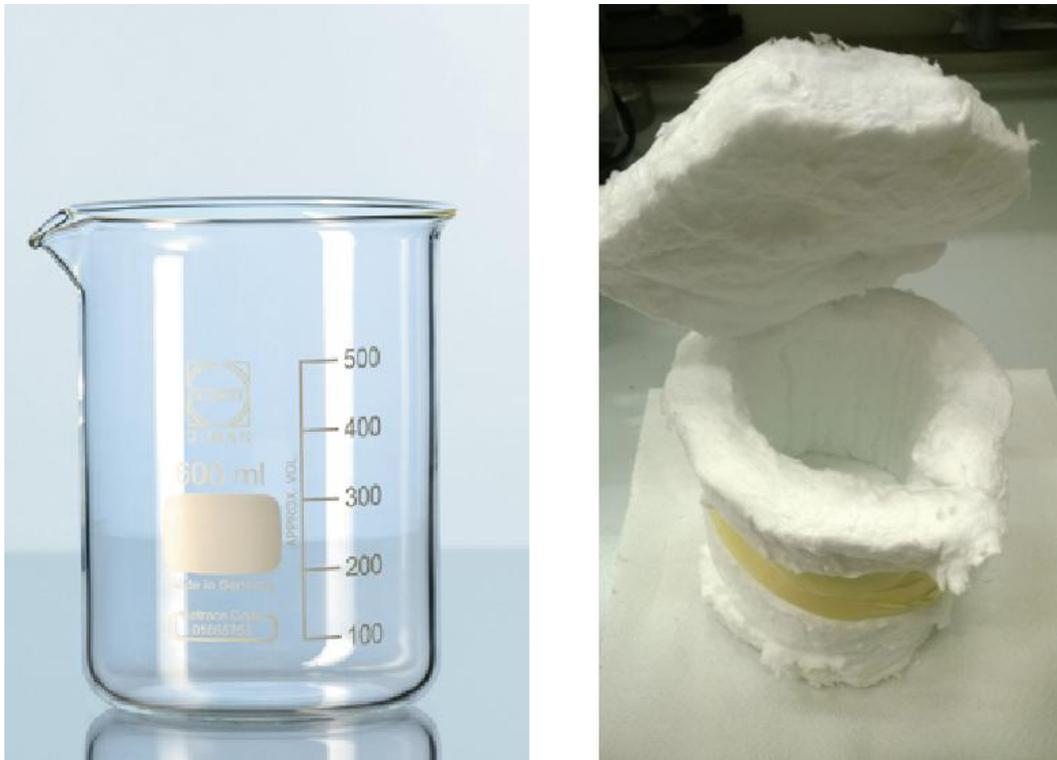
Questo parametro riguarda essenzialmente la scelta del numero di nodi sul quale condurre i calcoli, dettaglio di particolare importanza ai fini di una simulazione che rispecchi il più possibile condizioni fisiche reali. Più elevato sarà il numero di nodi e più la simulazione sarà dettagliata e corretta. In una geometria tridimensionale, come quella realizzata nel nostro caso, mesh più fitte possono significare allungamenti consistenti nei tempi di calcolo e la scelta della giusta mesh diventa fondamentalmente un compromesso tra la necessità di avere simulazioni dettagliate e l'esigenza di svolgere i calcoli in tempi non troppo lunghi. Con l'esperienza derivata dalle varie simulazioni si è cercato di mettere a punto una mesh che fosse la più soddisfacente possibile. Per ottenere risultati apprezzabili, in tempi di calcolo non eccessivamente lunghi si è cercato di infittire maggiormente solo i domini più importanti come il volume del materiale da riscaldare e la zona occupata da magnetron e guida d'onda, e cercando di alleggerire la mesh nel volume d'aria che occupa la maggior parte dell'interno della cavità.

## **5.2. La validazione del modello**

Per poter affermare che il modello numerico realizzato con Comsol Multiphysics rispecchi il comportamento reale della nostra cavità a microonde si è deciso di procedere ad una validazione. Per validazione del modello numerico si intende la realizzazione di un confronto tra una serie di prove condotte sperimentalmente ed una serie di analoghe prove numeriche che simulino delle condizioni il più possibile approssimabili a quelle delle prove sperimentali.

Sono stati perciò condotti dei cicli di riscaldamento in forno a microonde di vari volumi d'acqua in un beker da 500 mL posizionato al centro della cavità. I riscaldamenti sono stati realizzati alla massima potenza (700W) e per ogni volume d'acqua è stata realizzata una curva di riscaldamento ricavata riscaldando l'acqua da temperatura ambiente fino ad una temperatura prossima a quella di ebollizione, in diverse prove con tempi di riscaldamento crescenti, così da simulare un riscaldamento continuo. Si è deciso inoltre di realizzare una coibentazione in lana di quarzo attorno al beker sia sui lati che sul fondo e sulla parte superiore ai fini di limitare gli errori che sorgerebbero in seguito alle dispersioni termiche con l'ambiente esterno, sempre difficilmente quantificabili. Tali errori influenzerebbero l'esito del riscaldamento sia durante il ciclo di riscaldamento che durante l'estrazione del beker dal forno a microonde per procedere alla misura della temperatura, in quanto

la dinamica della termocoppia e l'operazione di omogeneizzazione che accompagna la misurazione richiede una certa frazione di tempo. Il beker e la coibentazione adottata sono esposti in Fig. 5. 5.



**Fig. 5. 5.** Il beker utilizzato per il riscaldamento e la coibentazione in lana di quarzo.

Si è proceduto quindi alla conduzione dei cicli di riscaldamento, dove un ciclo di riscaldamento consisteva nell'inserire al centro della cavità del forno a microonde il beker coibentato contenente acqua a temperatura ambiente ed accendere il forno a microonde alla potenza massima monitorando con un cronometro il tempo stabilito. Al termine del riscaldamento veniva estratto rapidamente il beker dal forno e si procedeva a misurare immediatamente la temperatura con una termocoppia di tipo k, mescolando la massa d'acqua al fine di omogeneizzare la temperatura per ricavare una misura che fosse il più possibile rappresentativa dell'intero volume sottoposto a riscaldamento.

In questo modo si sono ricavati una serie di dati sperimentali al fine di costruire le curve di riscaldamento che sono state in seguito riportate su grafici; le misurazioni hanno riguardato dei volumi d'acqua pari a 100mL, 200mL, 300mL e 500mL.

I dati ricavati nei test di riscaldamento sperimentali sono stati raccolti e sono esposti nelle tabelle 5-1, 5-2, 5-3 e 5-4.

5-1 Ciclo di riscaldamento sperimentale su un volume di 100 mL

<b>tempo di riscaldamento[s]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
0	18,2
30	43,0
60	70,0
90	94,0

5-2 Ciclo di riscaldamento sperimentale su un volume di 200 mL

<b>tempo di riscaldamento[s]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
0	18,2
30	33,5
60	52,4
90	67,6
120	81,5
150	97,8

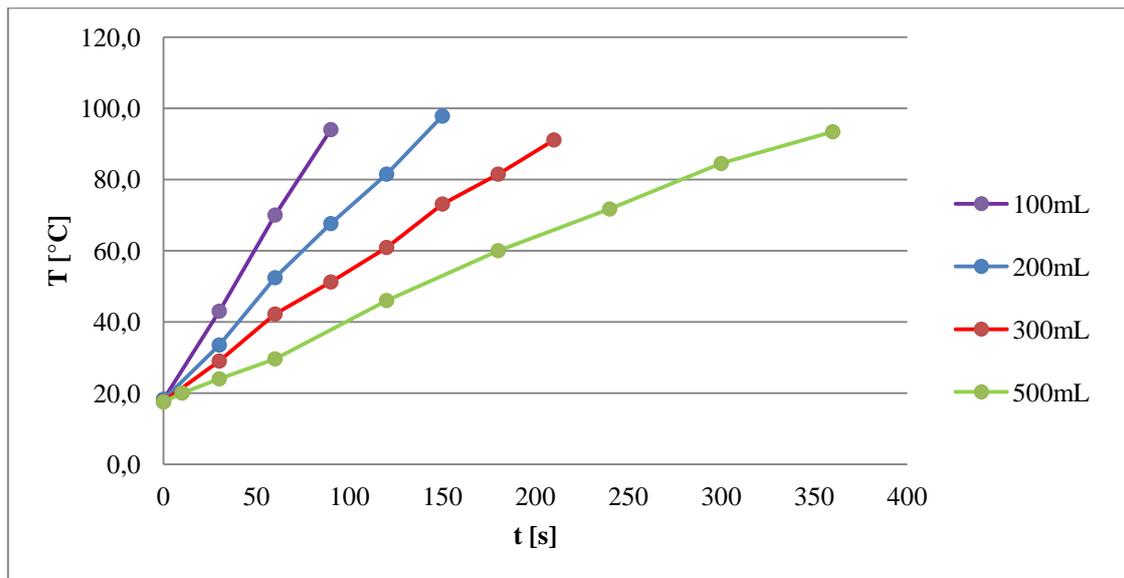
5-3 Ciclo di riscaldamento sperimentale su un volume di 300 mL

<b>tempo di riscaldamento[s]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
0	17,6
30	29,0
60	42,2
90	51,2
120	60,9
150	73,1
180	81,5
210	91,1

5-4 Ciclo di riscaldamento sperimentale su un volume di 500 mL

<b>tempo di riscaldamento[s]</b>	<b>Temperatura [°C]</b>
0	17,5
10	20,0
30	24,0
60	29,6
120	46,0
180	60,0
240	71,7
300	84,5
360	93,4

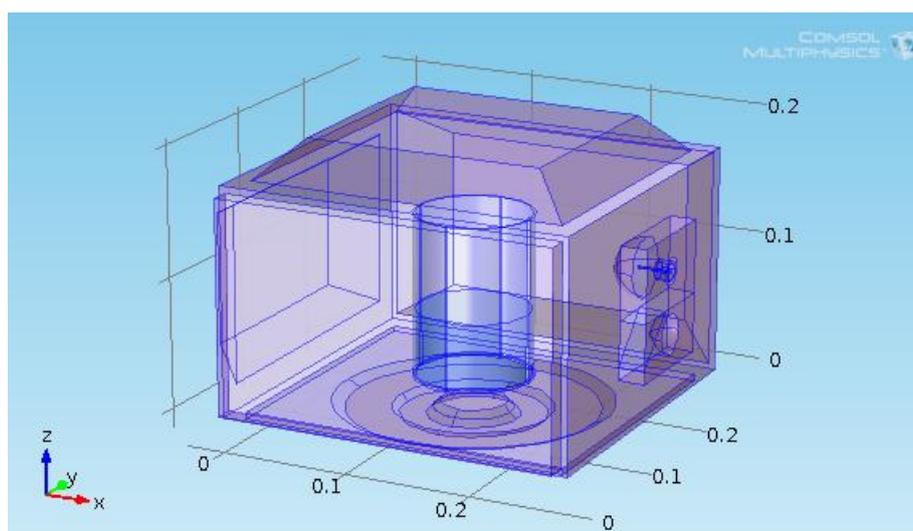
Per comprendere più a fondo l'andamento del ciclo di riscaldamento ed analizzarne le caratteristiche si è realizzato un grafico dei dati ricavati. In Fig. 5. 6 è riportato un grafico nel quale si mostra la sovrapposizione degli andamenti del riscaldamento per i casi indicati. Si nota come gli andamenti siano pressoché lineari e come a volumi minori si raggiungano naturalmente temperature più alte in tempi minori.



