

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**SIMULAZIONE DI UN REATTORE A MICROONDE PER
REFORMING DI GAS NATURALE CON VAPORE**

Relatore: Prof. Paolo Canu

Correlatore: Ing. Christian Bianchi

Laureando: FABIO PACCANARO

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

Riassunto

In questa tesi viene presentato un modello 3D realizzato con un codice di simulazione multi-fisica (*Comsol Multiphysics*), in grado di simulare un reattore tubolare a letto impaccato utilizzato per la produzione di idrogeno attraverso la reazione di *steam reforming*. Il reattore che ospita la reazione fortemente endotermica non verrà riscaldato per mezzo di tecniche convenzionali (convezione, conduzione, ecc.), ma verrà riscaldato per mezzo di radiazioni a microonde.

Il modello riproduce, quindi, la geometria di un comune forno a microonde in cui è inserito il reattore tubolare e ha come obiettivo quello di descrivere la distribuzione del campo elettromagnetico all'interno del forno, lo sviluppo di calore prodotto dalle microonde all'interno del reattore e la distribuzione di temperatura, la fluidodinamica all'interno del reattore e il trasporto di specie chimiche con reazione.

In particolare si vuole osservare in che modo avviene il riscaldamento del letto catalitico e quindi i gradienti di temperatura nella zona di reazione, al fine di confrontare il sistema con un reattore riscaldato in modo convenzionale. Il riscaldamento a microonde dovrebbe essere, infatti, un riscaldamento di tipo volumetrico, privo di gradienti radiali di temperatura, mentre il riscaldamento per conduzione alla parete ha come conseguenza dei gradienti radiali che influiscono sulla conversione finale dei reagenti e quindi sulla resa della reazione.

Dopo aver fatto il confronto tra i due metodi di riscaldamento si verificherà che i gradienti radiali sono effettivamente più marcati nel reattore riscaldato in modo tradizionale, attraverso la parete.

Verranno valutate anche le prestazioni del reattore riscaldato a microonde valutandone la conversione dei reagenti, le frazioni molari dei prodotti in uscita e il rapporto tra idrogeno e monossido di carbonio prodotti.

Indice

INTRODUZIONE.....	1
CAPITOLO 1 – Analisi critica dello stato dell’arte.....	3
1.1 STUDI SPERIMENTALI SUL RISCALDAMENTO A MICROONDE.....	3
1.1.1 Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst.....	4
1.1.2 Microwave-assisted dry reforming of methane.....	6
1.2 SIMULAZIONI NUMERICHE DEL RISCALDAMENTO A MICROONDE.....	9
1.2.1 Numerical predictions on thermal characteristic and performance of methanol steam reforming with microwave-assisted heating.....	9
1.3 CONSIDERAZIONI FINALI SULLA LETTERATURA.....	13
CAPITOLO 2 – Modello cinetico dello <i>steam reforming</i> e proprietà di trasporto dei materiali.....	15
2.1 CENNI TEORICI SULLO STEAM REFORMING.....	15
2.2 MECCANISMO DI REAZIONE DI XU E FROMENT.....	16
2.3 MECCANISMO DI REAZIONE IMPLEMENTATO NEL MODELLO NUMERICO...	19
2.4 MATERIALI DEL MODELLO E LORO PROPRIETÀ.....	23
2.4.1 Esempio di proprietà in funzione della temperatura.....	24
2.4.2 Coefficienti di diffusione binari.....	28
2.5 CALORI DI REAZIONE.....	30
CAPITOLO 3 – Il modello numerico.....	33
3.1 LA GEOMETRIA.....	33
3.2 LA MESH.....	37
3.2.1 Mesh nella cavità e nella sorgente delle microonde.....	38
3.2.2 Mesh nel reattore.....	39
3.3 LE FISICHE DEL MODELLO.....	41
3.4 EQUAZIONI DEL MODELLO.....	42
3.4.1 Onde elettromagnetiche.....	42
3.4.2 Trasmissione del calore.....	43
3.4.3 Campo di moto.....	45
3.4.4 Trasporto di specie chimiche.....	47
3.5 ACCOPPIAMENTI TRA LE FISICHE.....	48
3.6 STUDIO E METODO NUMERICO.....	50

3.7 CONSIDERAZIONI SUL MODELLO NUMERICO.....	52
CAPITOLO 4 – Risultati delle simulazioni.....	53
4.1 STUDIO DEL CAMPO ELETTRIMAGNETICO.....	53
4.2 RISULTATI DELLO STUDIO TRANSITORIO.....	55
4.2.1 Profili di temperatura.....	55
4.2.2 Profili di velocità e pressione.....	59
4.2.3 Cinetica: profili di conversione, concentrazione e frazione molare.....	63
4.2.4 Potenza termica richiesta dallo <i>Steam reforming</i>	71
4.3 CONFRONTO CON UN REATTORE RISCALDATO PER CONDUZIONE ALLA PARETE.....	73
4.4 INFLUENZA DI ALCUNI FATTORI SULL'ACCURATEZZA DEL MODELLO.....	77
Conclusioni.....	83
Riferimenti bibliografici.....	85

Introduzione

Nella realtà industriale odierna, i temi dell'energia e del risparmio energetico rivestono un ruolo sempre più importante e propongono sfide sempre più complicate a chi opera nel settore scientifico e tecnologico.

C'è grande interesse, da parte delle industrie e di chi fa ricerca, nel trovare nuove tecnologie e nuove soluzioni che permettano di migliorare i processi industriali aumentandone le rese produttive e diminuendo allo stesso tempo i consumi energetici.

Nell'industria chimica i processi che richiedono un elevato consumo energetico sono, per esempio, i processi in cui vengono coinvolte reazioni endotermiche ad alte temperature, ossia reazioni in cui c'è una grande richiesta di calore.

Un importante processo che appartiene a questa categoria è lo *steam reforming* per la produzione di idrogeno, gas molto importante come intermedio in diversi processi chimici e ritenuto il "combustibile del futuro".

Facendo reagire metano e acqua a temperature superiori ai 600 °C in presenza di opportuni catalizzatori vengono prodotti i cosiddetti gas di sintesi (CO, H₂), di cui l'idrogeno è ovviamente il prodotto di maggior interesse.

Attualmente gli impianti di *steam reforming* utilizzano dei reattori tubolari posti all'interno di una fornace che provvede all'intensa richiesta di calore da parte della reazione. I meccanismi fisici che vengono chiamati in causa nella trasmissione del calore sono quindi conduzione e irraggiamento. La conduzione, in particolare, presenta alcuni svantaggi: importanti gradienti radiali di temperatura si instaurano tra la parete e il centro dei tubi, provocando grandi disomogeneità sulla distribuzione di temperatura nella zona di reazione, che vanno ad influire sulla conversione dei reagenti e sulla resa.

Per far fronte a questi svantaggi si sta analizzando l'utilizzo di alternative tecnologiche in grado di soddisfare la grossa richiesta termica della reazione e di produrre un riscaldamento di tipo "volumetrico", ossia privo di gradienti radiali di temperatura.

Una soluzione di questo tipo, che negli ultimi anni sembra aver suscitato molto interesse anche nei settori alimentare e farmaceutico, è quella di adottare il riscaldamento a microonde.

In questa Tesi si vuole studiare, appunto, questa soluzione applicata allo *steam reforming*, attraverso l'elaborazione di un modello che utilizza codici commerciali di fluidodinamica numerica.

La tecnologia delle microonde è di particolare interesse grazie ai vantaggi che offre nei diversi campi di applicazione: primi fra tutti la limitata presenza di gradienti di temperatura e la velocità di riscaldamento.

Se si pensa, poi, che sostituendolo ad una fornace tradizionale (come può essere il caso dello *steam reforming*) si evita l'utilizzo diretto di combustibili e quindi si riducono le emissioni, si

può concludere che questa tecnologia ha le caratteristiche per essere definita una tecnologia *green*.

Non mancano gli svantaggi, a cui comunque la ricerca sta cercando di proporre delle soluzioni. Per esempio l'impossibilità di riscaldare direttamente i gas, problematica principale nello *steam reforming*, o l'impossibilità di introdurre all'interno di un sistema a microonde materiali conduttori elettrici (termocoppie).

Questa Tesi è strutturata in quattro capitoli: nel primo capitolo vengono riportati tre articoli di letteratura per descrivere lo stato dell'arte, nel Capitolo 2 verrà fatta la descrizione del modello cinetico dello *steam reforming* adottato nel modello numerico, elaborato utilizzando il software *Comsol Multiphysics*, che verrà descritto in dettaglio nel Capitolo 3; per concludere, nel Capitolo 4 verranno riportati i principali risultati ottenuti dal modello.

Il modello rappresenta un forno a microonde commerciale opportunamente modificato all'interno dei laboratori del dipartimento di Ingegneria industriale, per ospitare il reattore tubolare in cui verrà condotta la reazione.

Capitolo 1

Analisi critica dello stato dell'arte

Il riscaldamento a microonde nelle applicazioni chimiche è diventato oggetto di studio, soprattutto nell'ultimo decennio, in quanto è previsto possa essere una valida alternativa ai normali sistemi di riscaldamento anche a livello industriale.

In letteratura sono presenti molti lavori sperimentali in cui vengono condotti processi chimici su scala di laboratorio per mezzo del riscaldamento a microonde. Alcuni tra i principali lavori sperimentali letti sono: lo studio di S. Gunduz e T. Dogu (2015) [9] sull'analisi dell'attività di una serie di catalizzatori a base di Co-Mg per lo steam reforming dell'etanolo condotto sia in reattore tubolare riscaldato con metodo tradizionale sia in reattore a microonde, lo studio di W.H. Chen e B.J. Lin (2013) [5] sullo steam reforming e il reforming autotermico di metanolo in cui viene utilizzato un riscaldamento a microonde e il lavoro di W. Deng *et al* (2014) [6] in cui viene studiata la decomposizione del metano, utilizzando catalizzatori costituiti da residui di pirolisi di fanghi di depurazione acque, all'interno di un reattore a microonde.

Meno diffusi sono invece modelli numerici in cui vengono descritti sistemi in cui siano presenti sia riscaldamento elettromagnetico (microonde) sia reazione chimica.

I modelli numerici elaborati per mezzo, per esempio, di software di fluidodinamica numerica possono costituire, se opportunamente validati, un ottimo strumento in grado di studiare i fenomeni fisici anche su scala più grande di quella di laboratorio e potrebbero quindi essere utili per mettere a punto lo *scale up* di processi finora studiati solamente su piccola scala.

In questo capitolo verrà presentato criticamente qualche esempio di studio di letteratura sulla tecnologia a microonde applicata alle reazioni chimiche e qualche esempio di modellazione numerica.

1.1 Studi sperimentali sul riscaldamento a microonde

Saranno descritti due studi sperimentali in cui vengono confrontati processi chimici condotti sia con metodo di riscaldamento tradizionale sia con riscaldamento elettromagnetico.

Il primo studio riguarda la produzione di syngas a partire da glicerolo, mentre il secondo riguarda la produzione di syngas per mezzo del *dry reforming* di metano.

Tra tutti i lavori sperimentali letti, sono stati scelti questi due studi come esempio sia per la tipologia di reazioni chimiche sia per le condizioni operative adottate, simili al processo analizzato in questa tesi.

1.1.1 Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst.

Un esempio di studio in cui è stato fatto un confronto tra processi chimici condotti con sistema di riscaldamento convenzionale e a microonde è quello di Y. Fernandez, *et al* (2010) [7].

In questo lavoro vengono messi a punto tre processi chimici per la produzione di syngas (H_2 e CO) a partire da glicerolo ($C_3H_8O_3$). I processi testati sono la pirolisi, lo *steam* e il *dry reforming*, ognuno di essi condotto prima con riscaldamento per mezzo di una fornace elettrica e poi con riscaldamento a microonde.

Gli esperimenti sono stati condotti in un reattore tubolare in quarzo in cui è stato posto il catalizzatore costituito da carboni attivi, i quali, nel caso delle microonde, fungono anche da assorbitori delle radiazioni.

La temperatura a cui sono stati condotti i processi è di $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Dai risultati ottenuti sulla distribuzione dei prodotti (gassosi, liquidi, carbonio solido) derivante dai tre processi è stato possibile calcolare la conversione di glicerolo e la resa di H_2 .

Tabella 1.1. Distribuzione dei prodotti (% peso) dalla termovalorizzazione del glicerolo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, mediante riscaldamento convenzionale (EF) e a microonde (MW).

	EF-P	MW-P	EF-SR	MW-SR	EF-DR	MW-DR
Char	1.4	3.7	2.3	1.7	2.1	1.9
Liquid	16.8	12.7	30.8	30.1	18.4	12.5
Gas	81.8	83.6	66.8	68.1	79.8	85.6

P: pyrolysis; SR: steam reforming; DR: dry reforming.

Dalla Tabella 1.1 è possibile già osservare che, fatta eccezione per il processo di pirolisi, negli altri due casi le microonde contribuiscono a diminuire la produzione di composti carboniosi che si vanno a depositare sul catalizzatore e favoriscono la produzione di prodotto gassoso.

I valori tuttavia non sono marcatamente diversi per i due modi di riscaldare e probabilmente comparabili con l'errore sperimentale.

Tabella 1.2. Conversione di glicerolo a prodotti gassosi e rese di idrogeno e syngas durante la termovalorizzazione di glicerolo a 800 °C, mediante riscaldamento convenzionale (EF) e a microonde (MW).

	EF-P	MW-P	EF-SR	MW-SR	EF-DR	MW-DR
Conversion (%)	62.1	70.4	67.8	70.4	70.9	75.6
H ₂ yield (mol H ₂ /mol C ₃ H ₈ O ₃)	1.12	1.38	1.25	1.88	1.17	1.59
H ₂ yield (L _{CS} H ₂ /g feed)	0.27	0.34	0.25	0.38	0.25	0.34
Syngas yield (L _{STP} syngas/g C ₃ H ₈ O ₃)	0.73	0.79	0.77	0.95	0.73	0.99
Syngas yield (L _{STP} syngas/g feed)	0.73	0.79	0.64	0.79	0.65	0.80

P: pyrolysis; SR: steam reforming; DR: dry reforming.

In Tabella 1.2 vengono presentate invece le conversioni e le rese di syngas e idrogeno prodotto per i diversi processi. Alla luce di questi dati, particolare attenzione è stata rivolta allo *steam reforming* poiché è risultato essere il processo con la maggiore resa di H₂.

Per questo processo sono stati testati, quindi, anche diversi rapporti molari H₂O/C₃H₈O₃ in alimentazione e sono state valutate la resa e la conversione al variare di questo rapporto.

I rapporti molari H₂O/C₃H₈O₃ considerati sono: 1, 6, 9.

Tabella 1.3. Conversione di glicerolo a prodotti gassosi e rese di idrogeno e syngas a 800 °C utilizzando diversi rapporti molari H₂O/C₃H₈O₃ (espressi in parentesi), mediante riscaldamento convenzionale (EF) e a microonde.

	EF (1)	EF (6)	EF (9)	MW (1)	MW (6)	MW (9)
Conversion (%)	67.8	63.4	52.3	70.4	64.4	62.3
H ₂ yield (mol H ₂ /mol C ₃ H ₈ O ₃)	1.25	1.52	1.51	1.88	2.86	3.72
H ₂ yield (L _{CS} H ₂ /g feed)	0.25	0.17	0.13	0.38	0.32	0.30
Syngas yield (L _{STP} syngas/g C ₃ H ₈ O ₃)	0.77	0.88	0.84	0.95	1.36	1.70
Syngas yield (L _{STP} syngas/g feed)	0.64	0.40	0.30	0.79	0.62	0.61

Tabella 1.4. Composizione dei gas (% vol.) prodotti dallo steam reforming del glicerolo a 800 °C utilizzando diversi rapporti molari $H_2O/C_3H_8O_3$ (espressi in parentesi), mediante riscaldamento convenzionale (EF) e a microonde.

	EF (1)	EF (6)	EF (9)	MW (1)	MW (6)	MW (9)
H ₂	30.88	34.13	38.21	40.90	46.02	49.10
CO	47.23	45.45	44.07	43.97	43.43	42.67
CO ₂	0.64	1.43	2.03	1.48	1.92	2.09
CH ₄	15.75	15.10	14.12	10.76	7.66	5.67
C ₂ H ₄	3.80	2.82	2.03	2.23	0.72	0.32
C ₂ H ₆	1.71	1.08	0.54	0.67	0.25	0.17
H ₂ + CO	78.10	79.58	82.28	84.87	89.45	91.77
H ₂ /CO	0.7	0.8	0.9	0.9	1.1	1.2

Come evidenziato dalle Tabelle 1.3 e 1.4, nei test in cui vengono utilizzate le microonde la miscela gassosa in uscita è composta da una maggior quantità di H₂, CO e CO₂, e la conversione dei reagenti risulta ovviamente più elevata.

Osservando la Tabella 1.4 c'è un'evidente influenza del rapporto tra i reagenti sulla distribuzione dei prodotti nello *steam reforming*, ma ciò che è interessante osservare è senza dubbio l'effetto positivo delle microonde rispetto alle normali tecniche di riscaldamento, per qualsiasi test effettuato. Inoltre si può osservare anche che utilizzando le microonde, oltre ad aumentare il contenuto di idrogeno, diminuisce la percentuale volumetrica di idrocarburi leggeri prodotti.

Solamente con il riscaldamento a microonde si riesce ad ottenere un rapporto H₂/CO maggiore dell'unità e questo è un fattore di fondamentale importanza considerando che il prodotto di maggior interesse nello *steam reforming* è proprio l'idrogeno.

Gli autori sostengono che il riscaldamento a microonde favorisca le reazioni in fase eterogenea e questo avrebbe come conseguenza una maggior produzione di fase gassosa e una diminuzione del carbone depositato.

1.1.2 Microwave-assisted dry reforming of methane

Lo studio condotto da B. Fidalgo, *et al* (2008) ha come obiettivo quello di studiare il processo di *dry reforming* del metano [8].

Ciò che viene indagato è anche in questo caso il confronto tra l'utilizzo di un sistema di riscaldamento tradizionale e un sistema di riscaldamento a microonde. Viene, inoltre, analizzata l'influenza delle principali variabili operative sul processo per stimare le migliori condizioni in cui operare.

I test sono stati effettuati in un reattore in quarzo (45 cm di lunghezza e 2.2 cm di diametro interno) e sono stati utilizzati dei carboni attivi commerciali come catalizzatore/assorbitore di microonde.

Tabella 1.5. Condizioni operative testate

Run	Temperature (°C)	Heating device	Mass of C/MR ^a (g)	CO ₂ (vol%)	CH ₄ flow (mL min ⁻¹)	VHSV _{CH₄} ^b (L g ⁻¹ h ⁻¹)	VHSV ^c (L g ⁻¹ h ⁻¹)	Time (min)	Weight loss (% min ⁻¹)	H ₂ /CO
a	600	MW ^d	8.0	60	21	0.16	0.40	150	0	0.9
b	700	MW	8.0	60	21	0.16	0.40	300	0.07	0.7
c	800	MW	8.0	60	21	0.16	0.40	300	0.06	0.7
d	800	EF ^e	8.0	50	21	0.16	0.32	300	-0.01	1.0
e	800	MW	8.0	50	21	0.16	0.32	300	0.02	0.8
f	800	MW	11.5	50	65	0.34	0.68	300	0.06	0.7
g	800	MW	13.0	50	100	0.46	0.92	300	0.05	0.8
h	900	MW	8.0	50	21	0.16	0.32	-	-	-
i	700	MW	8.0	45	21	0.16	0.29	150	0.01	1.1
j	800	MW	8.0	45	21	0.16	0.29	300	0.02	0.9
k	800	MW	8.0	35	21	0.16	0.25	150	0.01	1.4

a C/MR, catalyst and microwave receptor.

b Volumetric hourly space velocity of CH₄, defined as $VHSV_{CH_4} = \text{flow rate of CH}_4 \text{ (L h}^{-1}\text{)}/\text{mass of catalyst (g)}$.

c Total volumetric hourly space velocity, defined as $VHSV = \text{total flow rate (L h}^{-1}\text{)}/\text{mass of catalyst (g)}$, total flow rate being the sum of the flow rates of CH₄ and CO₂.

d MW, single mode microwave oven.

e EF, electric furnace.

In Tabella 1.5 sono riassunte tutte le condizioni operative testate.

Viene studiata l'influenza della temperatura (600 ÷ 900 °C), l'influenza della composizione dei gas reagenti facendo variare il flusso di CO₂ in ingresso e l'influenza della portata totale di miscela in ingresso per unità di massa del catalizzatore, sulle prestazioni del reattore.

I test denominati "d" ed "e" sono stati effettuati utilizzando le stesse condizioni operative ma sistema di riscaldamento diverso.

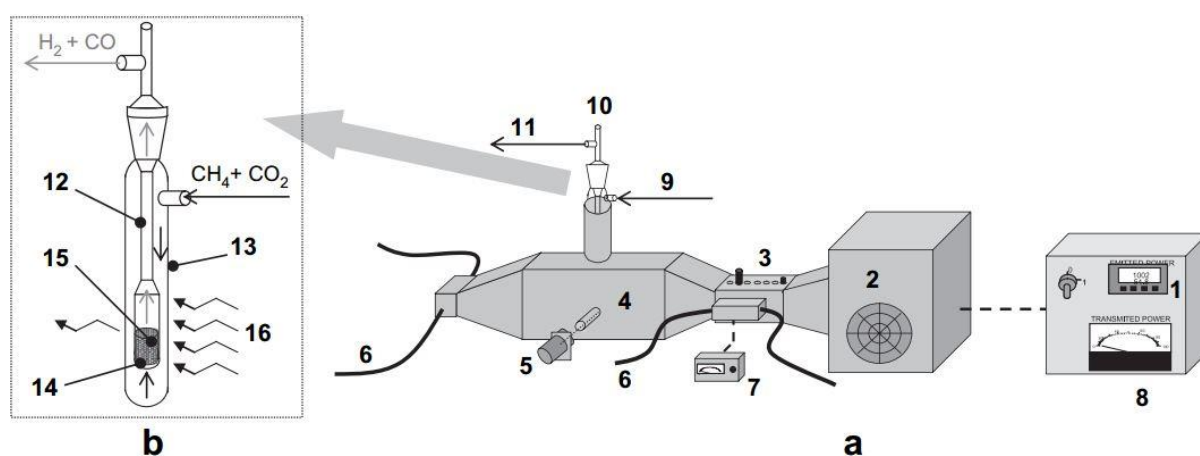


Figura 1.1. (a) Sistema di riscaldamento a microonde in cui è inserito il reattore in quarzo e (b) ingrandimento del reattore in quarzo incamicciato.

In Figura 1.1 è rappresentato uno schema del sistema di riscaldamento a microonde con il quale sono stati effettuati i test per il riscaldamento elettromagnetico.

I test di maggiore interesse di questo studio, come letteratura di riferimento per questa tesi, sono appunto i test “d” ed “e”, effettuati entrambi a 800 °C e della durata di 300 minuti.

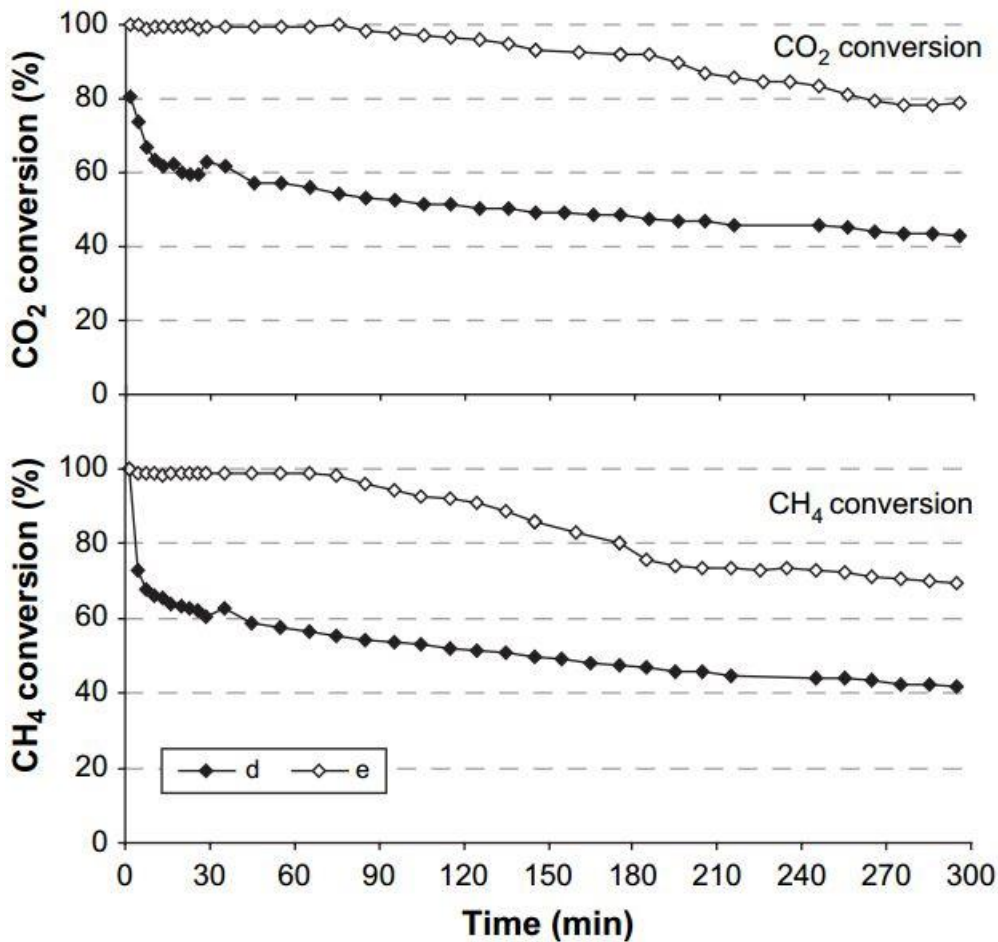


Figura 1.2. Effetto della tipologia di riscaldamento sulla reazione di dry reforming.

Il test “d” è condotto in una fornace elettrica (EF), il test “e” è condotto nel forno a microonde (MW)

In Figura 1.2 è evidente come il riscaldamento a microonde determini una maggior conversione di CO₂ e CH₄.

Gli autori giustificano l’elevata conversione dei reagenti come dovuta al riscaldamento uniforme prodotto dalle microonde, che scaldano direttamente il catalizzatore. L’assenza di gradienti di temperatura comporta una temperatura più elevata e più uniforme all’interno del materiale, che favorisce le reazioni eterogenee.

1.2 Simulazioni numeriche del riscaldamento a microonde

In questo paragrafo verrà analizzato un lavoro di letteratura di tipo modellistico in cui è stato messo a punto un modello in grado di simulare, attraverso un software di fluidodinamica numerica, una reazione chimica condotta con riscaldamento a microonde.

1.2.1 Numerical predictions on thermal characteristic and performance of methanol steam reforming with microwave-assisted heating

Nello studio di Wei-Hsin Chen *et al* (2011) [3] viene utilizzato il software Comsol Multiphysics per costruire un modello numerico in grado di simulare lo *steam reforming* di metanolo in un reattore a letto impaccato con riscaldamento a microonde.

Questo lavoro ha come obiettivo quello di accoppiare la fisica elettromagnetica, la fisica della trasmissione del calore e la cinetica chimica dello *steam reforming* per comprendere e predire i fenomeni fisici che avvengono in questo tipo di sistemi.

In particolare viene analizzata l'influenza delle perdite di calore sulla resa della reazione, e l'influenza del numero di Reynolds sul campo di temperatura nel reattore e sulla resa di reazione.

Il reattore è un tubo in quarzo in cui si possono distinguere una zona non porosa e una zona porosa costituita dal letto catalitico di $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il tubo in quarzo è lungo 21 cm ed il diametro interno è di 2.2 cm. Il letto catalitico è posto ad una estremità del tubo ed è lungo 3 cm. Queste dimensioni e le dimensioni del forno a microonde sono presenti in un precedente articolo degli stessi autori (2010) [4].

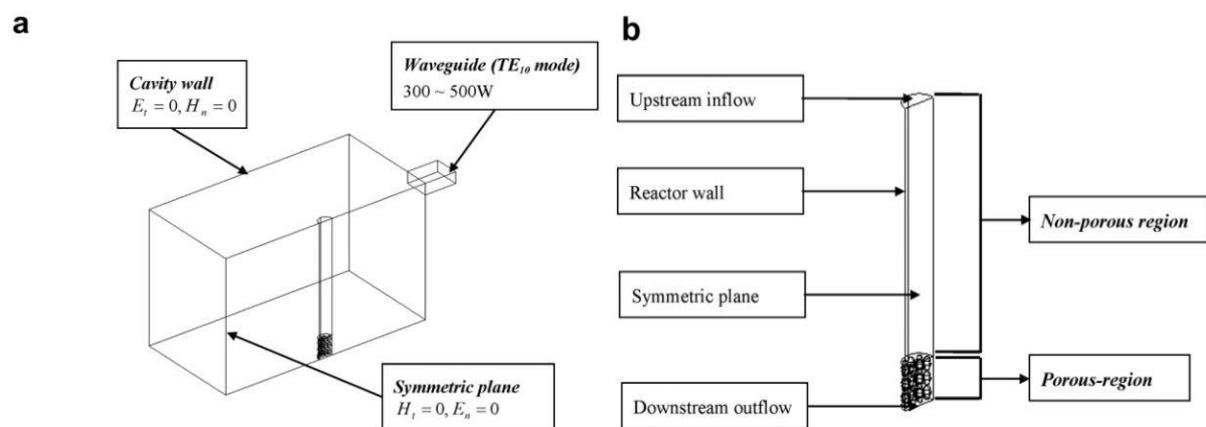
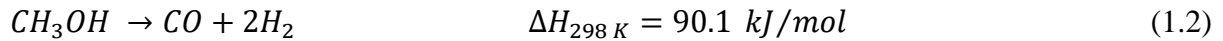
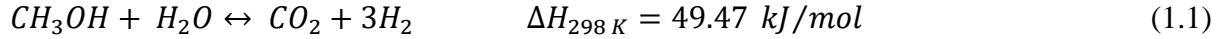


Figura 1.3. (a) Sezione della cavità in cui è posto il reattore tubolare. (b) Sezione lungo l'asse del reattore.

In Figura 1.3 viene rappresentata la geometria del loro modello. È costituita da una cavità semplice con un piano di simmetria che taglia a metà la cavità stessa e il reattore tubolare esattamente a metà. Ciò permette di avere una considerevole riduzione del numero di nodi della mesh su cui andranno effettuati i calcoli.

Sempre nell'articolo appena citato [4], vengono presentate le reazioni considerate per il processo di *steam reforming*:



La reazione (1.1) di *steam reforming* è assunta reversibile ed endotermica mentre la reazione (1.2) di decomposizione del metanolo è assunta irreversibile ed endotermica.

$$R_{sr} = (1 - \gamma)\rho_s k_{sr} C_{CH_3OH} C_{H_2O} \quad (1.3)$$

$$R_{dc} = (1 - \gamma)\rho_s k_{dc} C_{CH_3OH} \quad (1.4)$$

Le equazioni (1.3) e (1.4) sono le velocità di reazione volumetriche considerate nel modello.

Gli autori trascurano la reazione del gas d'acqua sostenendo comunque di predire in maniera accurata la produzione di idrogeno. Nelle (1.3) e (1.4), ρ_s e γ sono rispettivamente la densità del catalizzatore e la porosità del letto.

Il modello risolve le equazioni di Maxwell per la descrizione del campo elettromagnetico, le equazioni di bilancio energetico per descrivere la trasmissione di calore nei solidi e nei fluidi, le equazioni di bilancio di quantità di moto per descrivere il moto del fluido e le equazioni di bilancio di materia per descrivere il consumo e la produzione delle specie chimiche coinvolte nella reazione.

La costruzione di questo modello si basa su delle notevoli semplificazioni, tra le quali le due principali sono sicuramente la simmetria dei fenomeni fisici rispetto al piano verticale e l'indipendenza dalla temperatura di tutte le proprietà dei materiali. Questo permette di semplificare in maniera enorme i calcoli numerici.

Tra i risultati riportati dagli autori, è interessante osservare l'effetto della potenza in ingresso al generatore di microonde sulla distribuzione della temperatura nella zona porosa e non.

Come si può vedere in Figura 1.4, all'aumentare della potenza la temperatura cresce all'interno sia delle zone non porose (a), (b) e (c), sia all'interno delle zona porosa (d), (e) e (f).

Nella zona porosa costituita dal letto impaccato si raggiungono temperature meno elevate rispetto alla zona non porosa e ciò è dovuto allo sviluppo della reazione chimica che avviene solamente nella zona catalitica e che essendo endotermica sottrae calore al sistema.

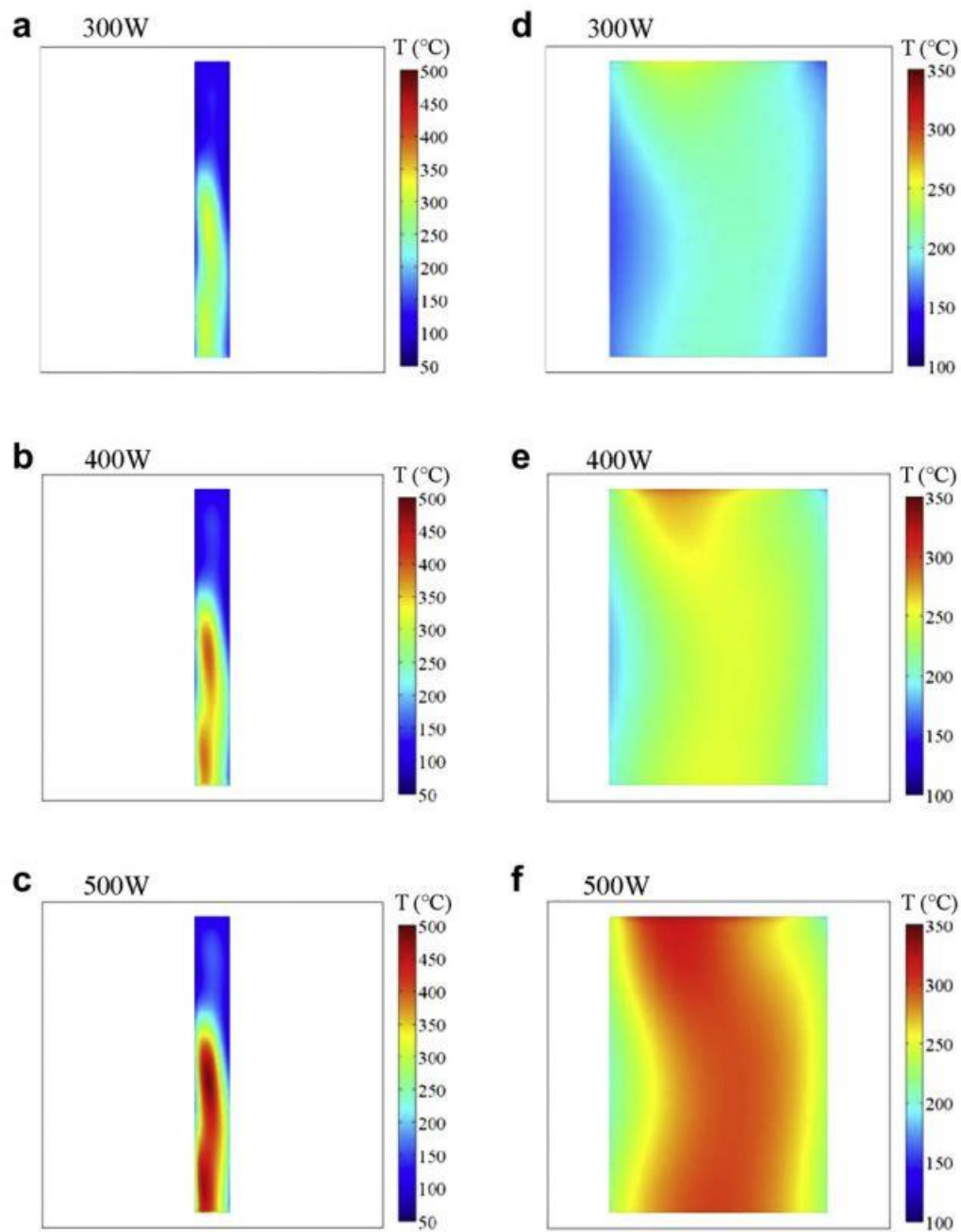


Figura 1.4. Contorni isoterme nella zona non porosa a (a) 300, (b) 400, (c) 500 W e nella zona porosa a (d) 300, (e) 400, (f) 500 W.

Altra analisi interessante riguarda l'influenza del numero di Reynolds sulla temperatura media, sulla conversione del metanolo e sulla resa di H₂.