**Fig. 5. 6.** Curve di riscaldamento per i diversi volumi d'acqua analizzati.

Un altro dato importante per comprendere meglio il fenomeno del riscaldamento a microonde è la potenza media ceduta al carico da riscaldare. Il valore medio di potenza calcolato sulle diverse masse d'acqua in esame, considerando gli intervalli di temperatura nei corrispondenti intervalli di tempo, per i cicli di riscaldamento forniti risulta essere pari a circa 420 W. Questo significa che solo una parte dei 700 W generati dal magnetron vengono dissipati dal carico da riscaldare, il resto viene principalmente dissipato sotto forma di calore dall'elettronica, sottoposta ai ritorni di potenza dalla cavità.

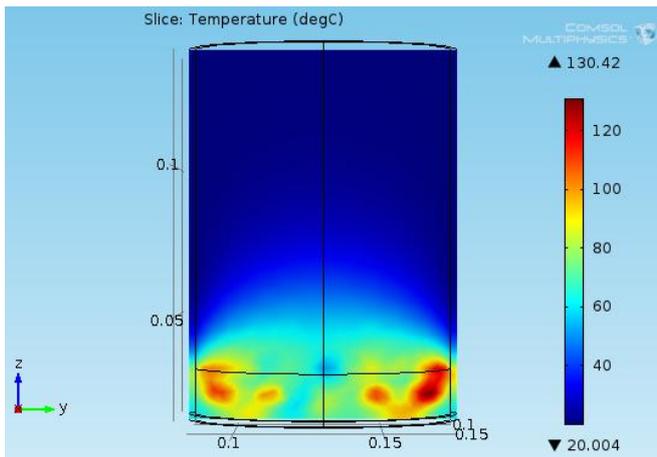
Per le prove numeriche è stato aggiunto al modello di cavità a microonde realizzata la presenza del beker in vetro con il rispettivo volume d'acqua, il tutto basato su accurate misurazioni geometriche sul beker ed i volumi reali. La presenza della coibentazione in lana di quarzo è stata simulata attraverso la condizione di perfetto isolamento termico sulle superfici in questione. Una rappresentazione grafica del modello geometrico realizzato con Comsol Multiphysics è riportata come esempio in Fig. 5. 7.



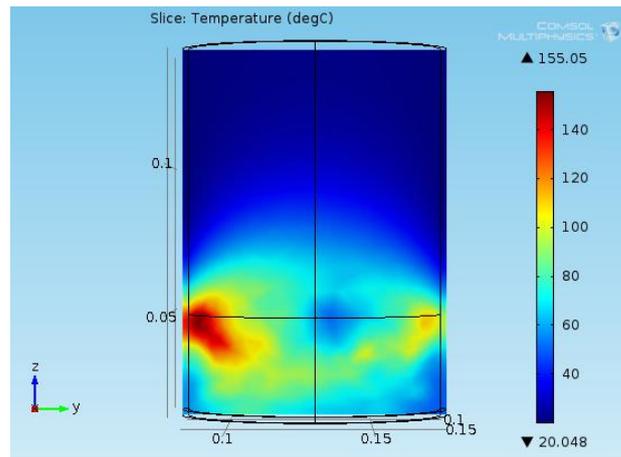
**Fig. 5. 7.** Geometria realizzata per la simulazione dei cicli di riscaldamento condotti sperimentalmente.

Utilizzando i modelli fisici precedentemente descritti vengono ripetuti per via numerica le medesime prove già condotte per via sperimentale. In questo modo si possono ricavare dati da confrontare, nel modo più preciso possibile, con quelli ricavati sperimentalmente. I risultati forniti per il riscaldamento sono calcolati su tutto il volume, per ogni nodo della mesh, e possono venire esposti in forma grafica.

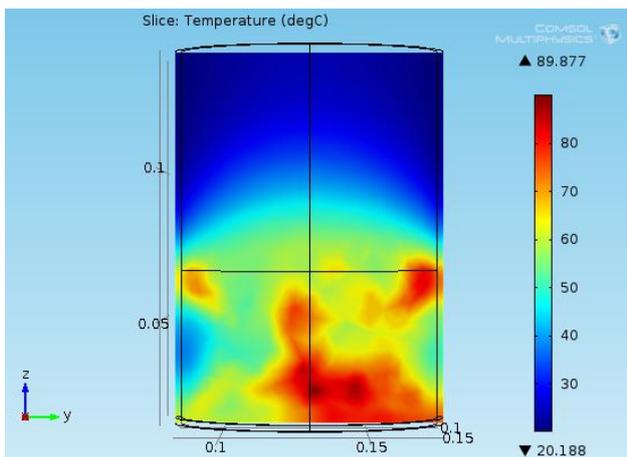
Per via del fatto che l'intensità del campo elettrico nel volume di calcolo è diversa punto per punto e che nella simulazione non si tiene conto di nessun fenomeno di mixing si ottiene che il riscaldamento, dovuto alla dissipazione di parte della potenza della radiazione elettromagnetica fornita, non genera un valore omogeneo di temperatura sul volume ma una distribuzione di temperature legate direttamente all'intensità del campo elettrico nelle zone di calcolo corrispondenti. Sono riportate nelle figure sottostanti le rappresentazioni grafiche della distribuzione delle temperature al tempo massimo di riscaldamento, riportate per un piano che idealmente divide a metà il becker ed il volume d'acqua caricato all'interno.



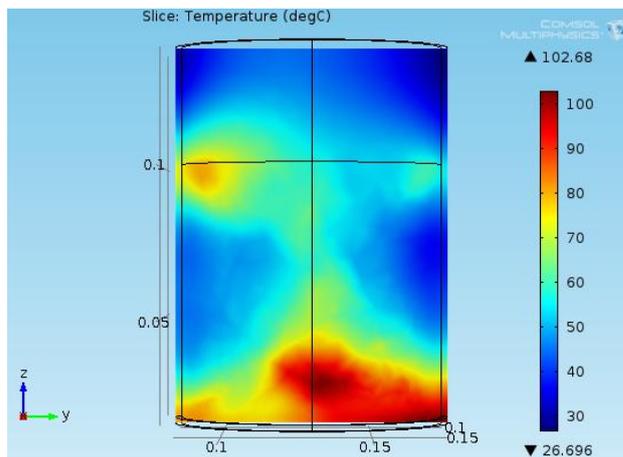
**Fig. 5. 10.** Distribuzione delle temperature nel riscaldamento di 100 mL d'acqua al tempo massimo.



**Fig. 5. 11.** Distribuzione delle temperature nel riscaldamento di 200 mL d'acqua al tempo massimo.



**Fig. 5. 9.** Distribuzione delle temperature nel riscaldamento di 300 mL d'acqua al tempo massimo.



**Fig. 5. 8.** Distribuzione delle temperature nel riscaldamento di 500 mL d'acqua al tempo massimo.

Per poter avere delle temperature confrontabili con quelle sperimentali e costruire delle rette analoghe è stata fatta una media sul volume per i tempi di calcolo considerati ed i risultati trovati sono esposti nelle tabelle di seguito.

**5-5** Temperature ricavate dal modello numerico per un volume di 100 mL

t[s]	T[°C]
0	20,0
30	44,9
60	69,8
90	94,8

**5-6** Temperature ricavate dal modello numerico per un volume di 200 mL

t [s]	T [°C]
0	20,0
30	37,6
60	55,2
90	72,8
120	90,4
150	108,1

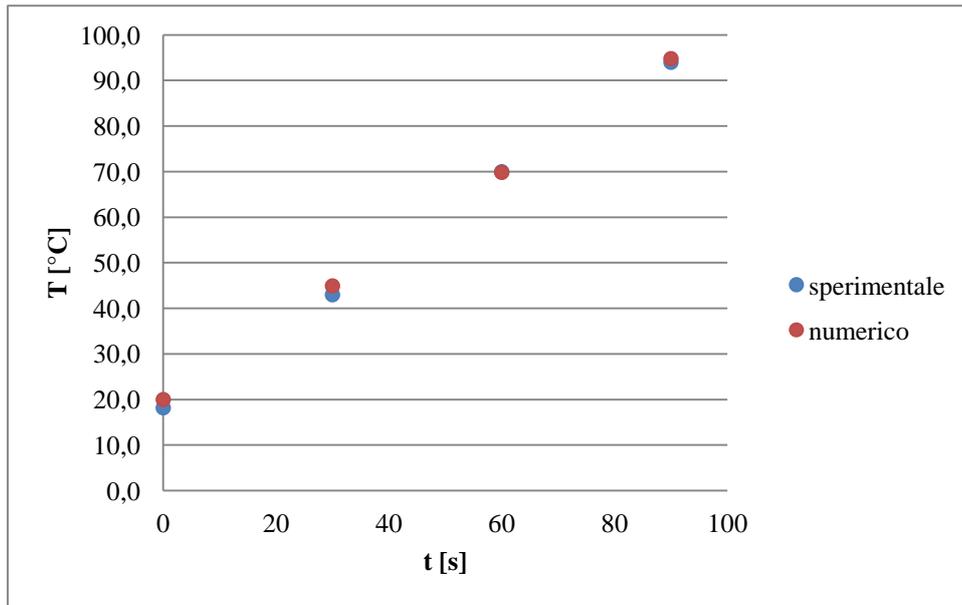
**5-7** Temperature ricavate dal modello numerico per un volume di 300 mL

t [s]	T [°C]
0	20,0
30	30,3
60	40,5
90	50,7
120	61,0
150	71,3
180	81,6
210	92,0

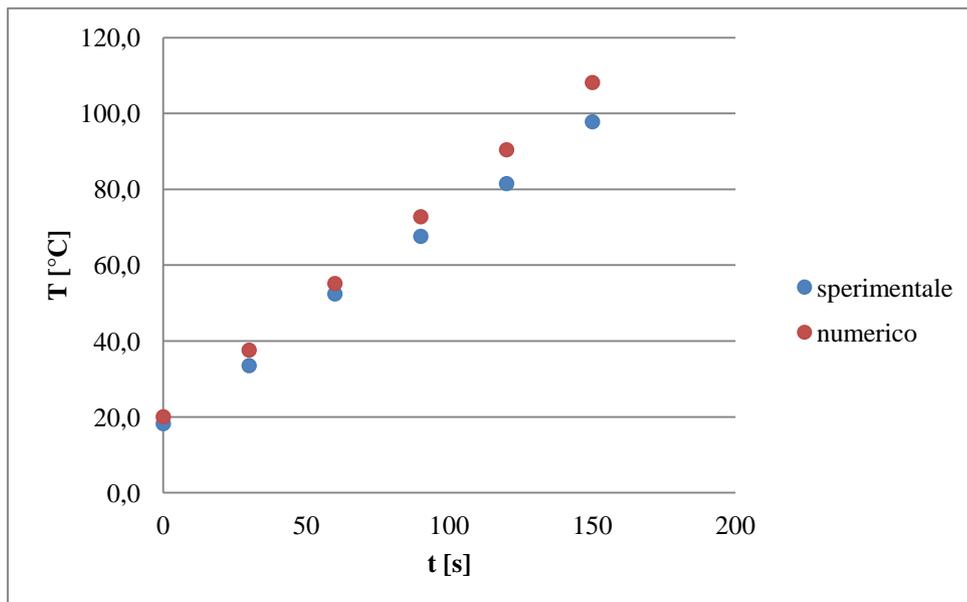
**5-8** Temperature ricavate dal modello numerico per un volume di 500 mL