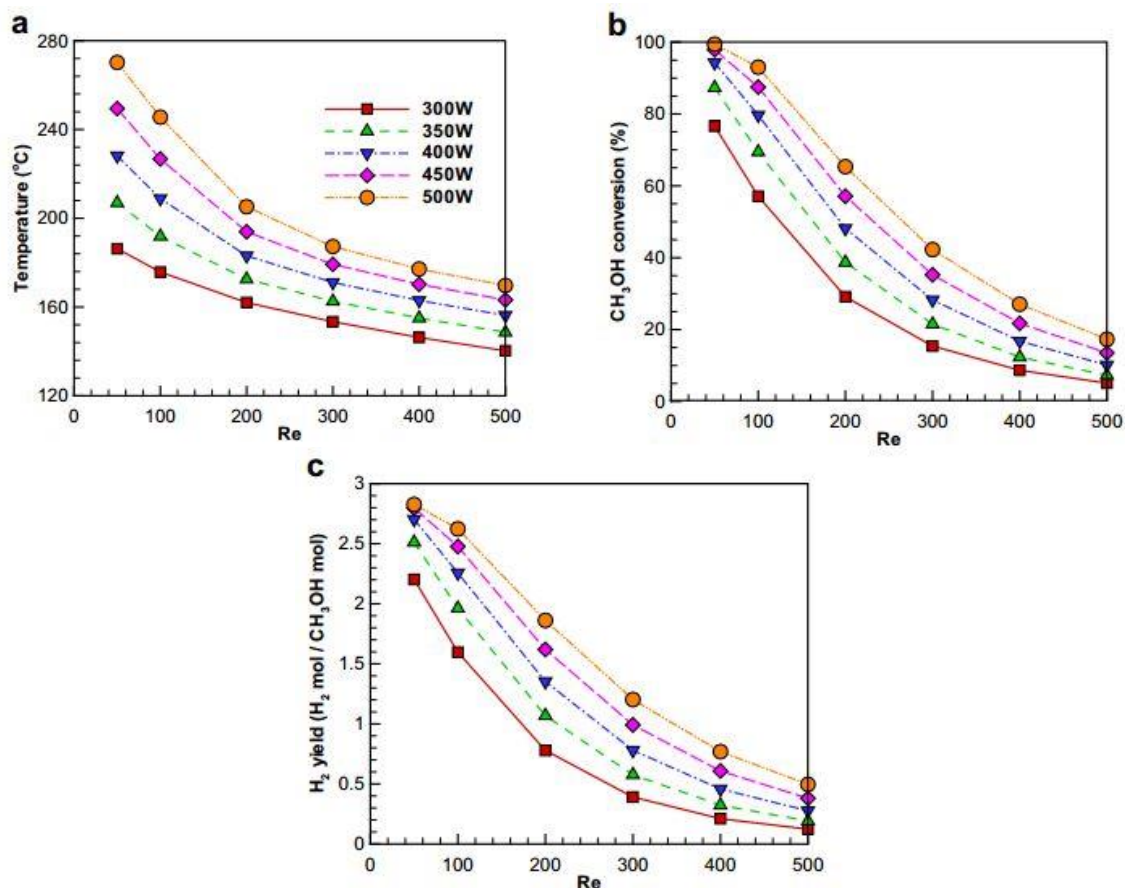


Figura 1.5. (a) Temperatura media, (b) conversione di metanolo e (c) resa di H₂ in funzione del numero di Reynolds e a diverse potenze in ingresso.

In Figura 1.5 si osserva nuovamente che all'aumentare della potenza in ingresso aumenta la temperatura media e di conseguenza aumentano sia la resa di H₂, sia la conversione di metanolo. Maggiore è il numero di Reynolds, minore è la temperatura media e minore è il tempo di residenza e quindi diminuiscono anche resa e conversione. Inoltre fissata la potenza fornita dal forno, all'aumentare del numero di Reynolds aumenta la portata volumetrica di gas reagenti freddi che entrano nel letto catalitico e con essa la richiesta di calore di reazione.

1.3 Considerazioni finali sulla letteratura

Dopo la presentazione degli studi sperimentali è possibile concludere che la tecnologia a microonde sembra avere effettivamente delle influenze positive nelle applicazioni chimiche, almeno per quanto riguarda la scala di laboratorio, in quanto migliorano le conversioni dei reagenti e le rese dei processi.

I modelli numerici, come quello riportato nel paragrafo §1.2, sono dei validi strumenti in grado di prevedere i fenomeni fisici che avvengono all'interno dei processi chimici e permettono di estrarre le stesse informazioni sui processi che si possono ricavare dai test sperimentali di laboratorio, con il vantaggio però, di una minor spesa sia economica sia di tempo.

Modelli numerici molto dettagliati richiedono, però, un elevato costo computazionale e presentano spesso delle complicazioni numeriche difficili da superare.

Per questo motivo molti tra i modelli di letteratura presentano notevoli semplificazioni anche nella rappresentazione dei fenomeni fisici, in maniera tale da riuscire ad ottenere dei risultati che abbiano un senso fisico, ma che purtroppo non sono abbastanza rappresentativi della realtà. Nel modello numerico elaborato in questa Tesi si cercherà di superare alcune delle semplificazioni fisiche che in genere vengono applicate nello studio di letteratura, con l'obiettivo di creare qualcosa di nuovo, che sia abbastanza fedele alla realtà.

Si cercherà di eliminare semplificazioni geometriche utilizzando una geometria reale, priva di piani di simmetria; verranno introdotte proprietà dei materiali in funzione della temperatura e non più costanti; inoltre anche il meccanismo di reazione sarà leggermente più complicato rispetto a quelli normalmente implementati.

Capitolo 2

Modello cinetico dello *steam reforming* e proprietà di trasporto dei materiali

In questo capitolo verranno descritti il meccanismo di reazione, le leggi cinetiche e le proprietà di trasporto di materia e di energia dei diversi materiali utilizzate all'interno del modello numerico.

In letteratura sono reperibili diversi documenti in cui vengono proposti dei meccanismi di reazione per lo *steam reforming*, alcuni più semplici, altri molto dettagliati.

Dopo l'analisi di alcuni di questi studi come quello di Y. Qi *et al* (2014) [10] sulla cinetica di reazione dello *steam reforming* di metano e sull'attività catalitica di catalizzatori a base di Ni preparati da precursori derivati dall'idrotalcite, e il lavoro di S. Appari *et al* (2013) [1] sullo studio di un modello cinetico dettagliato per lo *steam reforming* di biogas condotto su catalizzatori a base di Ni, si è cercato di scegliere un modello cinetico tra i più diffusi in letteratura, non troppo semplificato, ma nemmeno eccessivamente dettagliato, per agevolare, almeno all'inizio, la soluzione del modello numerico.

Dopo un breve cenno teorico (termodinamica e cinetica) sullo *steam reforming*, verrà presentato il meccanismo di reazione proposto da Xu e Froment (1989) [11], implementato nel modello di questa tesi, previa opportune modifiche.

Il modello è piuttosto diffuso in letteratura e viene anche utilizzato, per esempio, nel lavoro già citato di Y. Qi [10].

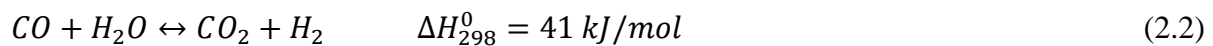
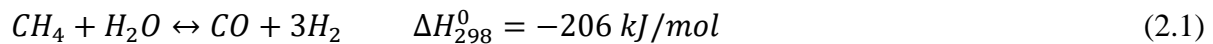
Verranno poi elencati i materiali (gas e solidi) utilizzati nel modello numerico e verrà descritto come vengono inserite le proprietà chimico fisiche in funzione della temperatura.

Sarà dedicato un approfondimento su come sono stati ricavati i coefficienti di diffusione binari delle specie in miscela e di come sono state ricavate le entalpie di reazione.

2.1. Cenni teorici sullo *steam reforming*

Lo *Steam reforming* è uno dei processi chimici principali utilizzati per la produzione di idrogeno, il quale si ricava dalla purificazione dal *syngas* (miscela di H_2 e CO), cioè il prodotto vero e proprio della reazione.

Una delle ragioni per cui è il processo più utilizzato, è la possibilità di ottenere un prodotto avente un maggior rapporto molare H_2/CO rispetto agli altri processi e quindi una maggior quantità di H_2 .



La (2.1) e la (2.2) sono le principali reazioni dello *steam reforming*.

La (2.1) è la reazione vera e propria dello *steam reforming* (endotermica), mentre la (2.2) è la reazione del gas d'acqua (esotermica).

Il processo globale è endotermico e avviene con un aumento del numero di moli, perciò termodinamicamente è favorito da alte temperature e basse pressioni.

Industrialmente si usa operare a temperature comprese tra i 600 e i 1000 °C e le pressioni sono generalmente inferiori a 10 bar.

I catalizzatori utilizzati per questa reazione sono a base di Nichel supportati su Allumina (Al₂O₃).

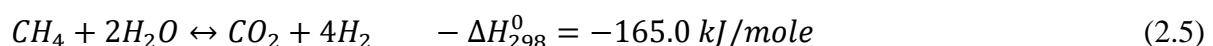
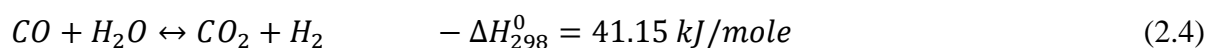
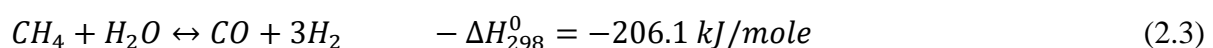
Dal punto di vista termodinamico è molto importante la composizione dei reagenti in ingresso al reattore. Il rapporto molare *steam to carbon* (moli H₂O/moli CH₄) influisce molto sull'equilibrio chimico del processo. In particolare, un largo eccesso di vapore limita la formazione di carbone che costituisce un problema per quanto riguarda la durata del catalizzatore e favorisce l'aumento di conversione del metano. D'altra parte, però, un largo eccesso di vapore comporta una diluizione dei reagenti e un aumento del volume in ingresso al reattore.

2.2 Meccanismo di reazione di Xu e Froment

Una delle teorie più diffuse sulla cinetica dello *steam reforming* è descritta nello studio pubblicato da J. Xu e G. F. Froment (1989) [11].

In questo lavoro viene proposto un meccanismo cinetico per lo *steam reforming*, catalizzato da catalizzatori a base di Ni e Al₂O₃, basato essenzialmente su tre principali reazioni.

Inizialmente vengono proposte 11 probabili reazioni, che verranno poi ridotte a 3 sulla base di considerazioni termodinamiche sui dati sperimentali.



Le (2.3), (2.4) e (2.5) sono le tre reazioni reversibili principali considerate da Xu e Froment. Per queste tre reazioni sono stati ipotizzati degli schemi di reazione e vengono proposte delle espressioni per le velocità di reazione.

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right) / DEN^2 \quad \left[\frac{kmoli}{kg_{cat} \cdot h} \right] \quad (2.6)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad \left[\frac{kmoli}{kg_{cat} \cdot h} \right] \quad (2.7)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right) / DEN^2 \quad \left[\frac{kmoli}{kg_{cat} \cdot h} \right] \quad (2.8)$$

Le (2.6), (2.7) e (2.8) sono le velocità di reazione delle tre reazioni globali espresse per unità di massa del catalizzatore.

Le equazioni iniziali sono scritte in termini di concentrazioni delle specie adsorbite sul catalizzatore, le quali vengono eliminate dalle equazioni per mezzo delle relazioni di equilibrio di Langmuir e dei bilanci sui siti attivi, includendo quelli liberi e quelli occupati. In questo modo, le espressioni ottenute sono scritte in termini di pressioni parziali dei reagenti in fase gas e a denominatore compare il termine DEN che deriva dalle relazioni di assorbimento delle specie adsorbite. Poiché gli autori assumono che le tre reazioni avvengano nello stesso sito attivo, il denominatore compare allo stesso modo nelle (2.6), (2.7) e (2.8).

$$k_i = k_i^0 e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad i = 1,2,3 \quad (2.9)$$

$$K_j = K_j^0 e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}} \quad j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad [bar^{-1}]; \quad K_{H_2O} = [-] \quad (2.10)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \quad [bar^{-1}] \quad (2.11)$$

Le (2.9), (2.10) e (2.11) sono rispettivamente le espressioni generali delle costanti cinetiche delle reazioni delle costanti di assorbimento delle varie specie che prendono parte alle reazioni e del denominatore comune a tutte e tre le espressioni delle velocità di reazione.

Le dimensioni della costante cinetica di reazione k_1 :

$$\left[\frac{kmoli \cdot bar^{0.5}}{kg_{cat} \cdot h} \right]. \quad (2.12)$$

Le dimensioni della k_2 sono:

$$\left[\frac{\text{kmoli}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}} \right]. \quad (2.13)$$

Le dimensioni della k_3 sono:

$$\left[\frac{\text{kmoli}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}^{1.5}} \right]. \quad (2.14)$$

Tabella 2.1. Valore dei fattori preesponenziali delle costanti cinetiche di reazione e delle costanti di assorbimento

k_1^0	k_2^0	k_3^0	K_{CO}^0	$K_{H_2}^0$	$K_{CH_4}^0$	$K_{H_2O}^0$
$4.225 \cdot 10^{15}$	$1.955 \cdot 10^6$	$1.020 \cdot 10^{15}$	$8.23 \cdot 10^{-5}$	$6.12 \cdot 10^{-9}$	$6.65 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^5$

In Tabella 2.1 sono riportati i valori dei fattori preesponenziali, che compaiono nelle espressioni delle costanti cinetiche di reazione e nelle costanti di assorbimento, stimati dagli autori.

Tabella 2.2. Valore delle energie di attivazione per le costanti cinetiche e delle entalpie di assorbimento per le costanti di assorbimento.

E_1	E_2	E_3	ΔH_{CO}	ΔH_{H_2}	ΔH_{CH_4}	ΔH_{H_2O}
[kJ/mole]						
240.1	67.13	243.9	-70.65	-82.90	-38.28	88.68

Nella Tabella 2.2 sono riportati i valori dei parametri cinetici e termodinamici, forniti da Xu e Froment, che compaiono nelle espressioni delle costanti cinetiche di reazione e delle costanti di assorbimento.

La stima dei parametri è stata fatta con il metodo della minimizzazione della somma dei quadrati dei residui pesati sui dati sperimentali delle conversioni ottenuti dagli stessi autori nei test di laboratorio condotti in un reattore tubolare.

Le velocità di produzione e consumo delle singole specie che partecipano alle reazioni viene poi legato alle velocità delle reazioni dalle:

$$r_j = \sum_{i,j} \nu_{ji} R_i \quad \left[\frac{\text{kmoli}_j}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}} \right] \quad (2.15)$$

Nella (2.15) ν_{ij} sono i coefficienti stechiometrici della specie j nella reazione globale i .

In questo articolo (Xu e Froment [11]), però, non vengono forniti i valori delle costanti di equilibrio delle tre reazioni globali K_1 , K_2 e K_3 .

2.3. Meccanismo di reazione implementato nel modello numerico

Il meccanismo di reazione che verrà utilizzato all'interno del modello numerico realizzato in questa tesi è essenzialmente il modello di Xu e Froment descritto nel paragrafo §2.2, con l'aggiunta di alcune piccole modifiche necessarie per correggere le unità di misura delle variabili e renderle adatte al sistema di reazione presente nel modello.

Lo *steam reforming* oggetto di studio di questa tesi è condotto su catalizzatori ipotetici dove gli elementi attivi (Ni e suoi ossidi, eventuali inibitori di formazione di C, ecc) si prevede di depositarli su Carburo di Silicio (SiC), il quale fungerà sia da supporto al catalizzatore che da assorbitore delle microonde. Assumiamo quindi che valga il meccanismo di reazione di Xu e Froment.

Per poter utilizzare il modello è necessario disporre dei valori delle costanti di equilibrio delle tre reazioni globali. Il valore delle costanti di equilibrio K_1 , K_2 e K_3 è ricavato dalla Tesi di Laurea *Modello 2D di un reattore per steam reforming in pressione* (Zampieri, 2015) [12] svolta all'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova. Zampieri ha stimato il valore delle costanti di equilibrio per mezzo di *Cantera*, uno strumento utilizzato per il calcolo di proprietà termodinamiche e di trasporto di miscele reagenti.

Sono state stimate in funzione della temperatura come:

$$K = e^{A + \frac{B}{T}} \quad (2.16)$$

Nella (2.16) A e B sono i parametri stimati con *Cantera* e T la temperatura (espressa in Kelvin). L'unità di misura di K_1 e K_3 sono [bar^2], mentre K_2 è adimensionale.

Tabella 2.3. Valori dei parametri A e B ottenuti con *Cantera* per le costanti di equilibrio.

A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
30.481	-3.9242	26.891	-27047	4291	-23258

In Tabella 2.3 sono riportati i parametri necessari per ottenere il valore delle costanti di equilibrio in funzione della temperatura.

All'interno del modello numerico le velocità di reazione delle singole specie vanno inserite con unità di misura diverse rispetto a quelle proposte da Xu e Froment.

Comsol richiede come unità di misura $\left[\frac{kg}{m^3 \cdot s}\right]$ e per fare in modo di inserire le dimensioni corrette è stato necessario modificare le equazioni delle velocità di reazione globali come segue.

$$R_i \left[\frac{moli}{m^3 \cdot s}\right] = R_i \left[\frac{kmoli}{kg_{cat} \cdot h}\right] * \rho_{cat} \left[\frac{kg_{cat}}{m^3}\right] * (1 - \varepsilon)[-] * 1000 \left[\frac{moli}{kmoli}\right] * \frac{1}{3600} \left[\frac{h}{s}\right] \quad (2.17)$$

Nella (2.17), ρ_{cat} è la densità intrinseca del catalizzatore solido e $(1-\varepsilon)$ è la frazione di volume occupata dal catalizzatore solido nel letto impaccato del reattore, essendo ε la porosità del letto. Nella già citata Tesi di Laurea (Zampieri, 2015 [12]), le velocità di reazione globali vengono moltiplicate ciascuna per un proprio fattore di efficienza costante, in accordo con dei valori calcolati in un altro lavoro sperimentale di Xu e Froment.

Queste efficienze valgono 0.01 per la prima e la terza reazione e 0.03 per la reazione di *water gas-shift*. Le velocità di reazione sono state moltiplicate per le relative efficienze.

$$R_i = R_i * ef_i. \quad (2.18)$$

Avendo, ora, le velocità di reazione globali con queste nuove unità di misura è possibile modificare l'equazione (2.15) per ottenere le unità di misura richieste da *Comsol* per le velocità di produzione e consumo delle singole specie.

$$r_j \left[\frac{kg}{m^3 \cdot s} \right] = \left(\sum_{ij} \nu_{ij} R_i \left[\frac{moli}{m^3 \cdot s} \right] \right) * PM_j \left[\frac{kg}{moli} \right] \quad (2.19)$$

Le espressioni delle velocità di reazione globali, delle velocità di produzione e consumo delle singole specie, delle costanti cinetiche, delle costanti di assorbimento e delle costanti di equilibrio sono state tutte inserite all'interno del modello definendole come variabili.

Nel definire una variabile all'interno di un modello è possibile fornire anche l'unità di misura della variabile stessa, ma vengono accettate solamente dimensioni in cui compaiono esponenti interi, altrimenti il programma non riconosce le unità di misura.

Se nel programma vengono inserite dall'utente variabili le cui unità di misura possiedono un esponente non intero, queste non vengono riconosciute e viene segnalato un errore di sintassi. Per risolvere l'errore, tutte le variabili definite sono state rese adimensionali moltiplicandole per delle unità di misura fittizie. Ciò che concretamente è stato fatto lo si può comprendere meglio osservando la Figura 2.1 alla pagina successiva. Osservando per esempio le pressioni parziali, queste risultano adimensionali perché la loro espressione (che avrebbe come unità di misura $[Pa]=[J/m^3]$) è stata moltiplicata per $[m^3/J]$. In questo modo si evita di avere poi nelle espressioni delle velocità di reazione delle unità di misura che contengano degli esponenti non interi (per esempio $(pH_2)^{2.5}$ avrebbe come unità di misura $[Pa^{2.5}]$) non riconosciute dal programma.

Il fatto di inserire delle variabili adimensionali, quando in realtà non lo sono, non ha nessuna influenza sui calcoli dal punto di vista numerico. La conseguenza è solamente la visualizzazione di queste variabili prive di unità di misura nei grafici di post-processing.

Solo alle velocità di reazione globali e individuali sono state assegnate manualmente le unità di misura desiderate, proprio per vederne le unità di misura qualora venissero graficate.

Variabili

Nome	Espressione	Unità	Descrizione
k1	$4.225e15 \cdot \exp(-240.1e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 1
k2	$1.955e6 \cdot \exp(-67.13e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 2
k3	$1.020e15 \cdot \exp(-243.9e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 3
K_CO	$8.23e-5 \cdot \exp(-70.65e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento CO
K_H2	$6.12e-9 \cdot \exp(-82.90e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento H2
K_CH4	$6.65e-4 \cdot \exp(-38.28e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento CH4
K_H2O	$1.77e5 \cdot \exp(-88.68e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento H2O
pCH4	$(wCH4/tcs.M_wCH4) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CH4
pH2O	$(wH2O/tcs.M_wH2O) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale H2O
pH2	$(wH2/tcs.M_wH2) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale H2
pCO2	$(wCO2/tcs.M_wCO2) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CO2
pCO	$(wCO/tcs.M_wCO) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CO
DEN	$1 + K_CO \cdot pCO + K_H2 \cdot pH2 + K_CH4 \cdot pCH4 + K_H2O \cdot pH2O / pH2$		denominatore
K1	$\exp(30.481 - 27.187e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 1
K2	$\exp(-3.924 + 4.291e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 2
K3	$\exp(26.891 - 23.258e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 3
R1	$((ef1 \cdot f_pieno \cdot k1 / (pH2^2.5)) \cdot (pCH4 \cdot pH2O - (pH2^3) \cdot pCO / K1) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	reazione reforming 1
R2	$((ef2 \cdot f_pieno \cdot k2 / pH2) \cdot (pCO \cdot pH2O - pH2 \cdot pCO2 / K2) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	reazione water gas shift
R3	$((ef3 \cdot f_pieno \cdot k3 / (pH2^3.5)) \cdot (pCH4 \cdot pH2O^2 - (pH2^4) \cdot pCO2 / K3) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	reazione reforming 3
r_CH4	$Sm \cdot (-R1 - R3) \cdot 0.016 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CH4
r_H2O	$Sm \cdot (-R1 - R2 - 2 \cdot R3) \cdot 0.018 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons H2O
r_H2	$Sm \cdot (3 \cdot R1 + R2 + 4 \cdot R3) \cdot 0.002 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons H2
r_CO2	$Sm \cdot (R2 + R3) \cdot 0.044 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CO2
r_CO	$Sm \cdot (R1 - R2) \cdot 0.028 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CO

Figura 2.1. Sezione “Variabili” di Comsol Multiphysics, in cui è stato definito il meccanismo cinetico.

In Figura 2.1 è possibile vedere come si presenta la sezione *Variabili* all’interno del programma e in che modo è stato definito il meccanismo cinetico di reazione.

Come si può osservare in Figura 2.1, è stato necessario definire all’interno delle variabili anche le pressioni parziali delle specie che compaiono all’interno delle (2.6) - (2.8) e (2.11).

Poiché le equazioni che descrivono i fenomeni chimici all’interno del sistema, hanno come variabili dipendenti le frazioni massive delle specie reagenti, le pressioni parziali sono state definite in funzione di queste variabili dipendenti.

Viste le condizioni operative, ossia bassa pressione e alte temperature, e le specie in questione è lecito assumere la miscela reagente come miscela ideale di gas ideali. Le pressioni parziali p_i sono state definite come segue:

$$p_i = y_i P_{tot} = y_i \frac{n_{tot} RT}{V_{tot}} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{n_{tot} RT}{V_{tot}} = C_i RT = \frac{w_i}{PM_i} \rho_{tot} RT. \quad (2.20)$$

Variabili

Nome	Espressione	Unità	Descrizione
k1	$4.225e15 \cdot \exp(-240.1e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 1
k2	$1.955e6 \cdot \exp(-67.13e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 2
k3	$1.020e15 \cdot \exp(-243.9e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante cinetica reazione 3
K_CO	$8.23e-5 \cdot \exp(-70.65e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento CO
K_H2	$6.12e-9 \cdot \exp(-82.90e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento H2
K_CH4	$6.65e-4 \cdot \exp(-38.28e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento CH4
K_H2O	$1.77e5 \cdot \exp(-88.68e3/[J/mol]/(R_const \cdot T))$		costante assorbimento H2O
pCH4	$(wCH4/tcs.M_wCH4) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CH4
pH2O	$(wH2O/tcs.M_wH2O) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale H2O
pH2	$(wH2/tcs.M_wH2) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale H2
pCO2	$(wCO2/tcs.M_wCO2) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CO2
pCO	$(wCO/tcs.M_wCO) \cdot tcs.rho \cdot R_const \cdot T \cdot 1e-5 [m^3/J]$		p parziale CO
DEN	$1 + K_CO \cdot pCO + K_H2 \cdot pH2 + K_CH4 \cdot pCH4 + K_H2O \cdot pH2O / pH2$		denominatore
K1	$\exp(30.481 - 27.187e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 1
K2	$\exp(-3.924 + 4.291e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 2
K3	$\exp(26.891 - 23.258e3[K]/T)$		k equilibrio reazione 3
R1	$((ef1 \cdot f_pieno \cdot k1 / (pH2^{2.5})) \cdot (pCH4 \cdot pH2O - (pH2^3) \cdot pCO / K1) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	ing 1
R2	$((ef2 \cdot f_pieno \cdot k2 / pH2) \cdot (pCO \cdot pH2O - pH2 \cdot pCO2 / K2) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	gas shift
R3	$((ef3 \cdot f_pieno \cdot k3 / (pH2^{3.5})) \cdot (pCH4 \cdot pH2O^2 - (pH2^4) \cdot pCO2 / K3) / DEN^2) [mol/m^3/s]$	mol/(m ³ ·s)	ing 3
r_CH4	$Sm \cdot (-R1 - R3) \cdot 0.016 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CH4
r_H2O	$Sm \cdot (-R1 - R2 - 2 \cdot R3) \cdot 0.018 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons H2O
r_H2	$Sm \cdot (3 \cdot R1 + R2 + 4 \cdot R3) \cdot 0.002 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons H2
r_CO2	$Sm \cdot (R2 + R3) \cdot 0.044 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CO2
r_CO	$Sm \cdot (R1 - R2) \cdot 0.028 [kg/mol]$	kg/(m ³ ·s)	velocità prod/cons CO

Figura 2.2. Sezione "Variabili". Implementazione del meccanismo cinetico e legende delle rispettive equazioni.

In Figura 2.2 è stato riportato uno schema in cui si capisce meglio a quali equazioni corrispondono nel testo le variabili inserite nel programma.

Si può notare come tutte le variabili, eccetto le velocità di reazione globali e delle singole specie, siano adimensionali grazie alle unità di misura fittizie inserite manualmente. Come già accennato, questo non causa alcun tipo di problema dal punto di vista numerico.

Per le velocità di reazione sono state inserite manualmente le unità di misura in accordo con quelle richieste dal modello.

Nelle espressioni delle velocità di produzione e consumo delle singole specie compare il termine Sm , che è un fattore di smorzamento utilizzato inizialmente in alcuni studi parametrici condotti in fase di costruzione del modello, per introdurre l'effetto delle reazioni chimiche gradualmente. Per le simulazioni che porteranno ai risultati proposti nel Capitolo 4, questo fattore è pari a 1, pertanto risulta ininfluente nelle espressioni e non viene utilizzato. È stato scelto di tenerlo comunque per comodità all'interno di queste espressioni perché è un parametro utile nel caso in cui in futuro fossero necessari degli studi di sensitività sulla cinetica.

Il parametro f che compare all'interno delle espressioni delle velocità di reazione è definito all'interno dei parametri del modello e corrisponde al prodotto $(\rho_{cat} \cdot 1000/3600)$ nell'equazione (2.17).

2.4. Materiali del modello e loro proprietà

All'interno del modello numerico è stato necessario inserire tutti i materiali e le sostanze presenti nel sistema con le rispettive proprietà termodinamiche, termiche e reologiche necessarie per la risoluzione delle equazioni per lo studio chimico, termico e del campo di moto che verranno descritte nel prossimo Capitolo.

Comsol Multiphysics è dotato di un proprio database in cui sono presenti numerosi materiali per i quali le diverse proprietà sono espresse, di norma, in funzione della temperatura.

In questa libreria è possibile anche importare materiali dall'esterno e definirne manualmente le proprietà desiderate.

Per la costruzione di questo modello numerico è stato scelto di adottare come materiali quelli presenti nella libreria di *Comsol*, previo confronto delle proprietà chimico-fisiche con dei dati sperimentali presi da letteratura.

Va detto, quindi, che per tutti i materiali e le sostanze presenti nel modello, le proprietà necessarie alla risoluzione delle equazioni sono espresse in funzione della temperatura (e della pressione nel caso dei gas), al fine di ottenere una simulazione che sia più fedele alla realtà.

Sebbene questa dipendenza non-lineare comporti un aggravio computazionale è stato comunque scelto di tenerla in considerazione visti i grandi cambiamenti di temperatura in gioco nel sistema che evolve nel tempo.

I materiali impiegati all'interno del sistema reale sono essenzialmente:

- il Quarzo di cui è costituito il reattore tubolare;
- il Carburo di Silicio che costituisce il supporto al catalizzatore e che funge da recettore delle microonde;
- l'Aria all'interno della cavità del forno;
- il Vapore che costituisce il 70% della miscela reagente;
- il Rame che costituisce alcuni componenti del forno.

In questo modello cinetico vengono considerate 5 specie: CH_4 e H_2O alimentati e le specie prodotte H_2 , CO e CO_2 .

Per quanto riguarda la miscela reagente, è stato scelto di adottare come materiale il Vapore acqueo sebbene a rigore sarebbe presente anche un 30% di metano e bisognerebbe tener conto della produzione di H_2 , CO e CO_2 . Si noti che la miscela di reazione è concentrata; non esiste un inerte in cui le specie siano presenti a bassa concentrazione. Questo ha impatto sul meccanismo di diffusione

Per quanto riguarda lo studio dell'evoluzione chimica del sistema, queste sostanze non sono state trascurate; sono stati inseriti, infatti, i pesi molecolari e i coefficienti di diffusione delle singole specie all'interno della fisica che studia la composizione chimica.

Sempre in questa fisica, è stata definita la densità della miscela come quella di una miscela ideale di gas ideali, calcolata appunto tenendo in considerazione tutte e cinque le specie reagenti.

L'inserimento del solo vapore all'interno dei materiali è stato scelto più che altro per la risoluzione delle equazioni relative al campo di moto.

Essendo presente solamente il 30% di metano all'interno della miscela reagente in ingresso al reattore e considerato che lavorando in eccesso di vapore questo è ancora presente in quantità non trascurabile tra i prodotti, è stato ragionevole assumere che le proprietà necessarie allo studio del campo di moto siano praticamente coincidenti con quelle del vapore.

2.4.1. Esempio di proprietà in funzione della temperatura

All'interno di questo paragrafo verrà presentato un breve esempio di come vengono visualizzati i materiali e le rispettive proprietà all'interno del programma.

Come materiale di riferimento per riportare gli esempi è stato scelto il Carburo di Silicio.

Materiali		
▼ Riassunto materiale		
▶▶	Materiale	Selezione
	Air (mat2)	Domini 1-7, 12-14, 16-18, 20, 23
	Copper (mat1)	Contorni 1-9, 11-15, 17, 19-23, 25-26, 28-31, 33-35, 38, 45, 48, 55, 70-71, 73-75,...
	Glass (quartz) (mat3)	Domini 8
	Copper (2) (mat7)	Domini 15, 19, 21-22, 24-26
	SiC (beta) [solid] (mat8)	Domini 10
	Steam (mat11)	Domini 9, 11

Figura 2.3. Sezione "Materiali". Riassunto dei materiali e dei domini in cui i materiali stessi sono definiti.

In Figura 2.3 sono riassunti, innanzitutto, i materiali utilizzati nel modello e i domini in cui ciascuno di essi è stato definito (per es. il SiC è stato definito all'interno del dominio poroso 10).

In seguito verrà presentata una figura che mostra come vengono definite le proprietà all'interno del singolo materiale.

▼ Riepilogo del materiale					
»	proprietà	Nome	Valore	Unità	Gruppo di proprietà
<input checked="" type="checkbox"/>	Calore specifico a pressione costante	Cp	C(T[1/K])[...]	J/(kg·K)	Proprietà di base
<input checked="" type="checkbox"/>	Densità	rho	rho(T[1/K]...)	kg/m ³	Proprietà di base
<input checked="" type="checkbox"/>	Conducibilità termica	k	condu(T[1...]	W/(m·K)	Proprietà di base
<input checked="" type="checkbox"/>	Conducibilità elettrica	sigma	0	S/m	Proprietà di base
<input checked="" type="checkbox"/>	Permittività relativa	epsilon _r	0.09-110.0*j	1	Proprietà di base
<input checked="" type="checkbox"/>	Permeabilità relativa	mur	1	1	Proprietà di base
	HC	HC	HC(T[1/K]...)	J/(mol·K)	Proprietà di base

Figura 2.4. Proprietà del SiC.

In Figura 2.4 sono riportate le proprietà del Carburo di Silicio. È stato scelto il SiC come esempio perché è il materiale principale che si riscalda direttamente per effetto delle microonde. La permittività relativa è l'unica proprietà definita indipendente dalla temperatura. Per ciascuna proprietà, all'interno della colonna “Valore” è richiamata una funzione, la quale è definita in un'altra sezione; dopo il nome della funzione viene scritto tra parentesi tonde le variabili da cui la funzione stessa dipende e tra parentesi quadre viene riportata l'unità di misura.

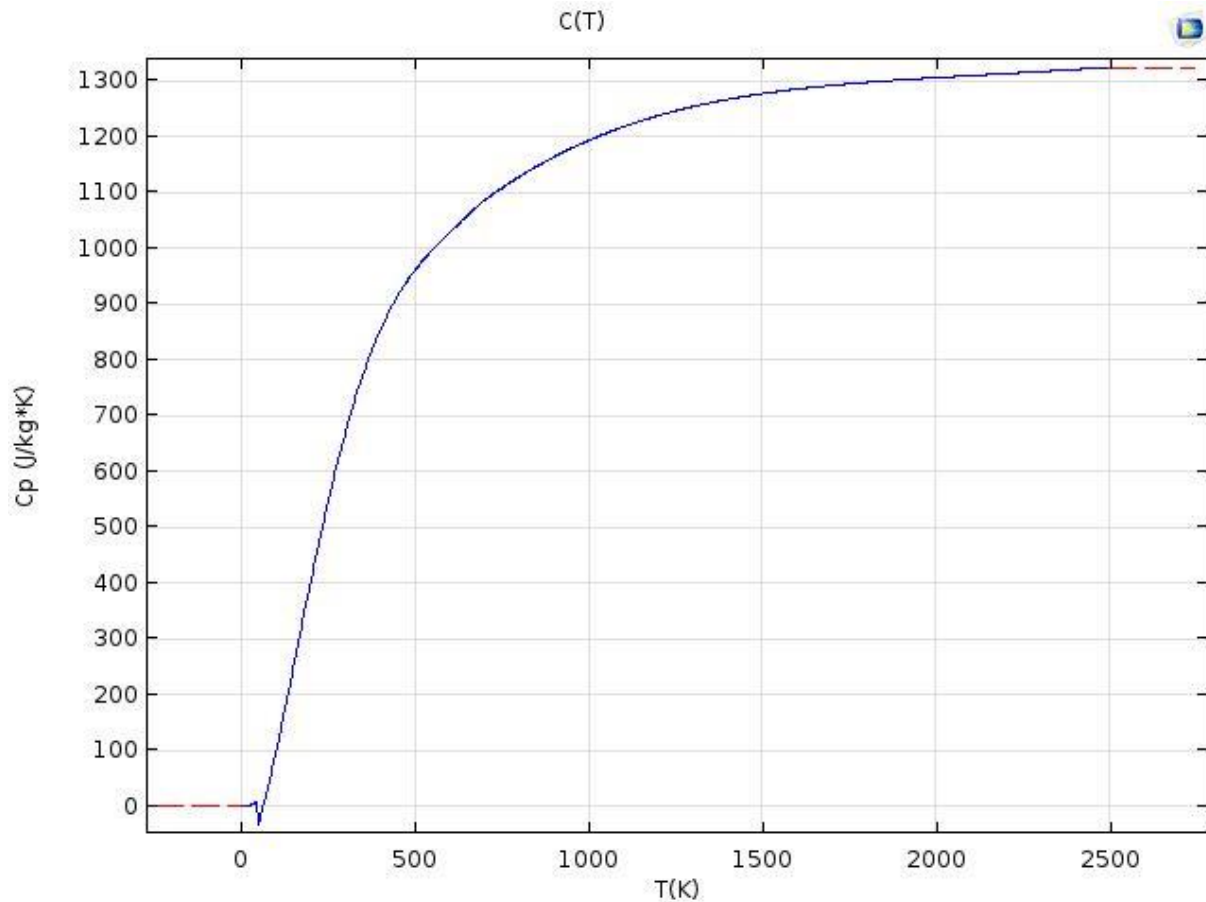


Figura 2.5. Calore specifico del SiC in funzione della temperatura.