t [s]	T [°C]
0	20,0
60	32,8
120	45,7
180	58,6
240	71,6
300	84,7
360	97,8

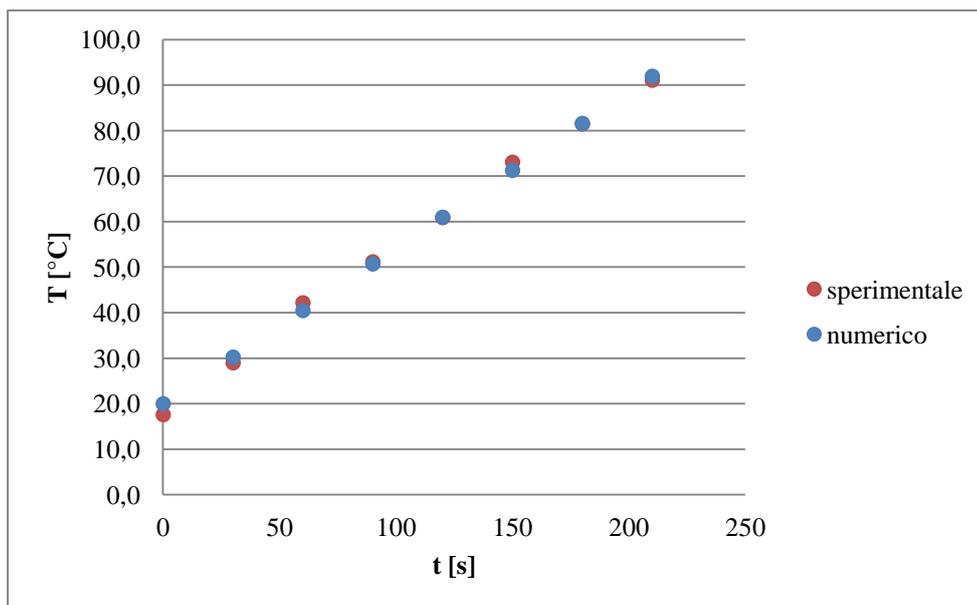
Da un primo confronto si nota come i dati siano molto simili e questo ci porta a poter affermare che il modello creato con le relative condizioni e specifiche applicate sia più che soddisfacente. Ad ulteriore conferma dei risultati ottenuti si è voluto sovrapporre graficamente i risultati numerici con quelli sperimentali per aver una conferma anche dal punto di vista grafico della buona riuscita dell'operazione di validazione.



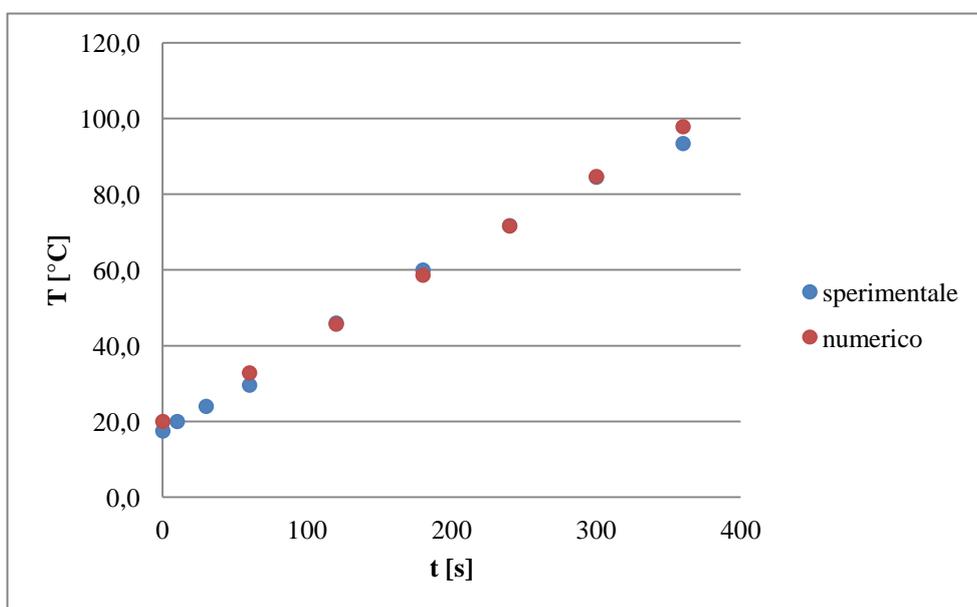
**Fig. 5. 12.** Sovrapposizione grafica dei risultati sperimentali con quelli del modello numerico per la prova condotta su un volume di 100 mL.



**Fig. 5. 13.** Sovrapposizione grafica dei risultati sperimentali con quelli del modello numerico per la prova condotta su un volume di 200 mL.



**Fig. 5. 14.** Sovrapposizione grafica dei risultati sperimentali con quelli del modello numerico per la prova condotta su un volume di 300 mL.



**Fig. 5. 15.** Sovrapposizione grafica dei risultati sperimentali con quelli del modello numerico per la prova condotta su un volume di 500 mL.

### **5.3. Considerazioni finali**

In conclusione possiamo affermare quindi che il modello formulato descrive adeguatamente la complessità del campo elettromagnetico. Adeguatazza confermata dalla validazione sperimentale che ha fornito risultati soddisfacenti. Il modello realizzato ha dimostrato di essere affidabile e può essere impiegato per ricavare dati da utilizzare per prevedere i riscaldamenti della massa caricata nel nostro reattore.

Gli strumenti di simulazione, se validati, costituiscono infatti un utile ed ulteriore supporto nella progettazione di reattori come quello che si sta analizzando in questa tesi. La modellazione accurata e veritiera della sorgente della radiazione microonde consentirà inoltre di poter utilizzare questo modello come base di partenza per la progettazione di una cavità microonde progettata su misura, in sostituzione di un forno commerciale riadattato, che sfrutti il medesimo sistema di generazione della potenza allo scopo di incrementare le rese sia in termini energetici che in termini di rese del processo e verificare i limiti per possibili scale up dell'apparecchiatura.



# Capitolo 6

## Risultati, considerazioni finali e propositi per futuri sviluppi

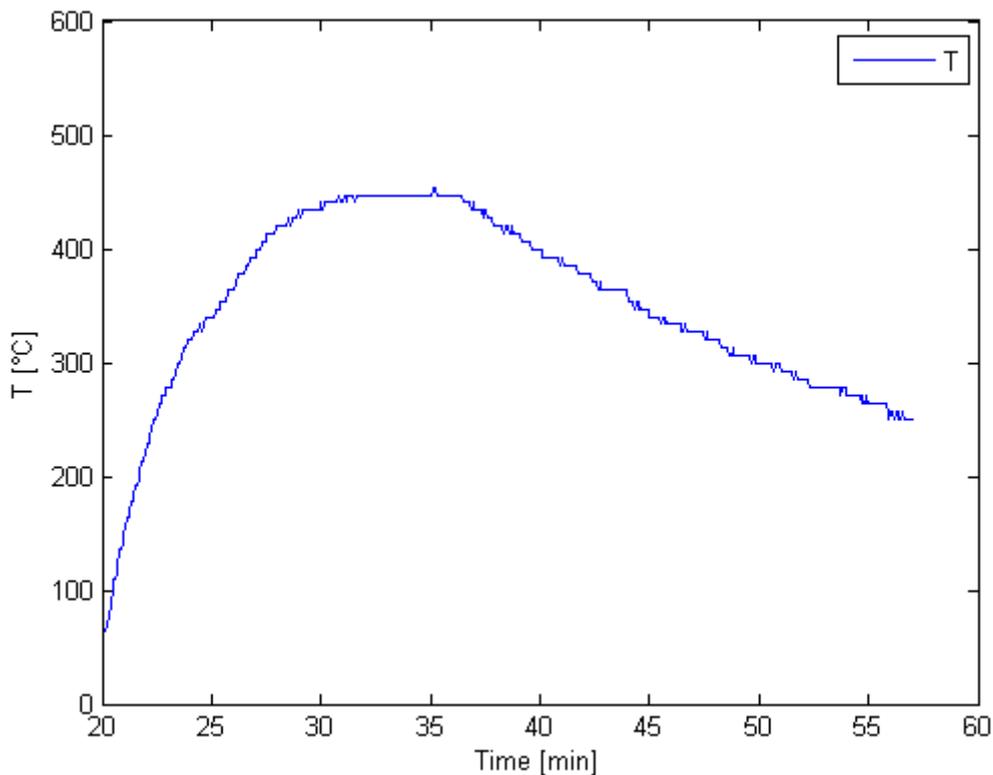
Come ultima fase sperimentale a completamento del lavoro di realizzazione dell'apparecchiatura in questione sono stati condotti dei test di riscaldamento e si è cercato di massimizzare e stabilizzare l'effetto del riscaldamento a microonde rendendo l'apparecchiatura adatta alla conduzione del processo di steam reforming in sicurezza ed in modo rapido efficiente e semplice nell'utilizzo.

### 6.1. Test di riscaldamento con reattore posto al centro della cavità

Una volta messo a punto e tarato il termometro ad aria ed incrementato in modo soddisfacente l'isolamento elettromagnetico e l'isolamento termico, si sono potuti condurre test di riscaldamento in modo continuo ed avere così delle risposte chiare riguardo le prestazioni dell'apparecchiatura realizzata.

Per i primi test il forno a microonde era stato forato in prossimità del centro della cavità, non avendo allora ancora messo a punto un modello numerico che ci permettesse di capire quale fosse la zona ideale della cavità nella quale l'intensità del campo elettromagnetico fosse tale da massimizzare l'effetto di riscaldamento del campione introdotto.

Tali test hanno fornito risultati non molto soddisfacenti, un esempio dei quali è riportato in Fig. 6. 1.