In Figura 2.5 è rappresentato l'andamento del calore specifico del Carburo di Silicio in funzione della temperatura. In questo grafico si può osservare che c'è una forte dipendenza del calore specifico dalla temperatura, soprattutto nel range di valori che va dalla temperatura ambiente ai 1500 K, cioè esattamente l'intervallo utilizzato in questo modello ed entro cui ricadono le condizioni operative dello *steam reforming* (873 – 1200 K).

Questo è uno dei principali motivi per cui è stata fatta la scelta di considerare le proprietà dei materiali sempre in funzione della temperatura, a differenza per esempio dello studio trovato in letteratura di W.H Chen *et al* (2011) [3], in cui le proprietà vengono considerate costanti.

Trascurare la dipendenza dalla temperatura delle proprietà significherebbe ottenere delle soluzioni piuttosto lontane da quella che è la realtà fisica del sistema.

È bene precisare che, mentre le funzioni del calore specifico e della densità del SiC erano già presenti nel database di Comsol, le altre proprietà sono state inserite manualmente.

Per quanto riguarda la conducibilità termica k , sono stati presi dei dati sperimentali dal NIST (sito dell'agenzia governativa americana) ed è stata fatta un'interpolazione con Matlab utilizzando come curva di tendenza un polinomio di quarto grado.

In Comsol è stata definita la funzione “*condu(T)*” avente come espressione l’equazione del polinomio ottenuto, valida nel range 293 – 1773 K.

L’espressione del polinomio è:

$$2.9 * 10^{-11} * T^4 - 1.6 * 10^{-7} * T^3 + 3.5 * 10^{-4} * T^2 - 0.37 * T + 200. \quad (2.21)$$

In Figura 2.6 è rappresentato l’andamento della conducibilità termica in funzione della temperatura.

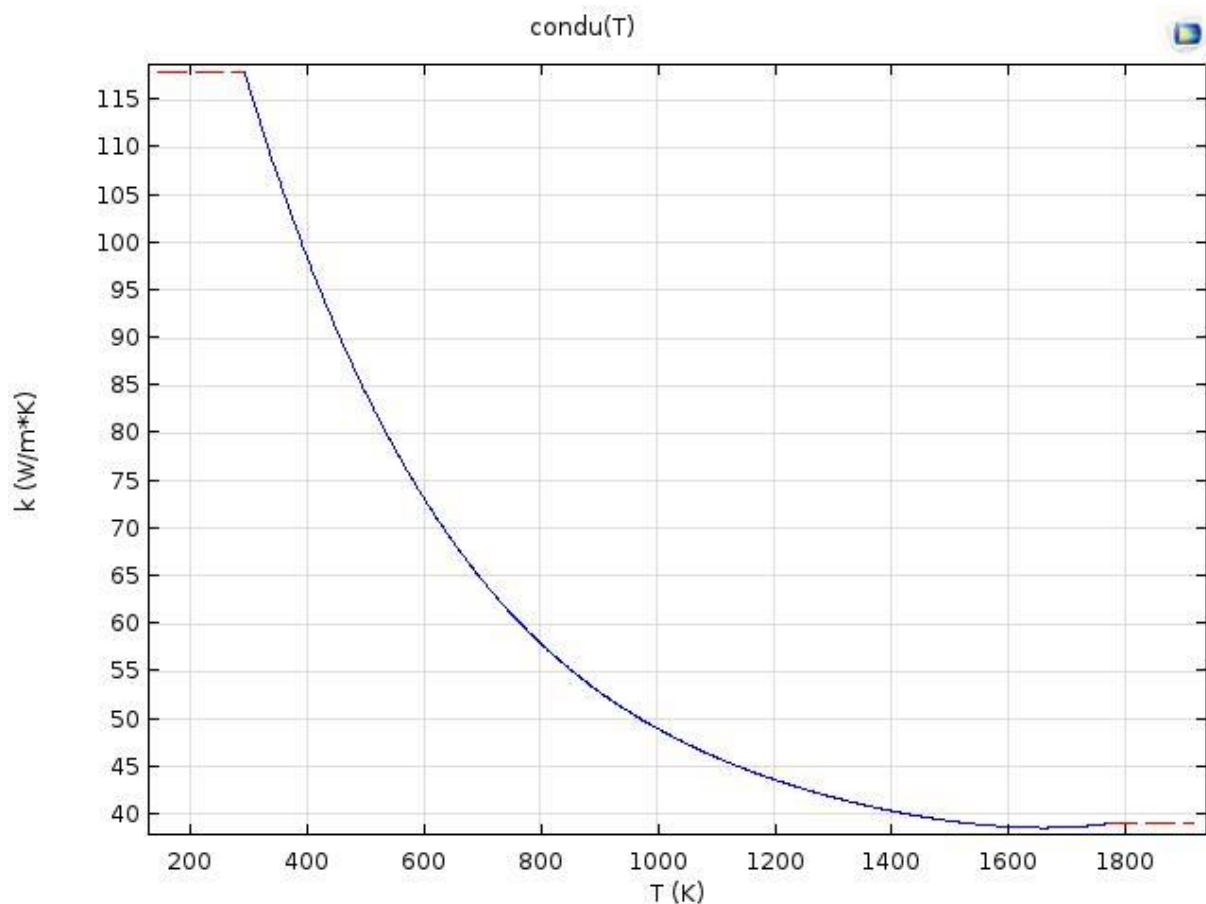


Figura 2.6. Conducibilità termica del Carburo di Silicio in funzione della temperatura.

L’unica eccezione riguardo alla dipendenza delle proprietà dei materiali dalla temperatura è stata fatta per la permittività relativa. Volendo essere rigorosi anche questa proprietà andrebbe espressa come funzione della temperatura, ma è stata definita come costante, in maniera tale da poter disaccoppiare lo studio del campo elettromagnetico dallo studio del transitorio termico. Considerare una variazione della permittività con la temperatura comporterebbe una variazione dell’assorbimento delle microonde da parte del carburo di silicio, cioè una diversa dissipazione di calore nel tempo.

In questo caso, allora, non si potrebbe pensare di separare lo studio della distribuzione del campo elettromagnetico da quello transitorio termico, perché i due diventano strettamente dipendenti.

2.4.2. Coefficienti di diffusione binari

In questo paragrafo viene descritto il metodo con cui sono stati ricavati i coefficienti di diffusione binari per le specie che partecipano alla reazione.

Nella fisica che studia il trasporto di specie chimiche all'interno del reattore è necessario definire i coefficienti di diffusione binari delle specie presenti in miscela, che vanno inseriti nella matrice di diffusione di Maxwell-Stefan.

I coefficienti di diffusione binari sono indipendenti dalla composizione della miscela e dipendono solamente dal tipo di specie presenti. Per ricavarli sono stati utilizzati Matlab e Cantera. Quest'ultimo è in grado di stimare i coefficienti di diffusione binari delle specie chimiche che costituiscono una miscela reagente a temperatura, pressione e composizione fissate. Facendo stimare i coefficienti a diverse temperature fissate (tutte a pressione atmosferica) è stato possibile ottenere la funzione per punti e interpolare i valori ottenuti, derivando un'espressione analitica dei coefficienti in funzione della temperatura.

La funzione interpolante scelta è del tipo:

$$D_{ij} = A * T^B; \quad (2.22)$$

È stato esplorato il range di temperatura che sarà indagato nelle simulazioni effettuate con il modello numerico di questa Tesi, cioè dai 100 agli 800 °C.

Tabella 2.4. Parametri A e B dell'espressione dei coefficienti di diffusione binaria in funzione della temperatura $D=A*T^B$.

Coppia	A	B
CH ₄ -H ₂ O	$4.597*10^{-10}$	1.893
CH ₄ -H ₂	$4.956*10^{-9}$	1.685
CH ₄ -CO	$1.199*10^{-9}$	1.723
CH ₄ -CO ₂	$6.473*10^{-10}$	1.786
H ₂ O-H ₂	$3.501*10^{-9}$	1.772
H ₂ O-CO	$5.721*10^{-10}$	1.854
H ₂ O-CO ₂	$2.437*10^{-10}$	1.944
H ₂ -CO	$5.46*10^{-9}$	1.676
H ₂ -CO ₂	$3.998*10^{-9}$	1.704
CO-CO ₂	$6.948*10^{-10}$	1.757

In Tabella 2.4 sono riportati i parametri ottenuti dall'interpolazione con Matlab.

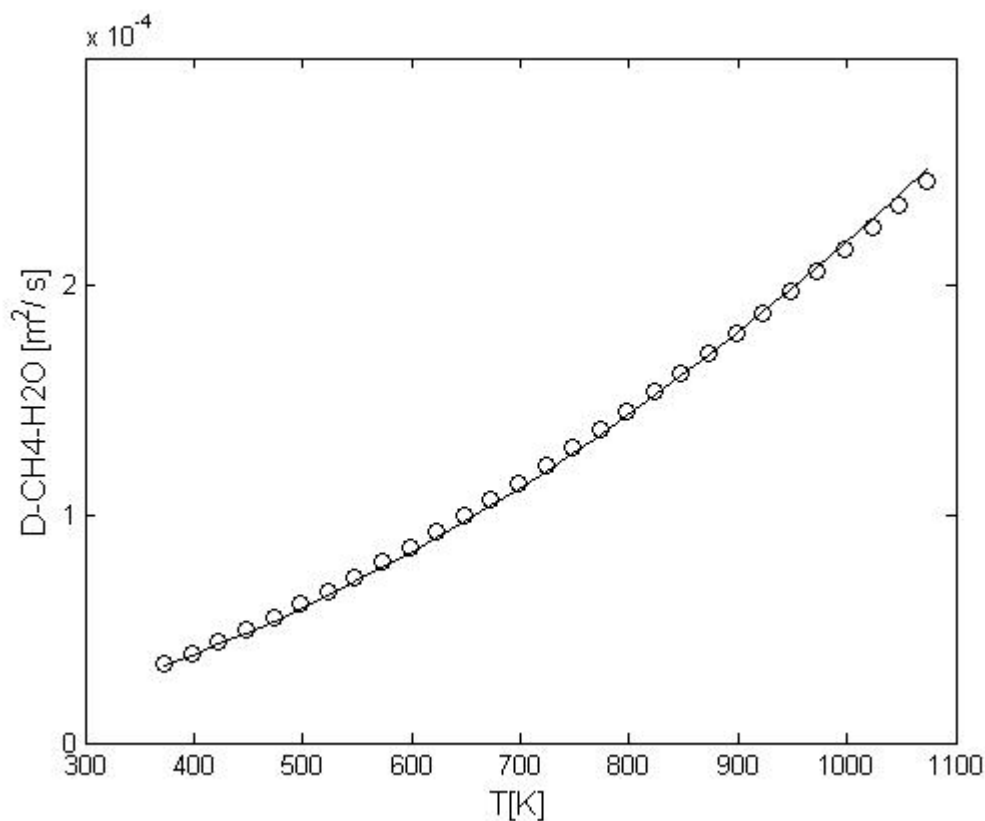


Figura 2.7. Andamento del coefficiente di diffusione binario della coppia CH₄-H₂O in funzione della temperatura.

In Figura 2.7 è rappresentato un esempio delle curve ottenute dall'interpolazione con Matlab. In figura è rappresentato l'andamento del coefficiente della coppia CH₄-H₂O, ma l'andamento è identico per tutte le coppie tra le specie e l'ordine di grandezza è sempre $10^{-4}[m^2/s]$.

Dal grafico può sembrare che ci sia una forte dipendenza dalla temperatura, ma in realtà guardando la scala dei valore sull'asse delle ordinate è chiaro che per una variazione di 700 K si passa da circa $4 \cdot 10^{-5}$ a $2 \cdot 10^{-4}$ m^2/s e così è per tutte le coppie.

Alla luce di queste considerazioni, per non introdurre molte complicazioni al modello è stato scelto un valore costante per il coefficiente di diffusione di ciascuna coppia, eliminando la dipendenza dalla temperatura.

I valori costanti scelti per ciascuna coppia sono i valori che assumono i coefficienti alla temperatura di 900 K, che è solitamente la temperatura minima di esercizio alla quale viene condotto lo *steam reforming* su piccola scala.

▼ Diffusione					
Matrice di diffusività di Maxwell-Stefan:					
D_{ik}	1	$1.8\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$4.7\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.5\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.2\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$
	$1.8\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	1	$6\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.7\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.3\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$
	$4.7\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$6\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	1	$4.9\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$4.3\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$
	$1.5\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.7\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$4.9\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	1	$1\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$
	$1.2\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1.3\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$4.3\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	$1\text{e-}4[\text{m}^2/\text{s}]$	1

Figura 2.8. Matrice di diffusività di Maxwell-Stefan. Valori dei coefficienti di diffusione binari a 900 K.

In Figura 2.8 è riportata la matrice di diffusività utilizzata nel modello con i valori dei coefficienti di diffusione binari calcolati a 900 K.

2.5. Calori di reazione

Come spiegato nei precedenti paragrafi di questo capitolo, la reazione di *steam reforming* è complessivamente endotermica. Il calore di reazione globale viene espresso come sommatoria dei calori di reazione moltiplicati ciascuno per la rispettiva velocità di reazione.

$$\Delta H_{tot} = \sum_i \Delta H_i R_i. \quad (2.23)$$

Anche le entalpie di reazione sono dipendenti dalla temperatura e il loro valore è stato stimato sempre per mezzo di Cantera. Cantera è in grado di calcolare l'entalpia di una reazione condotta ad una certa temperatura e pressione, utilizzando le entalpie di formazione delle specie coinvolte nella reazione. Nuovamente, facendo stimare le tre entalpie di reazione a diverse temperature, è stato possibile ottenere una funzione per punti e interpolare i valori ottenuti.

La funzione interpolante scelta per le tre entalpie di reazione è del tipo:

$$\Delta H_i = A * T^B + C \quad (2.24)$$

Le temperature indagate vanno dai 20 ai 950 °C.

Tabella 2.5. Parametri A, B e C dell'espressione delle entalpie di reazione in funzione della temperatura.

Reazione	A	B	C
R ₁	-647.6	-0.466	250.6
R ₂	0.001576	1.243	-43.26
R ₃	2670	0.00767	-2625

Di seguito verranno riportati gli andamenti dei fitting ottenuti in funzione della temperatura.

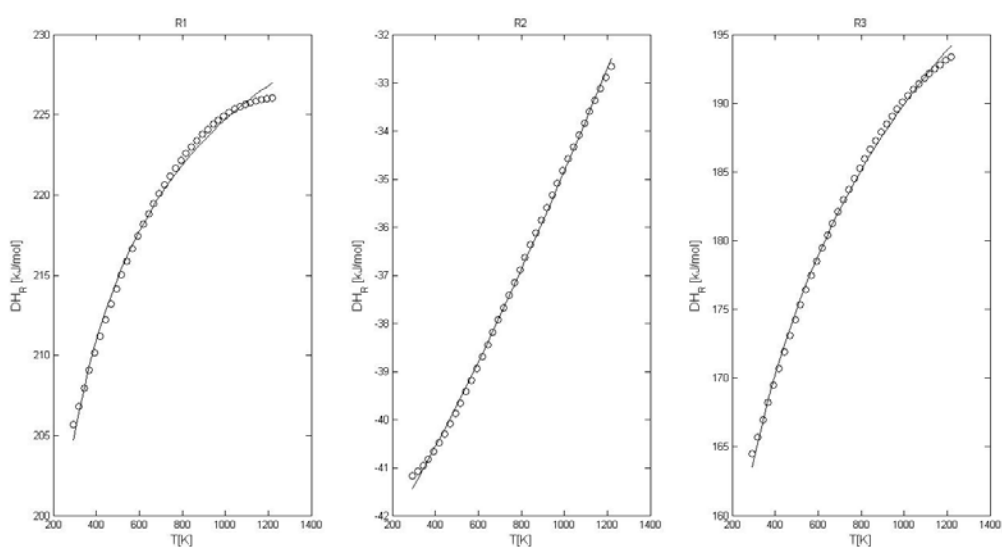


Figura 2.9. Andamento delle entalpie di reazione in funzione della temperatura.

Le funzioni interpolanti ottenute sono state definite all'interno della sezione *Variabili*.

Capitolo 3

Il modello numerico

In questo capitolo verrà descritto il modello numerico sviluppato durante questo progetto di Tesi.

Il modello è stato sviluppato con il programma di fluidodinamica numerica *Comsol Multiphysics*.

Verrà descritta la geometria utilizzata, il tipo di discretizzazione della geometria, i modelli fisici e chimici (dette “le fisiche” nel linguaggio di Comsol Multiphysics) e le corrispondenti equazioni risolte e alcuni aspetti critici del metodo numerico.

3.1. La geometria

Il modello ha come obiettivo descrivere la fluidodinamica e il trasporto di specie chimiche all'interno del reattore tubolare, a sua volta posto all'interno del forno a microonde dove propaga un campo elettromagnetico. La geometria del modello cerca di rappresentare in modo più dettagliato possibile la geometria reale del forno a microonde, al fine di calcolare in modo preciso la distribuzione del campo elettrico prodotto dalle microonde all'interno della cavità. La forma della cavità e la posizione dell'oggetto da riscaldare al suo interno determinano la distribuzione del campo e quindi l'effetto finale di riscaldamento.

Tabella 3.1. Dimensioni del forno a microonde e del reattore posizionato al suo interno

	Misura [mm]
Altezza forno	220
Larghezza forno	305
Profondità forno	305
Lunghezza reattore	215
Diametro interno reattore	16
Diametro esterno reattore	20
Lunghezza setto poroso	100

In Tabella 3.1 sono riportate le dimensioni della geometria costruita nel modello.

Le dimensioni del forno, escluso il reattore, sono state riprese dalla Tesi di Laurea *Reforming di metano con vapore in reattore a microonde: progettazione, realizzazione e prove*

preliminari (Bonato, 2015) [2], svolta all'interno del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli studi di Padova.



Figura 3.1. Forno commerciale schermato esternamente con fogli di alluminio e forato sulla parete superiore e inferiore per l'inserimento del tubo di quarzo.

In Figura 3.1 si può vedere il forno utilizzato in laboratorio per la parte sperimentale. La geometria del modello è stata progettata direttamente utilizzando gli strumenti di disegno di *Comsol* e viene presentata nelle seguenti figure.