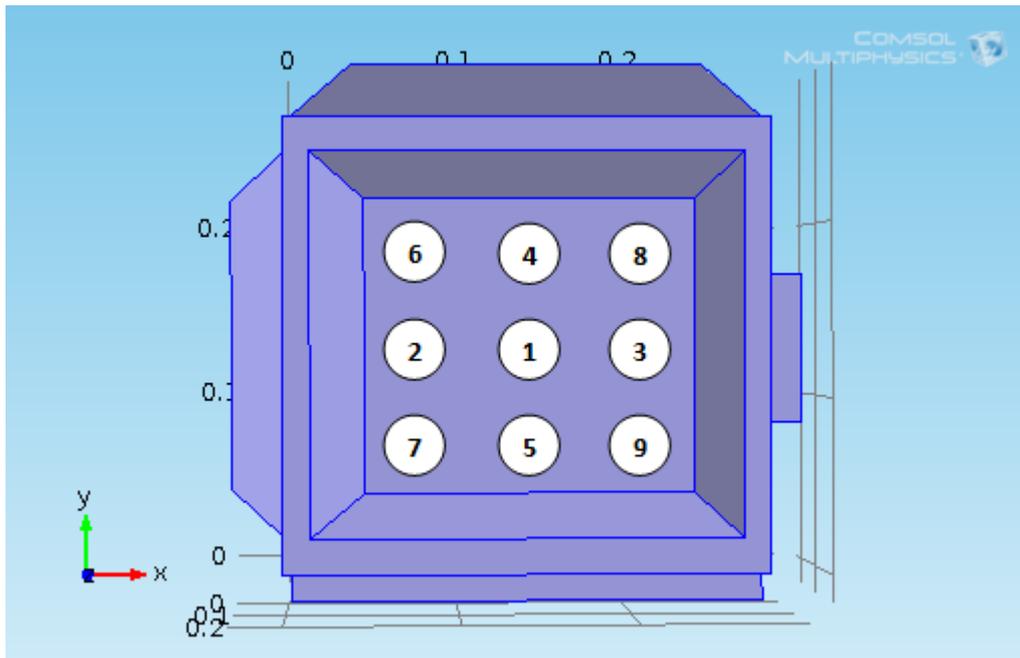
**Fig. 6. 1.** Test di riscaldamento su campione di SiC posto al centro della cavità.

Dall'andamento di questo test di riscaldamento si può chiaramente notare come la potenza ceduta alla massa di carburo di silicio caricato nel reattore sia talmente bassa che a circa 470°C le dispersioni termiche, che naturalmente esistono nonostante l'isolamento in lana di quarzo, eguagliano la potenza ceduta raggiungendo un asintoto orizzontale.

## 6.2. Posizionamento ottimale del reattore nella cavità

I deludenti esiti di queste prime prove di riscaldamento hanno evidenziato la necessità di cambiare la zona in cui il reattore viene posizionato. In questo ci è nuovamente venuto in aiuto il modello Comsol, ora validato, sul quale sono state condotte diverse prove spostando il reattore dal centro della cavità e valutando di volta in volta l'entità della potenza assorbita dalla massa caricata di carburo di silicio.

Una schematizzazione delle zone in cui sono state condotte le prove è riportata in Fig. 6. 2.



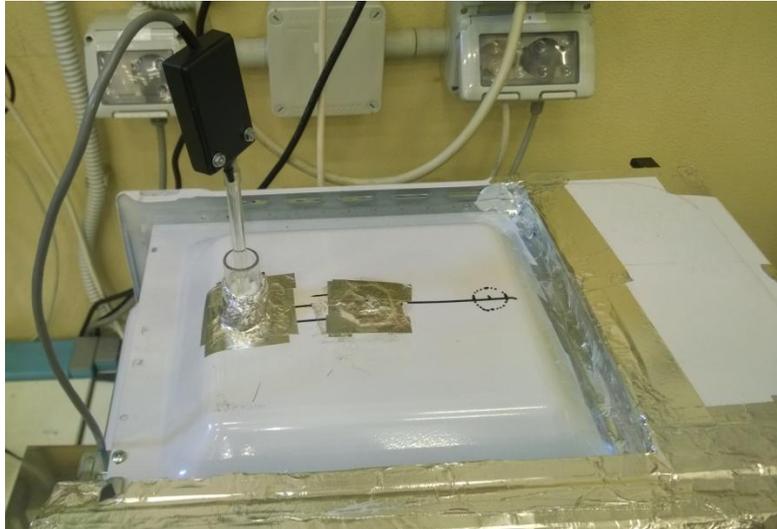
**Fig. 6. 2.** Posizioni possibili per il reattore valutate tramite simulazione numerica con Comsol Multiphysics (vista della cavità dall'alto)

Nella tabella sottostante sono esposti i risultati in termini di potenza ceduta per le posizioni evidenziate in Fig. 6. 2.; valore di potenza che deriva da un'operazione di integrazione sul volume di carburo di silicio inserito nella simulazione.

**6-1. Potenza assorbita dal carico nelle rispettive posizioni.**

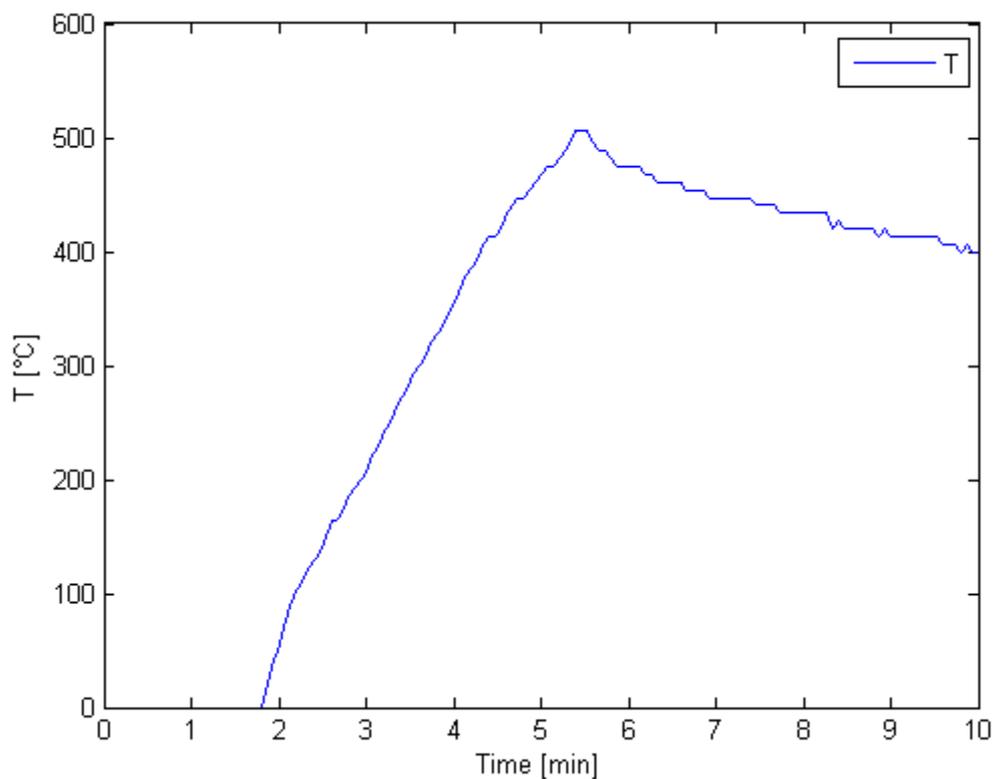
Posizione	Potenza ceduta [W]
1	14
2	230
3	57
4	102
5	22
6	21
7	42
8	200
9	28

Alla luce dei test effettuati si è deciso di praticare due nuovi fori, uno sul fondo ed uno sulla parte superiore, per riposizionare il reattore in corrispondenza della zona evidenziata dal numero 2 e si è quindi proceduto ad effettuare nuovi test di riscaldamento. In Fig. 6. 3. è mostrata una immagine del forno con la nuova configurazione.



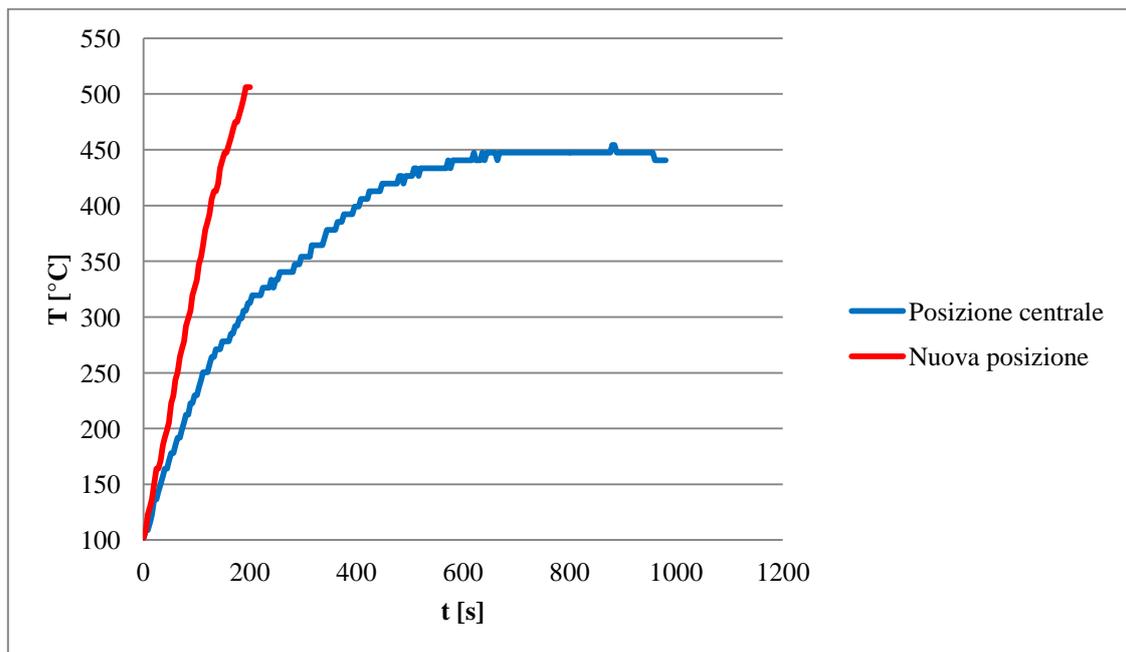
**Fig. 6. 3.** *Parte superiore del forno a microonde con reattore riposizionato*

In Fig. 6. 4 viene esposto un risultato per un test di riscaldamento condotto in questa nuova posizione.



**Fig. 6. 4.** *Test di riscaldamento su campione di SiC posto nella nuova posizione.*

Dalla comparazione delle due curve di riscaldamento esposte risulta chiaro quanto lo spostamento del reattore dalla zona centrale migliori in modo estremamente consistente il riscaldamento. La temperatura a cui si è voluto arrivare nel test è stata raggiunta in un tempo di gran lunga inferiore. Sarà quindi questa la posizione definitiva per la sistemazione del reattore in vista di successivi test di reazione. In Fig. 6. 5 viene esposta una comparazione grafica della fase di riscaldamento per le due configurazioni viste.



**Fig. 6. 5.** Confronto grafico della dinamica di riscaldamento per le due diverse posizioni.

### 6.3. Il controllo termico

Per portare il carburo di silicio presente nel reattore alla temperatura voluta e mantenerlo quindi allo stazionario per tempi prolungati si è deciso di ricorrere ad un meccanismo di controllo automatico. Il loop di controllo che si è voluto mettere a punto è del tipo on-off, attivando e spegnendo il magnetron del forno a microonde in funzione della temperatura rilevata all'interno del reattore.

Per realizzare il controllo termico si è utilizzato il controllore di temperatura digitale Omron E5CC-800, che permette di agire in modalità on-off ricevendo il segnale da 0V a 5V emesso dal trasduttore di pressione agendo su un relè a stato solido (SSR), quest'ultimo in grado di aprire e chiudere il circuito che aziona il magnetron del microonde sopportandone la consistente intensità di corrente. In Fig. 6. 6 è esposto il controllore digitale ed il relè allo stato solido utilizzato.