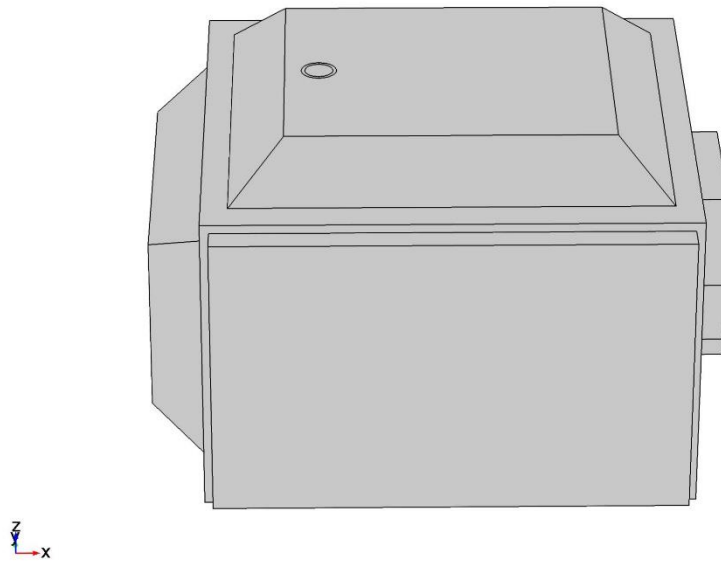


Figura 3.2. Geometria 3D del forno a microonde. Proiezione assonometrica.

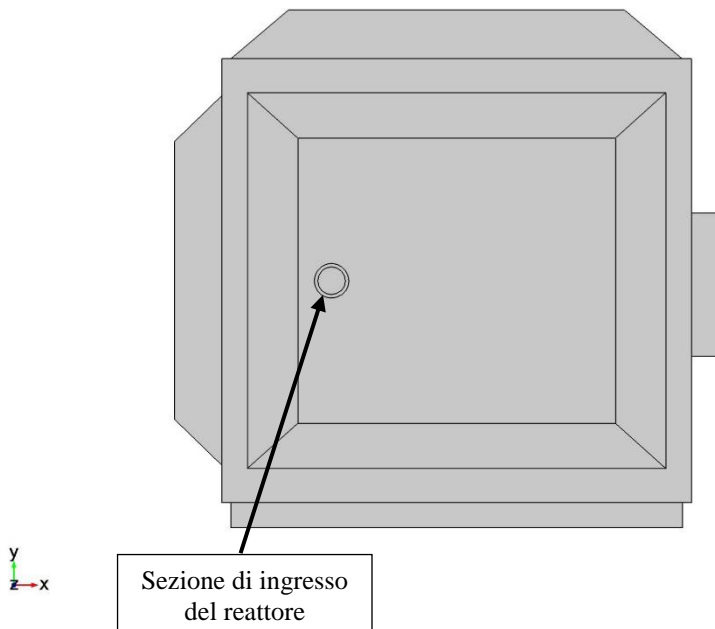


Figura 3.3. Geometria 3D del forno a microonde. Vista dall'alto.

In Figura 3.2 si vede la proiezione assonometrica della geometria del forno e in Figura 3.3 è riportata la vista dall'alto. Da quest'ultima vista è possibile vedere la sezione di ingresso del tubo di quarzo inserito nel forno.

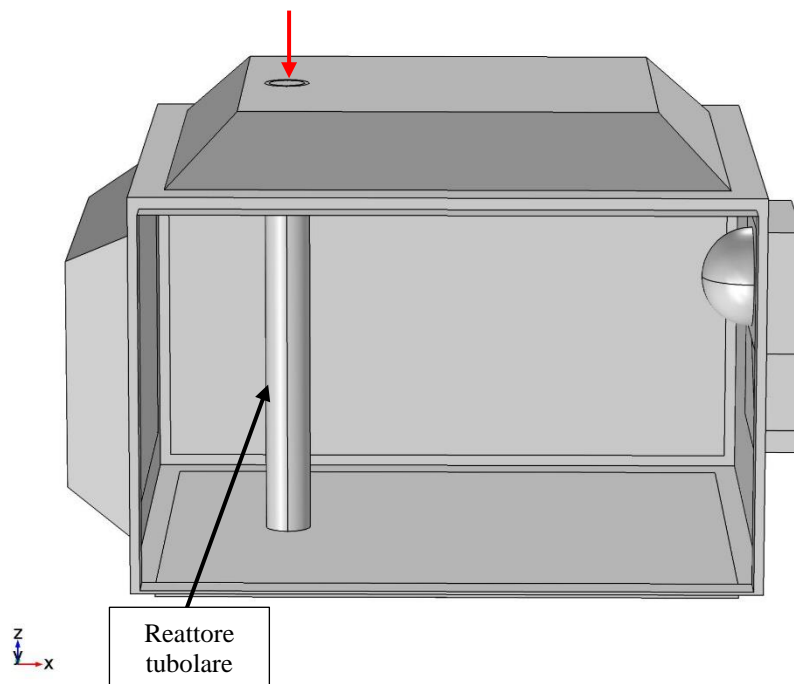


Figura 3.4. Geometria 3D del forno a microonde. Vista dall'interno.
La freccia rossa indica l'ingresso del reattore

In Figura 3.4 si vede l'interno del forno a microonde in cui è inserito il reattore. La freccia rossa indica la direzione da cui entra la miscela reagente. La posizione del reattore all'interno del forno è stata definita in modo parametrico rispetto al resto della geometria in maniera tale da poter studiare agevolmente la distribuzione del campo elettrico nel caso in cui il reattore venisse posizionato diversamente.

Nella pagina seguente verrà riportato uno schema in 2 dimensioni del reattore tubolare.

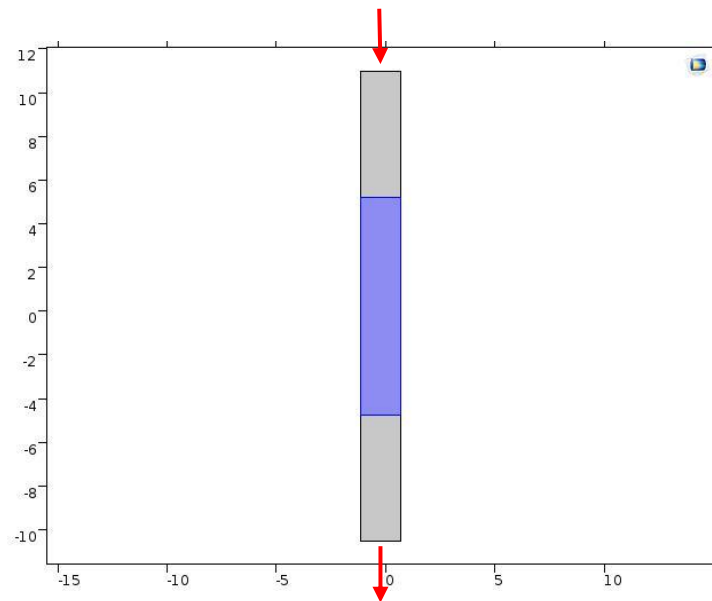


Figura 3.5. Schema in 2D del reattore tubolare. La zona centrale azzurra rappresenta il dominio poroso occupato dal catalizzatore. Le due zone grigie rappresentano le zone non porose. L'ingresso del reattore è in alto, l'uscita alla base.

In Figura 3.5 è raffigurato uno schema in 2 dimensioni del reattore tubolare. La zona centrale azzurra rappresenta il letto impaccato e quindi il dominio poroso all'interno del reattore in cui avviene la reazione. Le zone grigie rappresentano invece i domini non porosi all'interno del reattore, dove non avviene alcun fenomeno chimico. Le frecce rosse indicano la direzione del flusso della miscela reagente, che entra dall'alto.

3.2. La mesh

La mesh è una sorta di griglia adattata alla geometria, che serve a fissare su quest'ultima una serie di punti (nodi) sui quali verranno effettuati i calcoli. Più la griglia è fitta, cioè maggiore è il numero di nodi, maggiore è l'accuratezza del risultato. Ovviamente un elevato numero di nodi comporta un elevato tempo di calcolo, a volte fin troppo elevato per giustificare il risultato ottenuto. Occorre quindi stabilire a priori quali saranno le zone della geometria in cui è necessario un maggior dettaglio nei calcoli e in quali zone sarà sufficiente invece una minore accuratezza per il fine ultimo della simulazione.

In questo modello vengono introdotte più fisiche e ognuna ha delle proprie necessità per quanto riguarda la discretizzazione della geometria. Per poter apprezzare nella simulazione determinati fenomeni fisici che avvengono nella realtà, bisogna infatti adottare una mesh piuttosto fitta nelle zone della geometria in cui questi fenomeni dovrebbero avvenire.

Per tutto ciò che riguarda la fisica elettromagnetica è necessario essere dettagliati nella zona del magnetron e nell'oggetto colpito dalle microonde, mentre è possibile adottare una mesh più rada nella cavità vuota.

Per quanto riguarda i fenomeni dovuti alla reazione chimica è opportuno essere più dettagliati nella zona del catalizzatore, mentre ci si può permettere una griglia più rada nelle zone del reattore in cui non c'è catalizzatore e quindi non avviene alcun fenomeno di produzione/consumo di specie chimica.

Con queste logiche si è riusciti ad ottenere un buon compromesso tra accuratezza del risultato e richiesta computazionale.

3.2.1. Mesh nella cavità e nella sorgente delle microonde

Le zone critiche per la descrizione del campo elettromagnetico sono la sorgente della radiazione (il magnetron) e la guida d'onda.

Per riuscire ad apprezzare i fenomeni elettromagnetici è necessario adottare una mesh abbastanza fitta in queste zone critiche, poiché la grandezza caratteristica di questi fenomeni è molto piccola.

In queste zone è stata adottata una mesh *Fitta* costituita da tetraedri.

La cavità del forno, invece, è costituita da aria, che per le proprie proprietà dielettriche non risente delle radiazioni.

Per il dominio che costituisce la cavità è stato possibile adottare la dimensione *Normale* dei tetraedri.

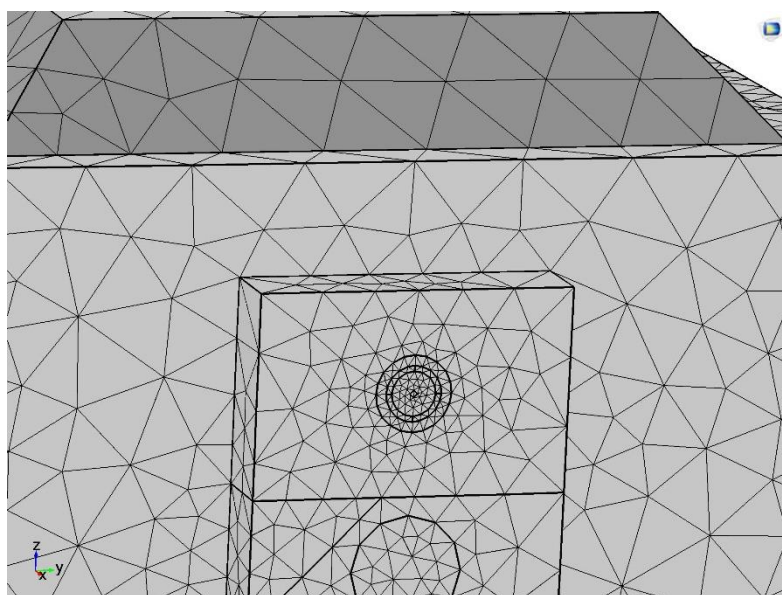


Figura 3.6. Mesh fitta nella zona del magnetron e meno fitta negli altri domini.

3.2.2. Mesh nel reattore

Il reattore è il dominio in cui avvengono più fenomeni fisici contemporaneamente.

Si possono distinguere essenzialmente tre regioni per il grado di dettaglio necessario:

- La zona porosa (rappresentazione equivalente del letto catalitico) in cui avviene il riscaldamento, la reazione chimica ed è presente fluido in movimento;
- Le due zone non porose, a monte e valle del letto, in cui non è presente reazione, il riscaldamento è poco marcato perché sono presenti solamente gas e l'unico fenomeno importante da studiare è il campo di moto;
- Il tubo in quarzo che si riscalda per effetto della convezione e della conduzione per la presenza di materiale caldo all'interno.

Per lo studio della fluidodinamica in tutto il tubo è stato costruito lo strato limite sulle pareti del reattore in modo da avere una soluzione più accurata per i flussi al contorno.

Lo strato limite è composto da 6 strati, in cui ogni strato è spesso il 50% in più di quello precedente, a partire dal primo strato a contatto con la parete. Il primo strato è spesso 1/20 della dimensione degli elementi tetraedrici interni, quindi è spesso circa 0.4 mm. La scelta di utilizzare 6 strati è dettata dall'accuratezza del risultato ottenuto, di cui si discuterà in maniera più approfondita nel Capitolo 4.

La mesh interna, invece, è una griglia non strutturata composta da tetraedri. Mentre per le zone non porose è stata scelta una dimensione *Rada*, per il dominio del catalizzatore è stata scelta una griglia *Normale*.

La dimensione *Rada* della struttura interna dei domini non porosi purtroppo destruttura la sezione circolare come si vedrà in Figura 3.7, ma la scelta è dettata principalmente dall'eccessivo tempo di calcolo richiesto e dalla difficoltà a raggiungere la convergenza nel caso di una mesh più fitta.

Per il tubo di quarzo è stata una griglia non strutturata composta da tetraedri di dimensione *Normale* ed è stato introdotto uno strato limite che si sviluppa in tre strati, in cui ogni strato è spesso il doppio del precedente. Il primo strato a contatto con la parete interna del reattore è spesso 0.1 mm. Lo strato limite è stato costruito per avere più nodi in direzione radiale nei quali vengono effettuati i calcoli della trasmissione di calore che avviene dall'interno del reattore verso l'esterno.

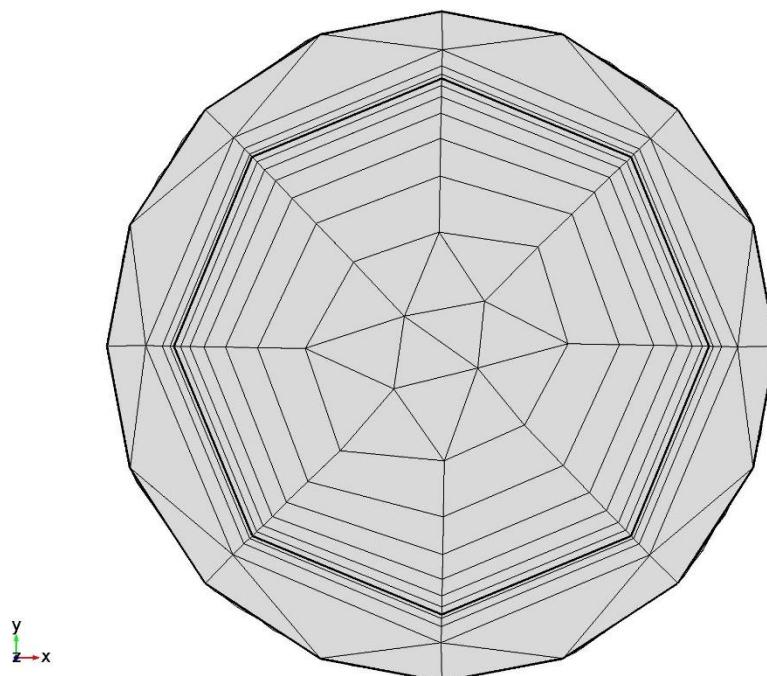


Figura 3.7. Sezione del reattore. Particolare dei due strati limite, quello interno alla cavità del tubo e quello nel tubo

In Figura 3.7 è possibile apprezzare il particolare dei due strati limite, quello nel dominio del tubo di quarzo e quello nel dominio del fluido all'interno del tubo.

Il numero totale degli elementi che costituiscono il reattore (tubo in quarzo fluido e letto impaccato) è 14569.

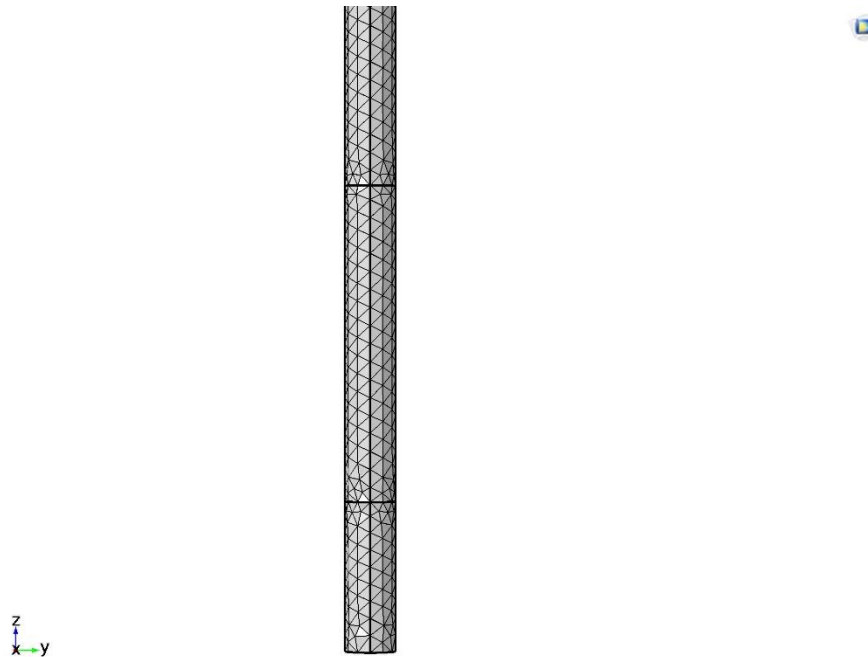


Figura 3.8. Mesh all'interno del tubo dove fluiscono i gas. Dominio poroso e domini non porosi.

In Figura 3.8 è riportata la mesh utilizzata per discretizzare il dominio poroso e i domini non porosi all'interno del tubo.

Il numero totale degli elementi che costituiscono l'intera geometria, ossia il magnetron, la cavità e quindi anche il reattore, è 61238. Questo valore è il valore ottimale ottenuto dopo diverse prove della mesh.

3.3. Le fisiche del modello

Il sistema in esame è piuttosto complesso perché vede coinvolte al suo interno diverse fisiche:

- La fisica elettromagnetica; descrive la propagazione della radiazione a microonde e la conseguente manifestazione di un campo elettrico stazionario per mezzo delle equazioni di Maxwell.
- La trasmissione del calore; descrive il riscaldamento del catalizzatore dovuto alla conversione in calore della radiazione assorbita dal materiale e il conseguente riscaldamento delle pareti del reattore e dei gas reagenti. All'interno di questa fisica viene considerata anche la richiesta (o produzione) di calore da parte delle reazioni. Tutto ciò viene quantificato dalle equazioni dei bilanci di energia
- Il trasporto di specie chimiche; descrive i fenomeni di trasporto di specie chimiche (convezione, diffusione), inoltre quantifica la produzione e il consumo di queste specie attraverso le equazioni del modello cinetico implementato all'interno delle variabili e i

bilanci di materia nel dominio del reattore. Le velocità di reazione influiscono sulla produzione/assorbimento di calore, nelle precedenti equazioni.

- Il flusso di fluido in mezzo poroso e non poroso; descrive il campo di velocità del fluido gassoso reagente che scorre all'interno del tubo, attraversando zone porose e non porose. Le equazioni di continuità e i bilanci di quantità di moto permettono di descrivere il campo di moto e di pressione del fluido all'interno del reattore.

Nel programma *Comsol Multiphysics* sono state attivate e configurate queste fisiche. Esse, oltre a contenere al loro interno le equazioni principali che descrivono i fenomeni sopra elencati, contengono delle condizioni al contorno che l'utente può scegliere di adottare per rappresentare al meglio il sistema reale.

3.4. Equazioni del modello

Verranno presentate in questo paragrafo le equazioni utilizzate nel modello per la descrizione dei fenomeni fisici considerati, di cui si è accennato nella sezione precedente.

3.4.1. Onde elettromagnetiche

Le equazioni utilizzate in questa fisica descrivono la distribuzione e l'intensità del campo elettromagnetico stazionario, prodotto dal magnetron, all'interno della cavità.

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \left(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0} \right) \mathbf{E} = 0; \quad (3.1)$$

$$S = \frac{\int_{\partial\Omega} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_1) \cdot \mathbf{E}_1}{\int_{\partial\Omega} \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1}; \quad (3.2)$$

L'equazione (3.1) è l'equazione d'onda che deriva dalle equazioni di Maxwell e calcola la distribuzione del campo elettromagnetico in tutto il dominio all'interno del forno a microonde. L'equazione (3.2) calcola il parametro S di scattering (*S parameter*), ossia un parametro che quantifica la potenza non assorbita dal materiale che assorbe le microonde, cioè la potenza che viene riflessa alla sorgente. \mathbf{E}_1 rappresenta il vettore del campo elettrico in ingresso sulla porta 1, che è l'ingresso da cui entra l'energia elettromagnetica (la porta 1 è l'unica porta in questo modello).

All'interno del nodo in cui viene definita la (3.2), è possibile definire il tipo di sorgente, la potenza in ingresso al forno e il modo di propagazione dell'onda.

In questo modello la porta da cui viene generata l'onda è di tipo coassiale e la potenza in ingresso è di 700 [W].

Condizioni al contorno:

- $\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0;$ (3.3)

Implica che la componente tangenziale del campo elettrico sia nulla ed è applicata alle pareti metalliche; queste vengono assunte come conduttori ideali.

- $\mathbf{n} \times (\nabla \times (\mathbf{E})) - jk\mathbf{n} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{n}) = 0;$ (3.4)

Condizione al contorno di scattering; è applicata alle sezioni di ingresso ed uscita del reattore, cioè le zone che non sono perfettamente isolate e in cui c'è dispersione del campo elettromagnetico verso l'esterno poiché queste sezioni sono costituite da materiale trasparente alle microonde e non sono schermate.

Le condizioni iniziali per questa fisica sono:

- $\mathbf{E} = (0,0,0);$ (3.5)

Valori iniziali del campo elettrico in tutto il dominio della cavità.

3.4.2. Trasmissione del calore

Le equazioni che compaiono all'interno di questa fisica descrivono il trasferimento di calore all'interno del mezzo poroso attraversato dai gas reagenti, il trasferimento di calore ai gas dove non è presente il mezzo poroso e il trasferimento di calore alle pareti del reattore.

Le seguenti equazioni (3.6) e (3.7) rappresentano il bilancio di energia all'interno del mezzo poroso:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q; \quad (3.6)$$

$$\mathbf{q} = -k_{eff} \nabla T; \quad (3.7)$$

Il bilancio di energia sulle zone non porose del reattore e sulle pareti sono rappresentati dalle (3.8) e (3.9):

$$(\rho C_p) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q; \quad (3.8)$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T; \quad (3.9)$$

Simili alle precedenti, ma con proprietà di trasporto molecolari e non efficaci. All'interno del dominio poroso, cioè il dominio occupato dal catalizzatore in cui si sviluppa la reazione, è stata

definita una sorgente di calore che rappresenta la richiesta di calore da parte della reazione chimica in atto.

$$Q = Q_0; \quad (3.10)$$

$$Q_0 = R_1\Delta H_{R1} + R_2\Delta H_{R2} + R_3\Delta H_{R3}; \quad (3.11)$$

La (3.10) è la quantità di calore che viene aggiunta al bilancio di energia definito nella (3.6) e nella (3.11) viene definita questa quantità dall'utente.

La sorgente di calore è definita, come si può vedere, dalla sommatoria delle tre entalpie di reazione moltiplicate per le rispettive velocità di reazione globali. È evidente che la richiesta di calore varia nel tempo, al variare delle velocità di reazione.

Allo stesso modo viene definita anche una seconda sorgente di calore sempre nel dominio del catalizzatore, che serve a definire la quantità di calore prodotta dalla dissipazione dell'energia elettromagnetica.

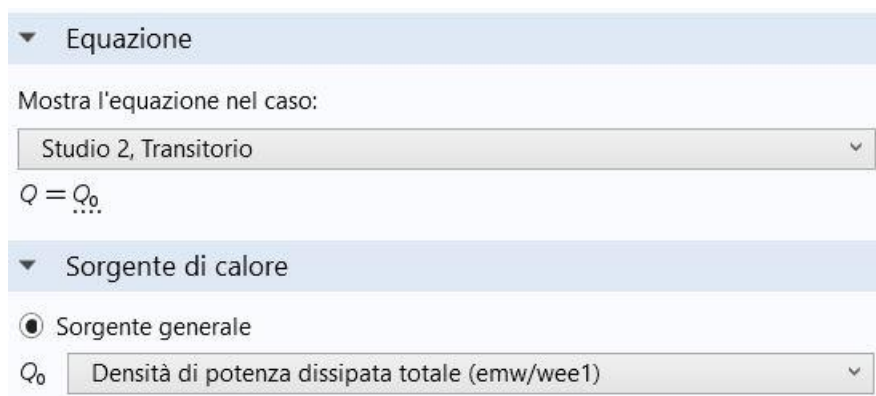


Figura 3.9. Sorgente di calore positiva definita all'interno del dominio poroso. Calore prodotto dalla dissipazione di energia elettromagnetica.

In Figura 3.9 si vede come viene definita all'interno del modello la sorgente di calore che provoca effettivamente il riscaldamento del catalizzatore. Le equazioni effettive che vengono risolte per il calcolo del calore prodotto dall'assorbimento delle microonde verranno presentate in seguito, nel paragrafo §3.5.

Condizioni al contorno:

- $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 0;$ (3.12)

Condizione di isolamento termico imposta all'uscita del reattore assumendo che il calore non si disperda all'esterno del forno; questa condizione viene imposta anche sulle pareti esterne del reattore perché il reattore vero è isolato con lana di quarzo che fa da isolante termico ed è trasparente alle microonde.

- $T_0 = 293.15 \text{ K}$; (3.13)
Temperatura costante imposta sulla sezione di ingresso al reattore.

I valori iniziali utilizzati per questa fisica sono:

- $T_0 = 293.15 \text{ K}$; (3.14)
Condizione iniziale per lo studio transitorio imposta su tutto il dominio del reattore.

È opportuno soffermarsi su alcuni punti per fare chiarezza sulla logica adottata nella simulazione.

Le equazioni del bilancio di energia per il mezzo poroso e per la parte non porosa sono esattamente identiche, eccetto la definizione della conducibilità termica e della capacità termica.

Nel caso delle zone non porose del reattore, la conducibilità termica k e l'inerzia termica ρC_p , sono semplicemente quelle della miscela di gas.

All'interno del mezzo poroso ci si trova, invece, nella situazione in cui sono presenti due fasi, la miscela di gas reagenti e la fase solida catalitica, ognuna delle quali ha le proprie caratteristiche termiche. Da qui la necessità di introdurre nell'equazione del bilancio di energia una conducibilità termica effettiva k_{eff} e una capacità termica effettiva $(\rho C_p)_{eff}$.

Queste due proprietà vengono definite come la media sul volume delle proprietà delle singole fasi:

$$(\rho C_p)_{eff} = \theta_p \rho_p C_{p,p} + (1 - \theta_p) \rho C_p; \quad (3.15)$$

$$k_{eff} = \theta_p k_p + (1 - \theta_p) k; \quad (3.16)$$

Il parametro θ_p nella (3.15) e (3.16) è la frazione di volume "solido" della matrice porosa, pari a 0.5 per il sistema reale in esame. Questo valore è stato calcolato effettuando delle misure in laboratorio del grado di vuoto di un campione di SiC utilizzato per la parte sperimentale.

Le proprietà ρ_p , $C_{p,p}$ e k_p sono le proprietà del solido.

Le proprietà ρ , C_p e k sono le proprietà della fase gassosa.

3.4.3. Campo di moto

All'interno di questa sezione vengono riportate le equazioni utilizzate per calcolare la distribuzione di velocità all'interno del reattore tubolare. Il reattore, come già spiegato al paragrafo §3.1 e in particolare nella Figura 3.5, comprende due zone vuote attraversate solamente dai gas e una zona centrale che è il setto poroso.

In *Comsol Multiphysics* è presente una fisica denominata “*Flusso libero e in mezzi porosi*”. Questa è la fisica utilizzata nel modello perché in grado di descrivere il campo di moto di un flusso di fluido che attraversa zone porose e non.

Il bilancio di quantità di moto nelle regioni non porose è rappresentato nella (3.17):

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + F; \quad (3.17)$$

L’equazione di continuità nelle regioni non porose è descritta nella (3.18):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0; \quad (3.18)$$

All’interno del dominio poroso i bilanci di quantità di moto e l’equazione di continuità sono modificati per tener conto della porosità e della permeabilità del mezzo poroso e vengono descritti nella (3.19) e (3.20):

$$\begin{aligned} & \frac{\rho}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon} \right) = \\ & = \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon} (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + F - \left(\mu k^{-1} + \beta_f |\mathbf{u}| + \frac{Q_{br}}{\varepsilon^2} \right) \mathbf{u}; \end{aligned} \quad (3.19)$$

Equazione di continuità per il dominio poroso:

$$\frac{\partial(\varepsilon\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_{br}; \quad (3.20)$$

Le condizioni al contorno imposte per la descrizione del flusso di fluido riguardano la velocità in ingresso, la pressione in uscita al reattore e la velocità alle pareti:

- $[-p2\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)]\mathbf{n} = -\hat{p}_0 \mathbf{n}, \quad \hat{p}_0 \leq p_0; \quad (3.21)$

Viene fissata la pressione sulla sezione di uscita al reattore pari a quella atmosferica.

- $\dot{m}_{in} = \dot{V}_{in} * \rho_{in,mix} = 3.33 * 10^{-6} \left[\frac{m^3}{s} \right] * 0.88 \left[\frac{kg}{m^3} \right] 2.93 * 10^{-6} [kg/s]; \quad (3.22)$

Viene fissata la portata massiva costante sulla sezione di ingresso del reattore.

La portata volumetrica corrisponde a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, valore tipicamente utilizzato nei test di laboratorio per miscele gassose di questo tipo in reattori di queste dimensioni.

La densità, pari a 0.88 kg/m^3 , è stata calcolata per la miscela in ingresso composta dal 30% in massa di CH_4 e dal 70% di H_2O , alla temperatura di $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla pressione atmosferica.

- $\mathbf{u} = 0$; (3.23)
Viene imposta la velocità nulla alle pareti.

I valori iniziali per questa fisica sono:

- $\mathbf{u} = (0,0,0)$, $p = 0$; (3.24)
Valori iniziali imposti in tutto il dominio del fluido per inizializzare lo studio transitorio.

3.4.4. Trasporto di specie chimiche

Per questo modello è stata utilizzata la fisica “*Trasporto di specie concentrate*” poiché l’applicazione non prevede l’uso di diluenti inerti e rapporti *steam-to-carbon* bassi, verso lo stechiometrico.

È una fisica in grado di risolvere i bilanci di materia inclusi i termini di reazione. È in grado di calcolare la composizione chimica locale di una miscela in cui le specie reagenti sono presenti in concentrazioni di ordine di grandezza comparabile e per cui, quindi, non si è in grado di stabilire una specie “solvente”.

Il bilancio di materia effettuato su tutto il dominio del reattore per le singole specie è il seguente:

$$\rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\omega_i = R_i; \quad (3.25)$$

Di seguito vengono riportate le equazioni per la descrizione delle proprietà di trasporto delle specie, ossia i meccanismi di convezione e diffusione.

$$\mathbf{j}_i = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right). \quad (3.26)$$

$$D_i^m = \frac{1-\omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}}, \quad M_n = \left(\sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}. \quad (3.27)$$

Nella (3.26) viene definito il flusso diffusivo, mentre nella (3.27) vengono definiti il coefficiente di diffusione della miscela come media dei coefficienti di diffusione binari inseriti nella matrice di diffusione e il peso molecolare medio della miscela.

Le condizioni al contorno per il bilancio di materia sono:

- $\omega_i = \omega_{0,i};$ (3.28)

Vengono imposte le frazioni di massa sulla sezione di ingresso al reattore per ogni specie. Questa condizione è stata imposta anche all'ingresso del dominio del catalizzatore per correggere degli errori numerici del modello. Questo punto verrà approfondito nel Capitolo 4.

- $-\mathbf{n} \cdot \rho \omega \sum_k D_{ik} \mathbf{d}_k = 0;$ (3.29)

I flussi diffusivi vengono trascurati all'uscita del reattore.

- $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0;$ (3.30)

Nessun flusso attraverso le pareti del reattore.

I valori iniziali per questa fisica sono:

- $$\begin{cases} \omega_{0,CH_4} = 0.3 \\ \omega_{0,H_2O} = 0.6999 \\ \omega_{0,H_2} = 0.0001 ; \\ \omega_{0,CO_2} = 0 \\ \omega_{0,CO} = 0 \end{cases} \quad (3.31)$$

Valori iniziali delle frazioni massive delle singole specie imposti in tutto il dominio del fluido per inizializzare lo studio transitorio. La frazione di massa dell' H_2O non viene inserita dall'utente, ma viene calcolata direttamente dal programma. Nel Capitolo 4 verrà spiegata la ragione per cui è stato imposto quel determinato valore iniziale per l'idrogeno.

3.5. Accoppiamenti tra le fisiche

Il sistema in esame è complesso perché i fenomeni fisici che si manifestano sono dovuti a fisiche strettamente dipendenti tra loro.

Il riscaldamento del reattore, più precisamente del catalizzatore, è dato da una “sorgente elettromagnetica di calore”, ossia una sorgente di calore generata dagli attriti tra le molecole di solido, aventi momento di dipolo non nullo, che tendono a riorientarsi seguendo i continui cambiamenti di verso del campo elettrico causati dalla frequenza della radiazione a microonde. Questa sorgente fornisce calore alla reazione chimica endotermica che è in atto sul catalizzatore. L'evoluzione della temperatura dipende dall'eventuale assorbimento da parte della reazione e

dal tempo che il forno è in funzionamento, naturalmente con effetto sulla cinetica della reazione. La temperatura è, infatti, presente come variabile all'interno delle espressioni delle velocità di reazione.

Si deduce quindi come sia difficile tentare di disaccoppiare i problemi per agevolare i calcoli in un sistema di questo tipo. Per questo motivo è stato necessario elaborare un modello in cui le fisiche coinvolte fossero completamente accoppiate tra loro. L'accoppiamento tra la fisica elettromagnetica e la fisica termica è unidirezionale: viene fatto attraverso l'inserimento della sorgente di calore prodotta dalla potenza dissipata (vedi Figura 3.9 pag 44), che rimane imperturbata dalla distribuzione di temperatura nel forno e reattore. Questo vale poiché sono state assunte proprietà dielettriche del SiC indipendenti dalla temperatura.

Le equazioni che effettivamente stanno dietro al calcolo della potenza dissipata e che vengono calcolate nel dominio del catalizzatore che assorbe le microonde, sono le seguenti:

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q_e; \quad (3.32)$$

$$Q_e = Q_{rh} + Q_{ml}; \quad (3.33)$$

$$Q_{rh} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*); \quad (3.34)$$

$$Q_{ml} = \frac{1}{2} \text{Re}(i\omega \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*); \quad (3.35)$$

Nella (3.34) e (3.35) Re indica rispettivamente la parte reale di $(\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}^*)$ e $(i\omega \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}^*)$.

L'accoppiamento delle variabili tra la parte termica e il campo di moto e di trasporto di specie chimiche viene effettuato in un altro modo.

Le variabili in comune alle fisiche, in questo caso, sono la temperatura e la composizione locale, la pressione all'interno del reattore e la velocità del fluido.

La velocità del fluido calcolata attraverso i bilanci di quantità di moto deve essere la stessa che compare nel bilancio di energia risolto per il dominio poroso in cui scorre il fluido.

La densità del fluido che compare nel bilancio di energia dipende dalla composizione, temperatura e pressione del sistema (attraverso la legge dei gas ideali) che viene calcolata con il bilancio di quantità di moto.

La temperatura compare, come già accennato, all'interno delle espressioni delle velocità di reazione, oltre che della densità.

All'interno di ogni fisica è possibile impostare gli *Input del modello*, cioè specificare il valore da utilizzare per le variabili necessarie al calcolo delle proprietà dei materiali e per risolvere le equazioni.

▼ Input del modello

Temperatura:
 T

Pressione assoluta:
 P_A

Campo di velocità:
 u

Figura 3.10. Sezione “Input del modello”.

L'accoppiamento tra bilancio di energia e quantità di moto viene fatto imponendo che le variabili utilizzate dalla fisica termica siano quelle calcolate dal campo di moto e in Figura 3.10 viene riportato un esempio.

Le espressioni delle costanti di equilibrio e delle velocità di reazione delle singole specie, in cui compare la variabile temperatura, sono state implementate manualmente definendole all'interno della sezione *Variabili* come spiegato nel paragrafo §2.3 del Capitolo precedente. In questo caso, per fare l'accoppiamento, è stato sufficiente richiamare la temperatura all'interno di queste espressioni con lo stesso nome in cui è definita nelle altre fisiche.

3.6. Studio e metodo numerico

Per studiare queste tre fisiche è stato separato lo studio relativo al campo elettromagnetico dallo studio dei fenomeni di trasmissione di calore e chimici, assumendo che la distribuzione di campo elettromagnetico rimanga non modificata dalle variazioni di temperatura e composizione.

La radiazione a microonde prodotta dal magnetron del forno è un'onda stazionaria con una frequenza di 2.45 GHz e il campo elettromagnetico è quindi stazionario secondo le assunzioni appena accennate.

Questo ha permesso di poter studiare prima la distribuzione del campo che non varia nel tempo e in seguito gli altri fenomeni dipendenti dal tempo, alleggerendo il problema dal punto di vista computazionale e agevolando la progettazione del modello, in quanto la separazione degli studi ha permesso di riconoscere la provenienza di eventuali errori numerici con più facilità.