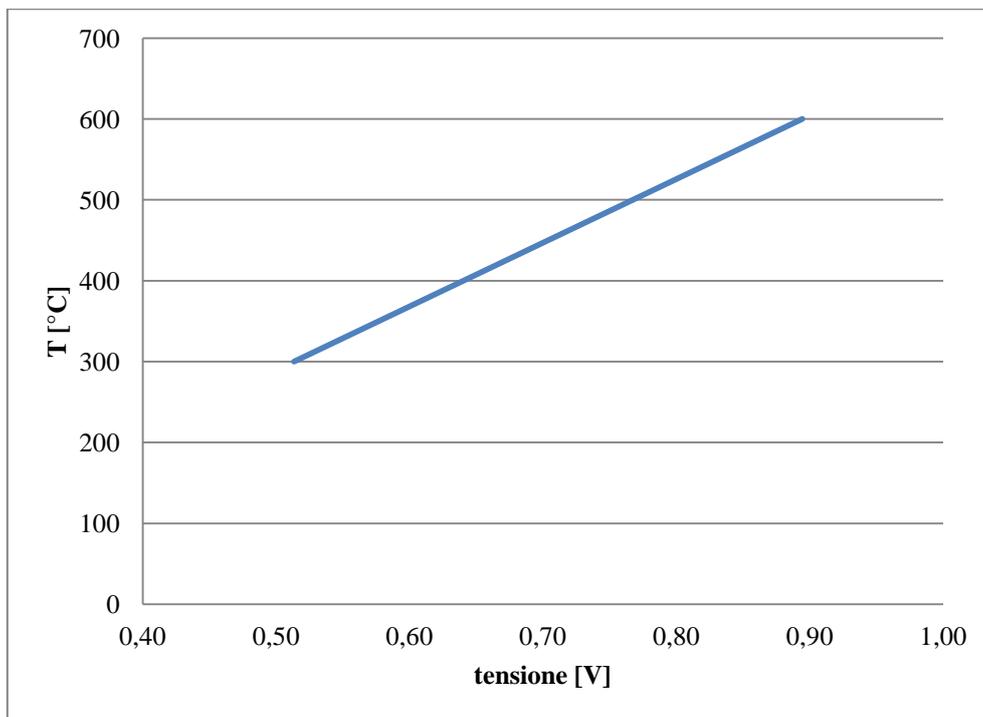


**Fig. 6. 6.** I due principali componenti del sistema di regolazione: il regolatore digitale (sinistra) ed il relè a stato solido (destra).

Per comprendere quale fosse il miglior modo di agire è stata accuratamente studiato il sistema di regolazione on-off con cui il forno permette di regolare la potenza ceduta al cibo da riscaldare e si è valutata la disposizione migliore per effettuare il collegamento tra il circuito che regola l'accensione e lo spegnimento del forno a microonde e la nostra apparecchiatura di controllo termico composta da controllore, relè a stato solido e trasduttore di pressione.

La regolazione viene effettuata impostando valori in volt dal regolatore dato che quest'ultimo non consente di inserire una retta con coefficiente angolare ed intercetta e visualizzare direttamente i valori in gradi centigradi sul display. L'andamento della temperatura in termini di gradi centigradi viene comunque visualizzata sul monitor del computer al quale arrivano, in parallelo al regolatore, i segnali dal trasduttore di pressione.

Per aver una miglior idea di come la temperatura sia legata al voltaggio sono stati esposti nel grafico di seguito una serie valori di temperatura correlati al voltaggio corrispondente, valori che derivano dalla combinazione della retta di taratura del trasduttore di pressione con quella di taratura del termometro ad aria in muffola.

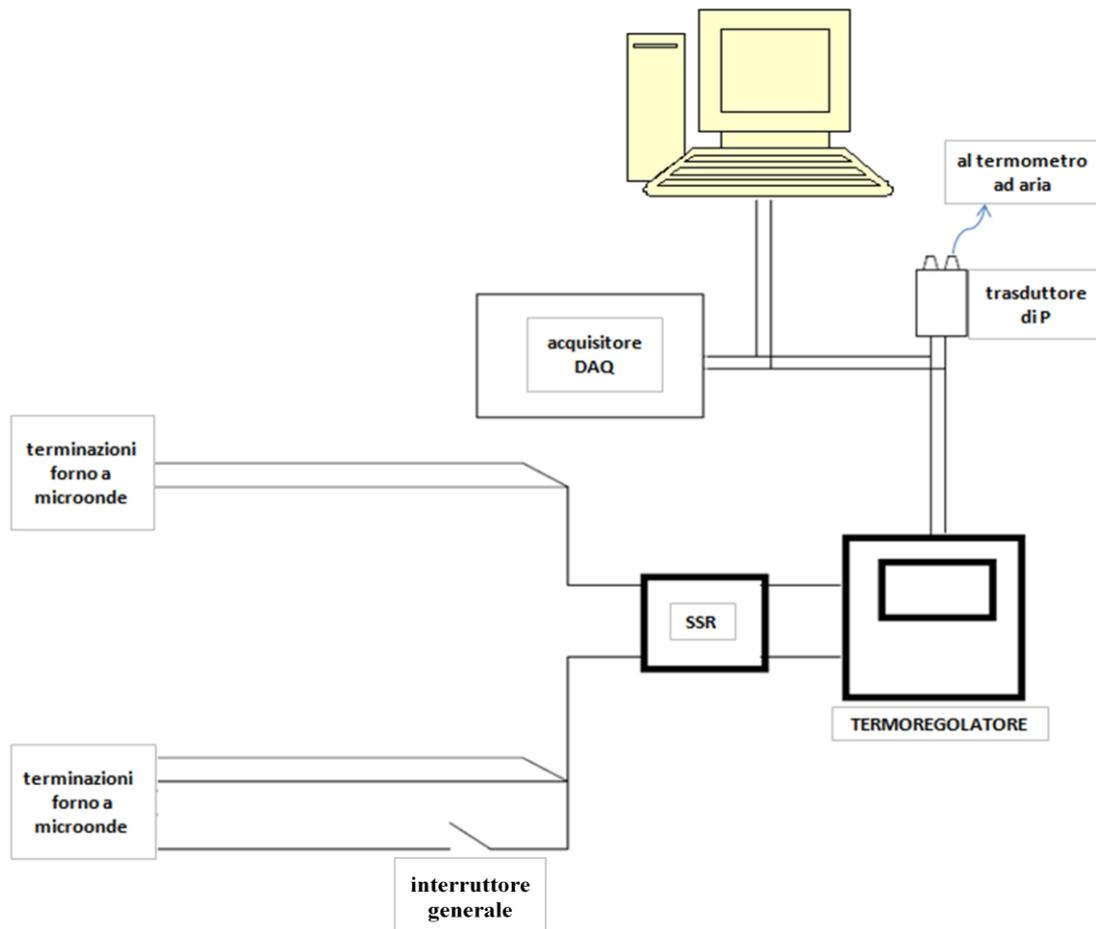


**Fig. 6. 7.** *Correlazione tra la temperatura misurata e la tensione inviata al termoregolatore*

In Fig. 6. 8 e Fig. 6. 9 vengono esposte come si presenta l'apparecchiatura reale con il sistema di controllo termico montato ed una schematizzazione del sistema di regolazione messo a punto. Per l'azione di accensione e spegnimento del magnetron sono sfruttati gli stessi circuiti interni al forno a microonde che già nei normali utilizzi compiono questa azione.

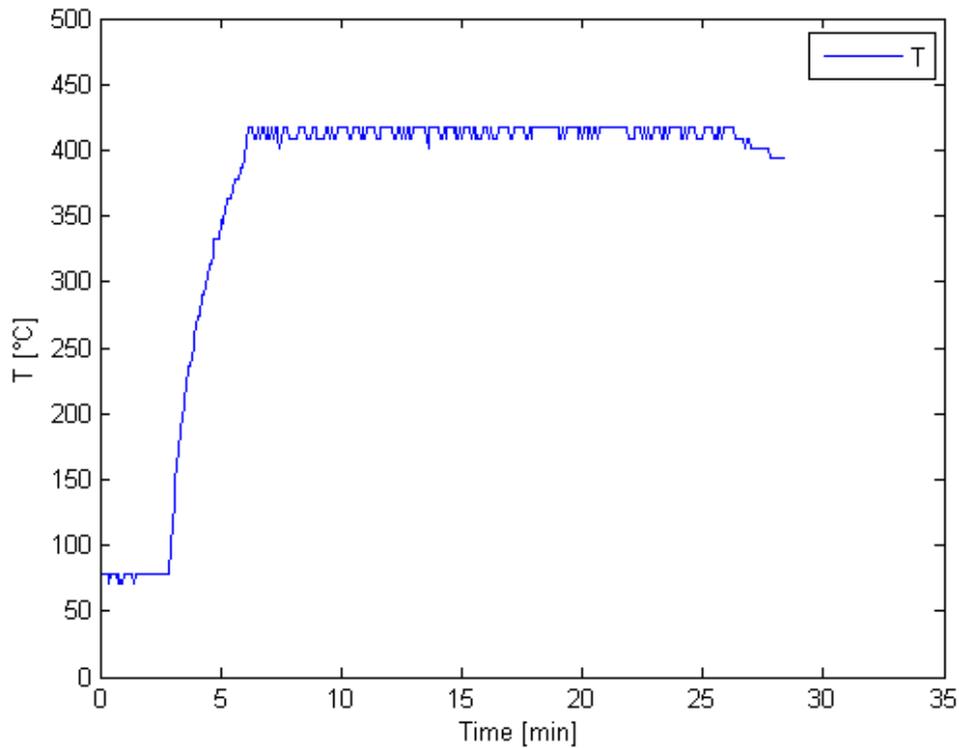


**Fig. 6. 8.** *Apparecchiatura completa di sistema di regolazione della temperatura.*

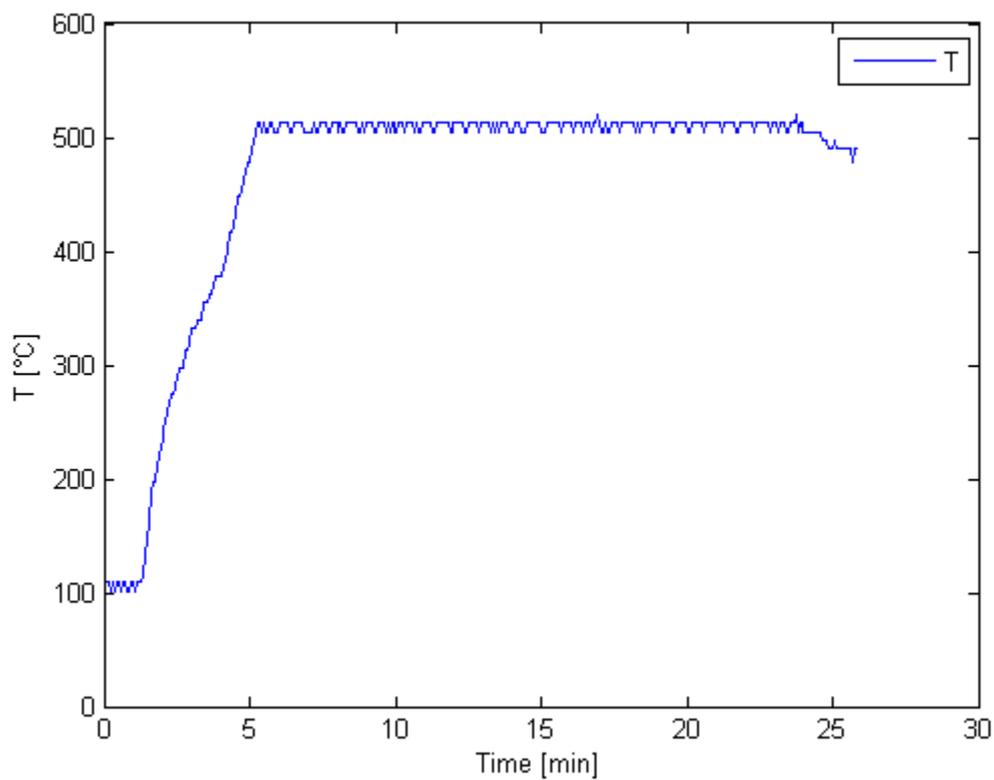


**Fig. 6. 9.** *Schematizzazione semplificata dei collegamenti tra le componenti del sistema di misurazione e controllo della temperatura..*

Dopo la messa a punto del sistema di controllo e regolazione della temperatura è stato possibile eseguire alcuni test preliminari di riscaldamento di carburo di silicio impostando diverse soglie di temperatura allo stazionario per verificare l'efficienza e la prontezza del sistema di regolazione. Alcuni dei test eseguiti sono esposti nei grafici in Fig. 6. 10 ed in Fig. 6. 11.

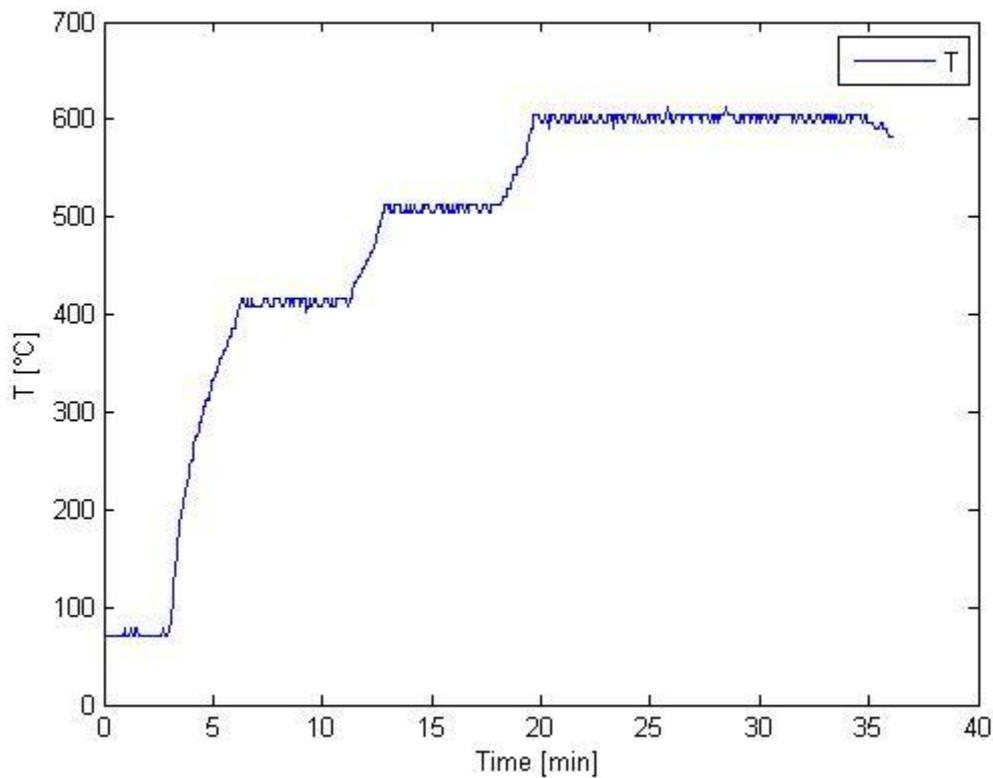


**Fig. 6. 10.** *Regolazione della temperatura con regolatore di tipo on-off a circa 400 °C.*



**Fig. 6. 11.** *Regolazione della temperatura con regolatore di tipo on-off a circa 500 °C.*

Questi due primi test di regolazione hanno fornito buoni risultati dal punto di vista della prontezza del sistema di regolazione. La risposta dal punto di vista dell'isolamento termico creato appositamente all'interno della cavità del forno a microonde è stata inoltre molto buona, consentendo un raffreddamento contenuto nei cicli di off, che occupavano un tempo adeguatamente lungo tale da non dover dare al magnetron pulsazioni troppo rapide che avrebbero corso il rischio di danneggiarlo. In Fig. 6. 12 è esposto infine un test in cui si è voluto spingere il riscaldamento fino a temperature compatibili con quelle che caratterizzano il processo di steam reforming. Il riscaldamento è stato condotto attraverso step a temperature intermedie per non rischiare di surriscaldare troppo l'elettronica.



**Fig. 6. 12.** Test di riscaldamento a 600°C con step a temperature intermedie

Come si può notare, il test ha dato un esito molto positivo, permettendoci di prevedere di poter alzare ulteriormente la temperatura di esercizio; test che per ora non è possibile condurre per via dell'inadeguatezza del materiale di cui è composto il termometro ad aria. La realizzazione futura di un termometro ad aria in quarzo permetterà di realizzare test o condurre il processo anche a temperature di un centinaio di gradi superiore, apparentemente senza problemi.

## 6.4. Il catalizzatore

Come già accennato spesso in precedenza, il catalizzatore usato attualmente nel processo di steam reforming è supportato su allumina porosa, composto che esibisce scarsa capacità di riscaldarsi in seguito ad irraggiamento con microonde. Si era quindi deciso di miscelare il catalizzatore con carburo di silicio ai fini di un possibile utilizzo in applicazione con l'apparecchiatura realizzata. Successive ricerche in letteratura riguardo tale argomento ci hanno dato indicazioni riguardo una possibile applicazione del carburo di silicio in forma cristallina beta come supporto per catalizzatori. Questa possibilità dell'impiego del carburo di silicio elimina un importante problema, rendendo lo stesso catalizzatore un buon assorbitore di microonde ed incrementando quindi le rese in termini di potenza da cedere e di spazio da occupare nel reattore; rendendo il tutto estremamente più adatto in vista di successivi sviluppi che possano portare ad applicazioni su scala industriale di questa tecnica. Una ulteriore ricerca specifica ci ha permesso di trovare e contattare un'azienda che produce supporti in carburo di silicio per catalizzatori, la quale ci ha consentito di acquistarne un campione per il proseguimento futuro di questo progetto. Quest'azienda produce supporti per catalizzatori in carburo di silicio disponibile in varie granulometrie e forme, come mostrato in Fig. 6. 13, permettendo quindi di immaginare impieghi simili ai classici supporti in altri materiali più comuni.

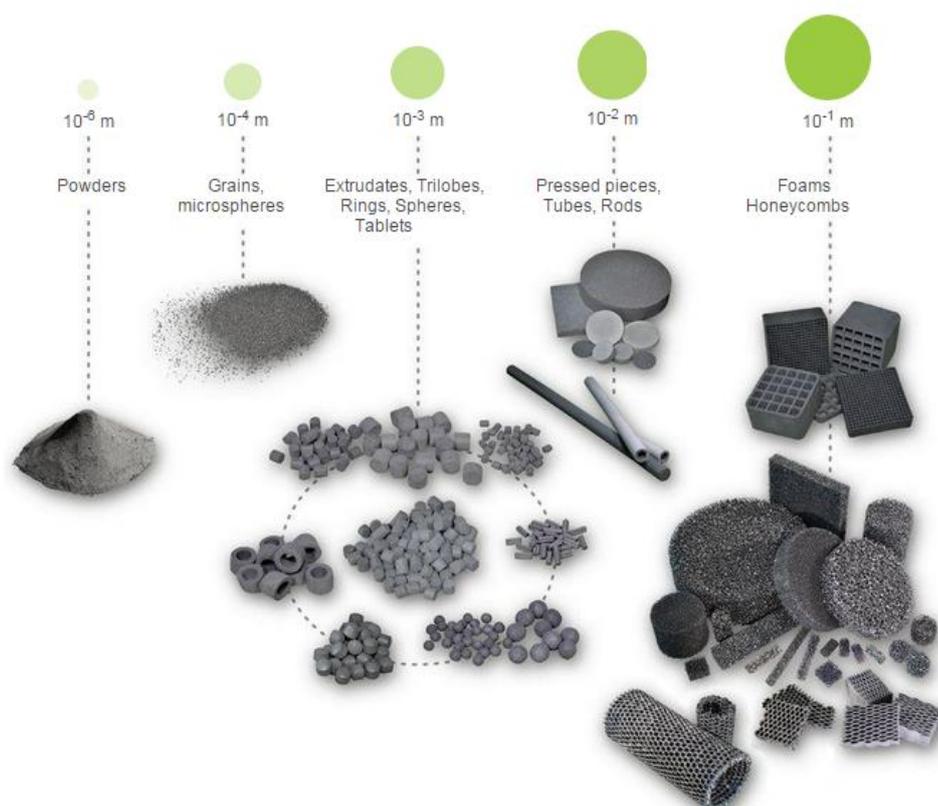


Fig. 6. 13. Geometrie e granulometrie a cui si presta il supporto in carburo di silicio. Immagine tratta da [www.sicatcatalyst.com](http://www.sicatcatalyst.com).

Il supporto che è stato ordinato, in funzione dell'adattamento a successivi test di steam reforming sul modello di quelli già condotti abitualmente nel laboratorio, consiste in grani macinati con diametro medio delle particelle che va da 800 a 1000 micrometri, le cui specifiche caratteristiche sono esposte nella tabella 6-2.

**6-2** Caratteristiche meccaniche del supporto in SiC acquistato. (tratto da brochure di SICAT)

BET Surface Area	25 m <sup>2</sup> /g
Microporous Surface Area	< 5 m <sup>2</sup> /g
Pore Volume (measured by water absorption)	0,40 cc/g
Crushing Strength	70 N/mm

Il prodotto acquistato presenta un'elevata purezza; nello specifico viene riportata in tabella 6-3 un'analisi chimica del prodotto.

**6-3** Purezza del supporto in carburo di silicio acquistato.

Impurità presenti nel composto	concentrazione [ppm]
Fe	60
Al	15
Ca	80
Na	80
K	100
S	50

La successiva operazione di deposizione del Nichel sul supporto in questione verrà realizzata all'interno dei laboratori dell'università di Padova in collaborazione con la facoltà di scienze chimiche. Il Nichel viene depositato per impregnazione come ossido di Nichel; prima dell'utilizzo subirà quindi una riduzione a Nichel metallico con idrogeno.

## 6.5. Sviluppi futuri

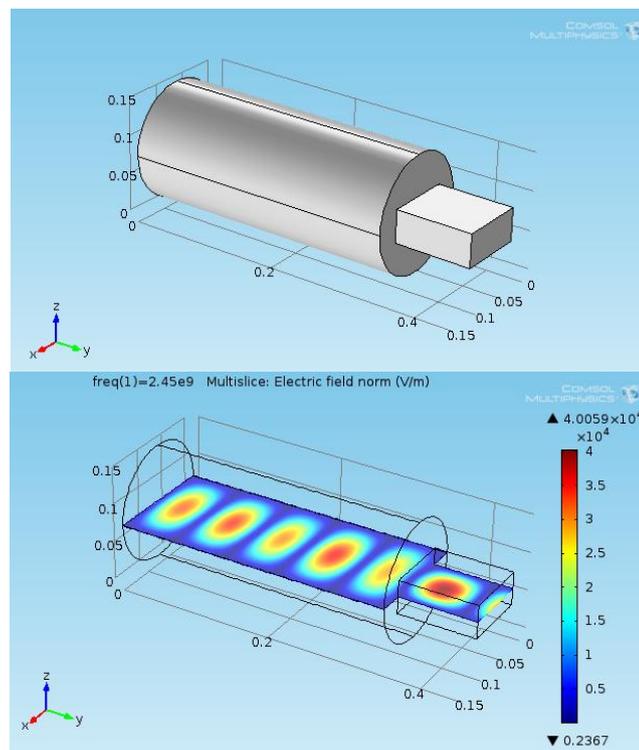
In questa tesi si è dato il via ad un nuovo campo di ricerca con la creazione di un'apparecchiatura che permetterà lo studio dell'efficacia di questa nuova modalità per il trasferimento di calore.

Apparecchiatura finalizzata in questo studio al processo di steam reforming, ma che può venire adattata in modo semplice ad una vasta gamma di processi.

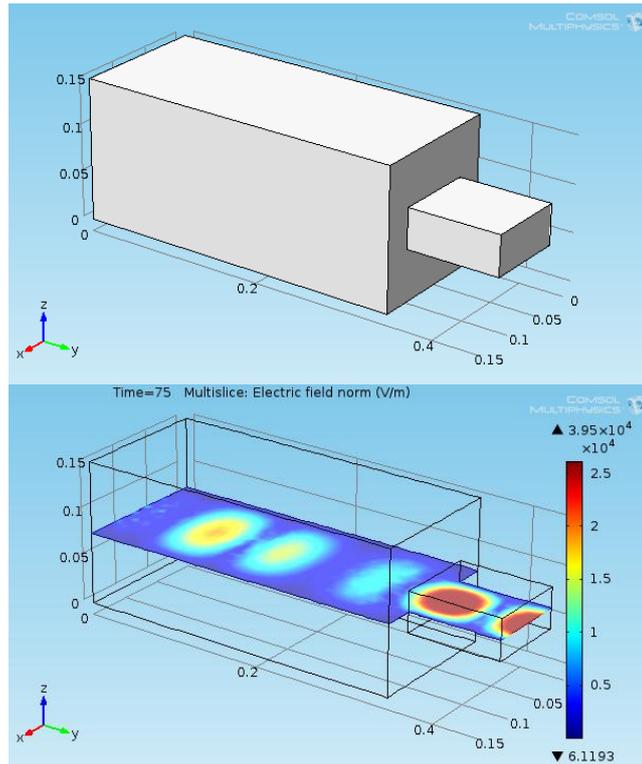
Lo studio attuato per via numerica grazie al software Comsol Multiphysics ha generato una base di partenza per un approccio, parallelo a quello sperimentale, che può consentire di progettare una nuova cavità allo scopo di massimizzare la quantità di potenza generata dal magnetron che effettivamente viene dispersa sotto forma di calore dal carico da riscaldare e realizzare simulazioni tese a verificare possibili scale-up di questa apparecchiatura.

Esempi di cavità volti a massimizzare la potenza che viene ceduta al carico da riscaldare sono mostrati nelle prossime figure. Da notare l'utilizzo di una guida d'onda rettangolare, nodo fondamentale nel passaggio da questa apparecchiatura prototipo ad una con prestazioni più ottimizzate. La guida d'onda rettangolare fa sì che l'unico modo propagato sia il  $TE_{1,0}$  con notevole semplificazione nelle operazioni di previsione delle zone ad alta intensità di campo elettrico.

Nelle figure Fig. 6. 14 e Fig. 6. 15 sono mostrati prototipi simulati con il modello in Comsol Multiphysics, realizzati semplificando in più possibile la geometria della cavità.



**Fig. 6. 14.** Prototipo di cavità cilindrica e intensità del campo elettrico su un piano centrale

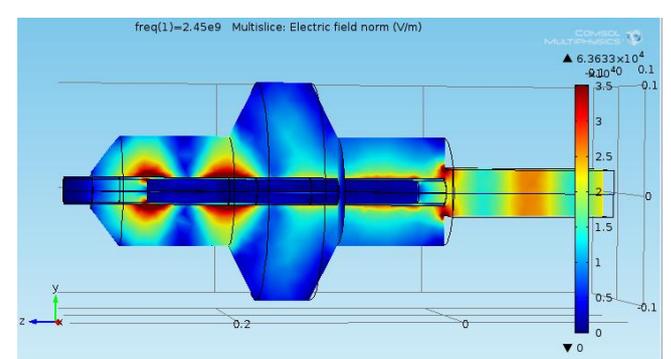
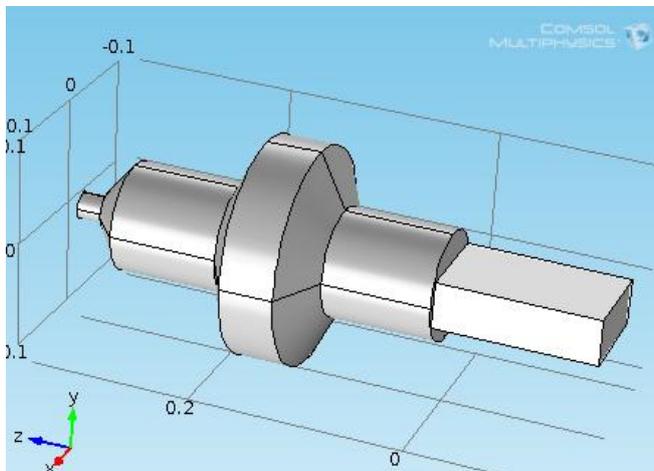
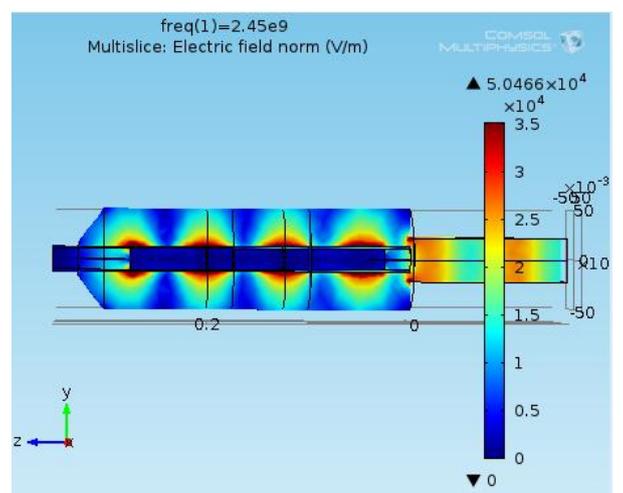
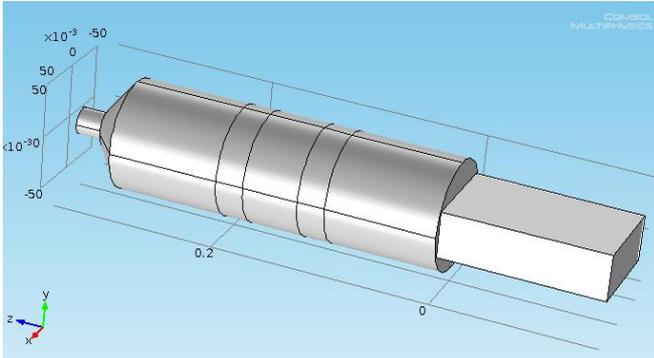
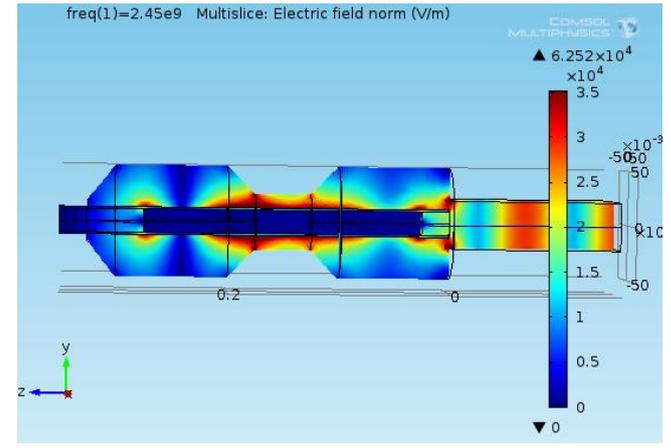
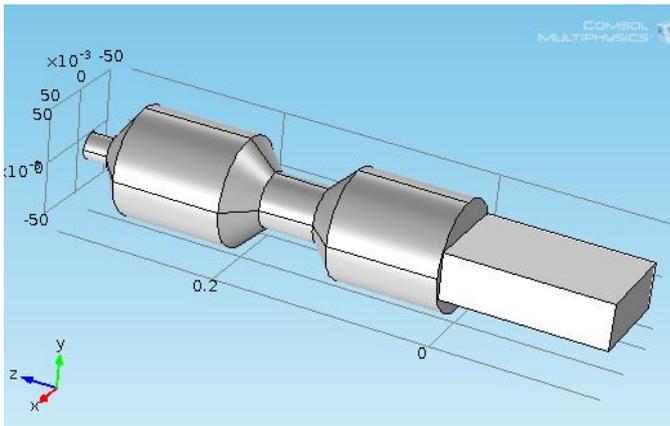


**Fig. 6. 15.** Prototipo di cavità rettangolare e intensità del campo elettrico su un piano centrale

Queste due simulazioni sono state svolte con una cavità vuota allo scopo di analizzare solamente la distribuzione dell'intensità del campo elettrico generato dalle onde elettromagnetiche allo stazionario.

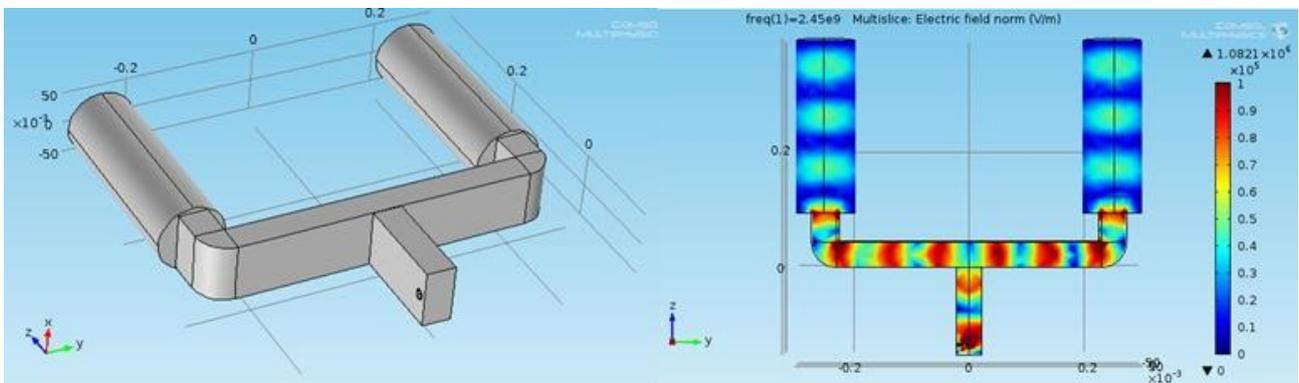
Altro tipo di studio su possibili prototipi può coinvolgere il tentativo di uniformare il campo elettrico lungo l'asse in cui viene disposto il reattore con il letto catalitico. A tale scopo può essere utile pensare di modificare la distribuzione del campo elettrico all'interno della cavità agendo sulla forma delle pareti della cavità con rientranze o bombature che vadano a causarne disturbi.

Nelle immagini di Fig. 6. 16 è evidenziato come questo tipo di modifiche influenzino il campo elettrico. Interessante notare come nel caso senza bombature la sinusoidalità della distribuzione del campo elettrico garantisca una certa costanza nella distribuzione di zone calde e zone meno calde lungo l'asse di propagazione. Un'altra importante considerazione la si può trarre dal prototipo in cui è presente una strozzatura, la quale genera una zona centrale ad alta intensità di campo elettrico piuttosto costante in una lunghezza relativamente grande, che permette di garantire una certa focalizzazione del riscaldamento in quella determinata zona.

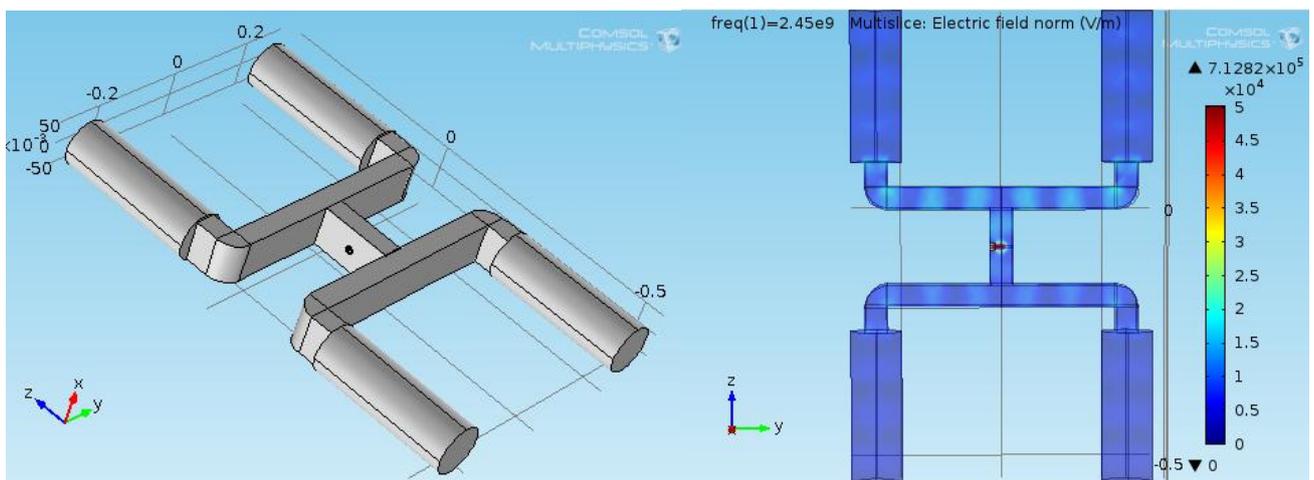


**Fig. 6. 16.** Esempi di modifiche nella forma della cavità e rispettive distribuzioni dell'intensità del campo elettrico su un piano centrale

Un altro fattore analizzato solo da un punto di vista qualitativo consiste nel fatto di prevedere come un unico magnetron possa alimentare più cavità; elemento che potrebbe avere un ruolo in possibili studi legati sia allo scale-up che all'efficienza energetica dell'apparecchiatura. Nelle figure seguenti vengono esposte due possibili varianti chiamate “a T” e “a doppia T” in cui si può notare come la radiazione del magnetron possa essere condotta in modo simmetrico a più cavità, purchè naturalmente le dimensioni della guida d'onda siano compatibili con le caratteristiche discusse nel capitolo 1. Il parametro più interessante da notare è la simmetria con cui si distribuisce il campo elettrico, elemento fondamentale in quanto il controllo termico agirebbe sull'unico magnetron presente.



**Fig. 6.17.** Prototipo di cavità con guida d'onda a T. Vista esterna e campo elettrico su un piano centrale.



**Fig. 6.18.** Prototipo di cavità con guida d'onda a doppia T. Vista esterna e campo elettrico su un piano centrale.

## Conclusioni

Durante questa tesi è stata messa a punto un'apparecchiatura per la conduzione del processo di steam reforming di metano fornendo l'energia necessaria attraverso la radiazione a microonde. Come sorgente di radiazione a microonde si è deciso di adottare un forno a microonde commerciale. Come reattore si è deciso di adottare un tubo in quarzo essendo quest'ultimo trasparente alle microonde e resistente alle alte temperature di reazione.

Per l'ottenimento di un'apparecchiatura adatta è stato necessario risolvere determinati problemi che ostacolavano il raggiungimento dei risultati voluti. Tra i problemi principali incontrati e risolti vi era la necessità incrementare l'isolamento termico del reattore per consentire il raggiungimento delle temperature volute semplificando le operazioni di riscaldamento e controllo termico, la necessità di incrementare l'isolamento elettromagnetico della struttura al fine di garantire maggior sicurezza per gli operatori, la necessità incrementare la ventilazione della componente elettronica per consentire lunghi tempi di esercizio senza incorrere in possibili danneggiamenti ed infine la necessità di incrementare il rendimento del riscaldamento in termini di potenza ceduta al carico da riscaldare.

Tutte queste problematiche sono state risolte in modo soddisfacente ed è stato messo a punto un sistema di controllo termico del tipo on-off che agisce accendendo e spegnendo il magnetron del forno a microonde per il mantenimento della temperatura al valore desiderato. Per la misura della temperatura all'interno della cavità del forno a microonde è stato messo a punto un metodo innovativo costituito da un termometro in vetro boro silicato che, grazie ad un trasduttore di pressione, permette di correlare la pressione di un volume d'aria interno al termometro con la temperatura dell'ambiente in cui è immerso il termometro stesso.

Parallelamente all'attività sperimentale è stata inoltre svolta un'attività di tipo numerico che ha permesso di ricavare un modello con il software Comsol Multiphysics che, una volta validato da prove sperimentali, ha svolto un'azione di supporto all'attività sperimentale. Questo modello numerico sarà inoltre uno strumento importante per ulteriori miglioramenti dell'apparecchiatura o progettazione di nuove apparecchiature con qualità migliori.

Come ultimo e importante traguardo è stato pensato di mettere a punto un catalizzatore supportato su un materiale diverso dalla classica allumina porosa. Il nuovo catalizzatore sarà supportato su carburo di silicio in forma cristallina beta, che permetterà di fornire al catalizzatore stesso buone capacità di riscaldamento in forno a microonde.

Questo prototipo di apparecchiatura apre la strada ad una serie di ulteriori studi con lo scopo di verificare gli effetti del riscaldamento a microonde sul processo di steam reforming e migliorarne ulteriormente le prestazioni per far sì che questa tecnologia possa competere con i metodi di riscaldamento convenzionale e costituirne in futuro una valida alternativa

## Riferimenti bibliografici

- [1] R.J. Meredith (1998). Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating. IEE Power Series 25, London (U.K).
- [2] Ashim K. Datta (2001). Handbook of Microwave Technology for Food Application. Marcel Dekker, Inc., New York (U.S.A).
- [3] S. Chandrasekaran, Srinivasan Ramanathan, and Tanmay Basak (2011). Microwave material processing. AIChE J. 58, 330-363.
- [4] J. Krupka, K. Derzakowski, B. Riddle and J. Barker-Jarvis (1998). A dielectric resonator for measurements of complex permittivity of low loss dielectric materials as a function of temperature. Meas. Sci. Technol. 9, 1751-1756 (U.K).
- [5] F. Prete (2010). Sintesi e caratterizzazione di nano polveri composite allumina-zirconia, tesi di dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali, Università di Bologna
- [6] C. Perin (2014). Analisi sperimentale di un sistema di riscaldamento a microonde controllabile mediante generatori allo stato solido. Tesi di laurea magistrale in Ingegneria Elettrica. Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Padova.
- [7] D.M.Pozar (1998), Microwave Engineering, 4<sup>th</sup> edition. John Wiley and Sons, Inc., (U.S.A).
- [8] K. Aasberg-Petersen, J.H. Bak Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P Seier Christensen, C. Stub Nielsen, S.E.L. Winter Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen (2001). Technologies for large-scale gas conversion. Applied Catalysis A: General 221, 379-387 (Danimarca).
- [9] T.L.Roussi re (2013). Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at High Pressure. Fakult t f r Chemie und Biowissenschaften Karlsruher Institut f r Technologie (KIT) Universit tsbereich genehmigte.

- [10] M. Zahedi nezhad, S. Rowshanzmir, M.H. Eikani (2009). Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 1292-1300 (Iran).
- [11] D. Pakhare, J. Spivey (2014). A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 43, 7813 (U.S.A.).
- [12] B.Fidalgo, J.A. Menéndez (2012). Study of Energy consumption in a laboratory pilot plant for microwave-assisted CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. *Fuel Processing Technology* 95, 55-61 (Spagna).
- [13] Qinglong Xie, Fernanda Cabral Borges, Yanling Cheng, Yiqin Wan, Yun Li, Xiangyang Lin, Yuhuan Liu, Fida Hussain, Paul Chen, Roger Ruan (2014). Fast microwave-assisted catalytic gasification of biomass for syngas production and gas removal. *Bioresource Technology* 156, 291-296 (U.S.A.).
- [14] W.H. Chen, B.J. Lin (2013). Hydrogen production and thermal behavior of methanol autothermal reforming and steam reforming triggered by microwave heating. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 9973-9983 (Taiwan).
- [15] S. Farag, D. Fu, P.G. Jessop, J. Chaouki (2014). Detailed compositional analysis and structural investigation of a bio-oil from microwave pyrolysis of kraft lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 109, 249-257 (Canada).
- [16] S. Farag, J. Chaouki (2014). A modified microwave thermo-gravimetric-analyzer for kinetic purposes. *Applied Thermal Engineering*, 1-8 (Canada).
- [17] B. Fidalgo, A. Domínguez, J.J. Pis, J.A. Menéndez (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 4337-4344 (Spagna).
- [18] S. Gunduz, T. Dogu (2015). Hydrogen by steam reforming of ethanol over Co-Mg incorporated novel mesoporous alumina catalysts in tubular and microwave reactors. *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169, 497-508 (Turchia).