La separazione degli studi non è un problema per l'accoppiamento tra la fisica elettromagnetica e termica perché è possibile inizializzare lo studio termico con le soluzioni ottenute dallo studio elettromagnetico. All'interno della sezione *Studio* c'è la possibilità di scegliere se utilizzare come valori iniziali delle variabili da risolvere e non risolte le condizioni al contorno definite all'interno della fisica o le soluzioni calcolate da un altro studio.

The screenshot shows the 'Studio' section in Comsol Multiphysics, divided into two main parts:

- Selezione della fisica e delle variabili:** This section allows for the selection of physics interfaces and their resolution methods. It includes a checkbox to 'Modifica l'albero della fisica e le variabili per gli step dello studio'. Below this is a table with columns for 'Interfaccia fisica', 'Risolvi per', and 'Discretizzazione'.

Interfaccia fisica	Risolvi per	Discretizzazione
Electromagnetic Waves, Frequency Domain (emw)	<input type="checkbox"/>	Impostazioni fisica
Trasmissione del calore in mezzi porosi 3 (ht3)	<input checked="" type="checkbox"/>	Impostazioni fisica
Flusso libero e in mezzi porosi (fp)	<input checked="" type="checkbox"/>	Impostazioni fisica
Trasporto di specie concentrate (tcs)	<input checked="" type="checkbox"/>	Impostazioni fisica
- Valori delle variabili dipendenti:** This section is used to define initial and non-solved values for dependent variables. It includes checkboxes for 'Valori iniziali delle variabili da risolvere' and 'Valori delle variabili non risolte'. For the non-solved variables, it specifies the 'Metodo' (Soluzione), 'Studio' (Studio 1, Dominio della frequenza), and 'Valore del parametro (freq (Hz))' (Automatico).

Figura 3.11. Parte della sezione *Studio* in *Comsol Multiphysics*.

In Figura 3.11 viene mostrato come si presenta la sezione *Studio*.

In questo modello è stato impostato di inizializzare le variabili non risolte con le soluzioni ottenute dallo studio del campo elettromagnetico.

La fisica elettromagnetica viene studiata nel dominio della frequenza (*Studio 1*), mentre i fenomeni termici fluidodinamici e chimici vengono studiati in transitorio, cioè nel dominio del tempo (*Studio 2*).

Per la risoluzione delle equazioni del campo elettromagnetico è stato utilizzato un solutore stazionario. Questo solutore usa una versione del metodo di Newton che prevede l'introduzione di un fattore di smorzamento.

Per la risoluzione del sistema non lineare il solutore utilizza di default il metodo iterativo *BiCGStab*.

Le equazioni delle altre tre fisiche vengono risolte per mezzo del metodo a passi segregati. Sono presenti tre passi dello studio in cui vengono risolte in sequenza le equazioni del campo di moto e pressione, le equazioni relative alla trasmissione del calore e poi le equazioni del trasporto di specie chimiche.

I primi due passi utilizzano il metodo diretto *PARDISO*, mentre il terzo passo utilizza il metodo iterativo *BiCGStab*. Questo metodo iterativo è stato scelto perché richiede meno memoria al calcolatore rispetto al metodo di default *GMRES*.

Il solutore a passi segregati prevede l'utilizzo del metodo di Newton con l'introduzione del fattore di smorzamento. Il metodo nonlineare è il metodo *Costante*, ovvero quello di default, in cui il fattore di smorzamento utilizzato nell'algoritmo di Newton rimane costante durante tutte le iterazioni. Il fattore di smorzamento è uguale a 1 per le equazioni del campo di moto, mentre è uguale a 0.7 per gli altri due passi segregati.

3.7. Considerazioni sul modello numerico

Come si può comprendere da questo Capitolo, il modello numerico elaborato in questa Tesi è costituito da molte equazioni che descrivono fisiche strettamente legate tra di loro.

Come è già stato spiegato, poiché il modello è già abbastanza complesso, è stata fatta la scelta di disaccoppiare almeno la parte elettromagnetica dal resto delle fisiche.

Una miglioria che potrà essere fatta in futuro sarà quella di cercare di accoppiare completamente tutte le fisiche, simulando il sistema per mezzo di un solo studio transitorio.

Capitolo 4

Risultati delle simulazioni

In questo capitolo verranno descritti i risultati ottenuti dalle simulazioni condotte con il modello numerico sviluppato e descritto nel capitolo precedente.

Prima di tutto verranno presentati i risultati ottenuti dalle simulazioni e sarà proposto un confronto tra il modello di questa Tesi e il modello di un reattore tubolare riscaldato via parete (metodo convenzionale).

In seguito verrà mostrata l'influenza di alcuni fattori (dimensione della mesh, valori iniziali e condizioni al contorno) sui risultati ottenuti dalle simulazioni e verranno motivate le scelte dei valori di alcuni di questi fattori utilizzati nel modello.

L'obiettivo di questo lavoro consiste nell'analizzare l'evoluzione temporale del processo di *steam reforming* condotto nel reattore tubolare a letto impaccato riscaldato all'interno del forno a microonde. È stato dunque effettuato uno studio transitorio dal tempo iniziale $t=0$ s in cui il forno è spento, fino al tempo $t=700$ s con un passo temporale di 25 s.

È stato scelto questo intervallo di tempo perché è il tempo necessario per raggiungere le temperature normalmente utilizzate nel processo.

In questo studio, oltre a vedere come variano i profili di temperatura e velocità nel tempo all'interno del reattore tubolare, sono state analizzate la variazione delle frazioni molari e delle concentrazioni delle specie coinvolte nella reazione e l'andamento della conversione dei reagenti nel tempo.

4.1. Studio del campo elettromagnetico

In questo paragrafo verranno mostrati i risultati ottenuti dallo studio della fisica elettromagnetica nel dominio della frequenza.

La distribuzione e l'intensità del campo elettromagnetico sono strettamente legate all'intensità del riscaldamento e alla sua omogeneità spaziale all'interno del materiale che assorbe le microonde.

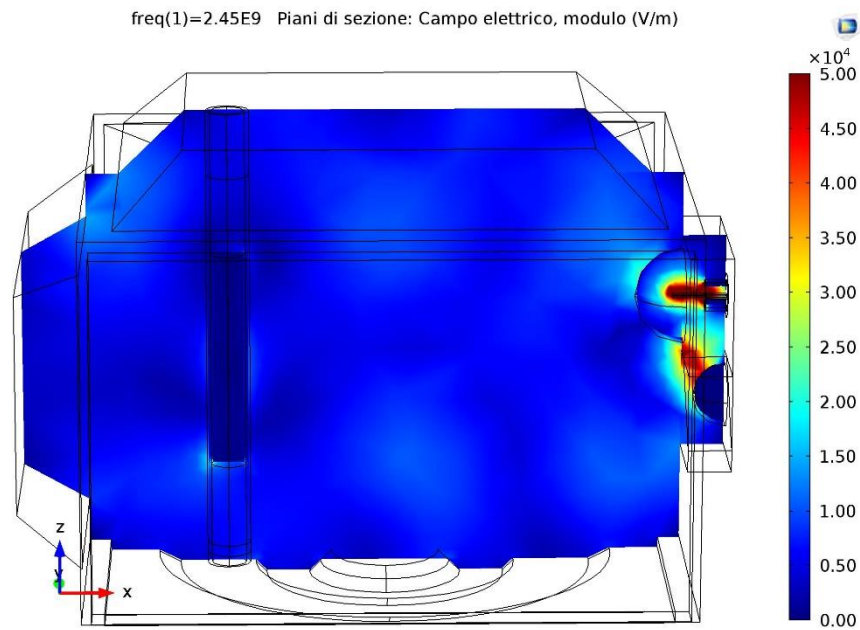


Figura 4.1. Distribuzione del campo elettrico all'interno della cavità del forno. Piano di sezione xz che interseca esattamente a metà il reattore

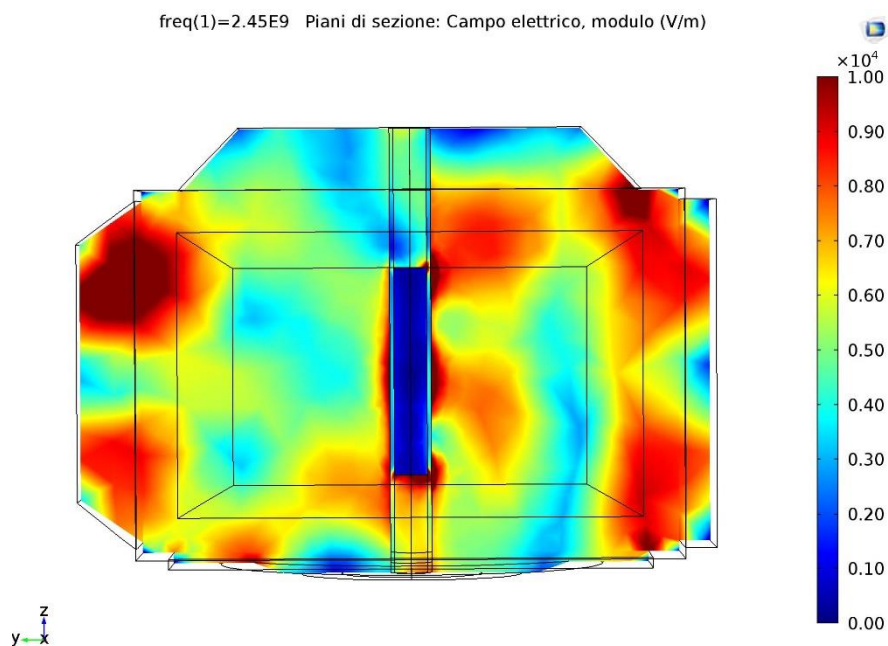


Figura 4.2. Distribuzione del campo elettrico, piano yz .

Nella Figura 4.1 viene visualizzata la distribuzione del campo elettromagnetico all'interno della cavità. Questa distribuzione è invariante nel tempo.

Per poter analizzare l'intensità del campo nella zona in cui è presente il catalizzatore è stato creato un piano di sezione verticale, parallelo a due delle quattro pareti laterali del forno, che

taglia esattamente a metà il dominio del setto poroso lungo l'asse del reattore. Su questo piano è visualizzata la distribuzione del campo elettrico. L'intensità è ovviamente molto elevata nella zona vicina alla sorgente del campo.

In Figura 4.2 è stato creato un piano di sezione verticale (yz), parallelo a due pareti del forno che taglia esattamente a metà il reattore tubolare. Sulla sezione di uscita del catalizzatore, l'intensità del campo elettrico è maggiore rispetto all'intensità del campo sulla sezione di ingresso. Si vedrà in seguito che questa differenza di intensità influenzerà la distribuzione di temperatura all'interno del letto catalitico.

È stata valutata la densità di potenza dissipata totale all'interno del catalizzatore per mezzo dell'integrale sul volume della potenza dissipata. La densità di potenza dissipata totale all'interno del setto poroso è pari a 68.37 W.

4.2. Risultati dello studio transitorio

In questo paragrafo verranno presentati i risultati ottenuti dallo studio transitorio, quindi i risultati che riguardano lo studio del campo di moto, della trasmissione del calore e del trasporto di specie chimica con reazione.

Alcuni grafici/risultati sono stati ottenuti direttamente con Comsol, mentre i calcoli sulle concentrazioni, frazioni molari e conversioni sono stati ottenuti prima con Comsol per mezzo delle sonde e poi rielaborati e graficati con Matlab per semplificare alcune operazioni.

4.2.1. Profili di temperatura

Per analizzare il profilo di temperatura e i gradienti radiali all'interno del reattore è stato creato inizialmente un piano verticale, che taglia a metà il reattore lungo il suo asse longitudinale.

Poi sono stati creati dei piani di sezione orizzontali, paralleli alla sezione di ingresso del reattore. Sono state definite due sonde sull'asse longitudinale del tubo, all'interno del dominio del catalizzatore, per monitorare la velocità di riscaldamento in presenza e in assenza di reazione. Il primo punto di monitoraggio si trova esattamente al centro della sezione di ingresso del letto impaccato, un secondo punto si trova sull'asse longitudinale, a 2 cm di distanza dal precedente. Sono stati scelti due punti vicini all'ingresso del catalizzatore perché è in questa zona che le velocità di reazione sono più elevate e le reazioni endotermiche richiedono molto calore.

È stata definita inoltre una "linea di taglio" esattamente sull'asse longitudinale del reattore, all'interno del dominio del catalizzatore, per monitorare il profilo di tempera lungo il letto catalitico.

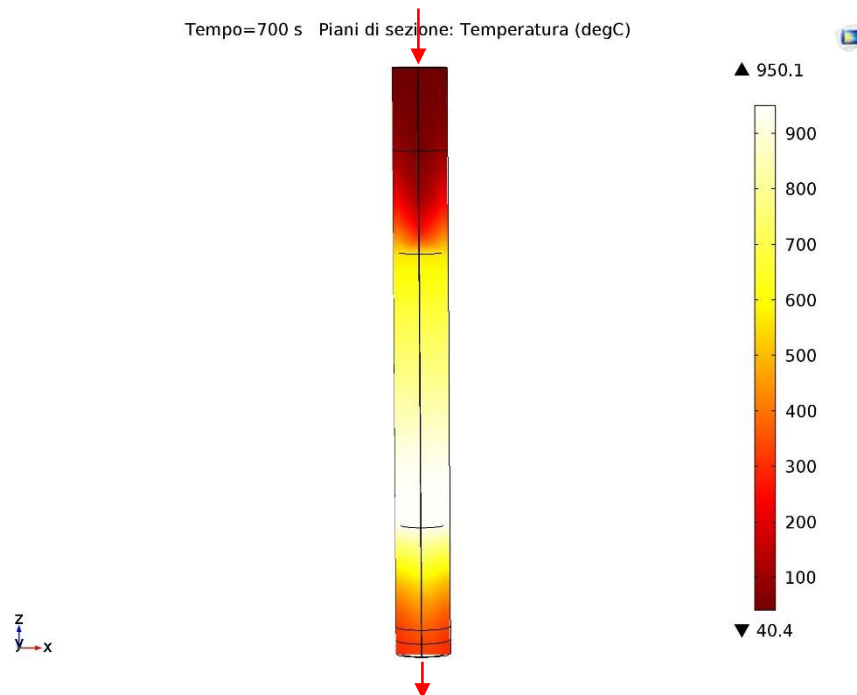


Figura 4.3. Profilo di temperatura all'interno del reattore al tempo finale 700 s. Piano xz parallelo all'asse longitudinale che taglia a metà la sezione del tubo.

In Figura 4.3 è riportato il profilo di temperatura lungo l'asse longitudinale del reattore al tempo finale dello studio. Le frecce rosse indicano la direzione del flusso.

La zona centrale in cui è presente il catalizzatore che assorbe le microonde è la regione ad alte temperature, mentre le regioni a monte e a valle del letto impaccato sono più fredde.

La temperatura nel letto impaccato non è omogenea, bensì è presente un gradiente assiale: la zona più bassa, cioè quella verso l'uscita è molto più calda della regione in prossimità all'ingresso.

Questo profilo è dovuto in piccola parte a quanto accennato nel paragrafo precedente riguardo la distribuzione del campo elettrico, ossia una maggiore intensità del campo nella zona bassa del catalizzatore, e in gran parte è dovuto all'effetto dell'assorbimento di calore da parte delle reazioni endotermiche soprattutto nel tratto iniziale del letto catalitico dove le velocità di reazione sono elevate. Per osservare meglio l'evoluzione del gradiente assiale di temperatura nel tempo è stata utilizzata la linea di taglio.

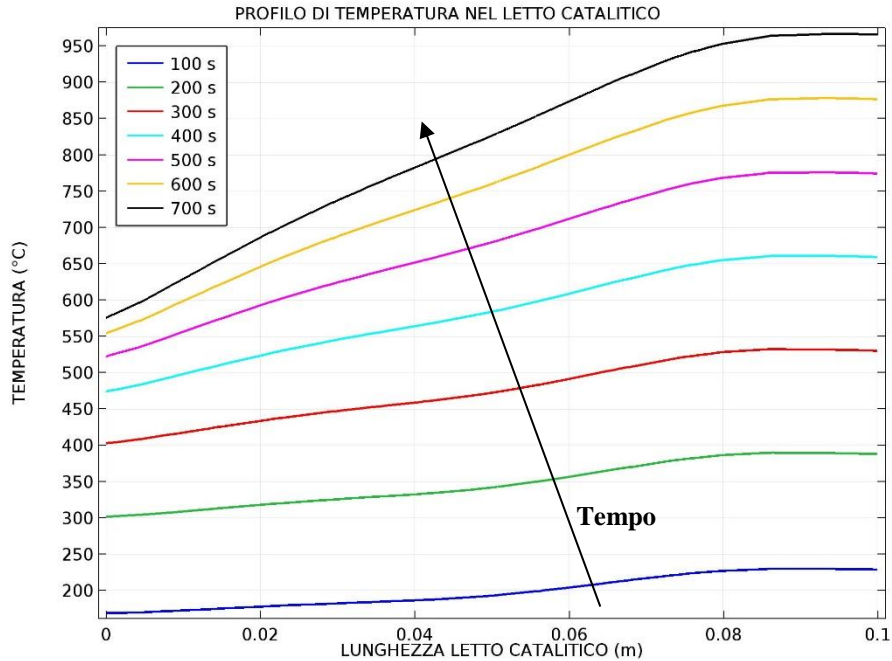


Figura 4.4. Profili di temperatura lungo il letto impaccato. Curve parametrizzate nel tempo.

In Figura 4.4 si possono osservare i profili di temperatura, monitorata sull'asse longitudinale, lungo il letto catalitico. I profili sono parametrizzati nel tempo. A 700 s all'ingresso del letto si superano appena i 550 °C, mentre verso la fine del letto la temperatura raggiunge circa i 950 °C.

Ciò è dovuto essenzialmente ai due motivi accennati prima riguardo la distribuzione del campo elettrico e alla richiesta di calore da parte delle reazioni endotermiche.

Come verrà analizzato in seguito, la reazione si sviluppa maggiormente nella zona iniziale del catalizzatore ed essendo fortemente endotermica viene sottratto molto calore in questa regione, provocando un raffreddamento.

Osservando le tendenze delle curve si nota che dopo i 300 s le differenze di temperatura tra ingresso e uscita del letto diventano significative

Come si vedrà in seguito, è proprio a tempi maggiori di 300 s che inizia la produzione significativa di H_2 , CO e CO_2 .

A dimostrazione di quanto appena spiegato è utile osservare la differenza tra i profili di temperatura monitorati dalle prime due sonde all'inizio del letto in presenza e in assenza di reazione.

In Figura 4.5 si vede chiaramente la differenza tra la velocità di riscaldamento in presenza e in

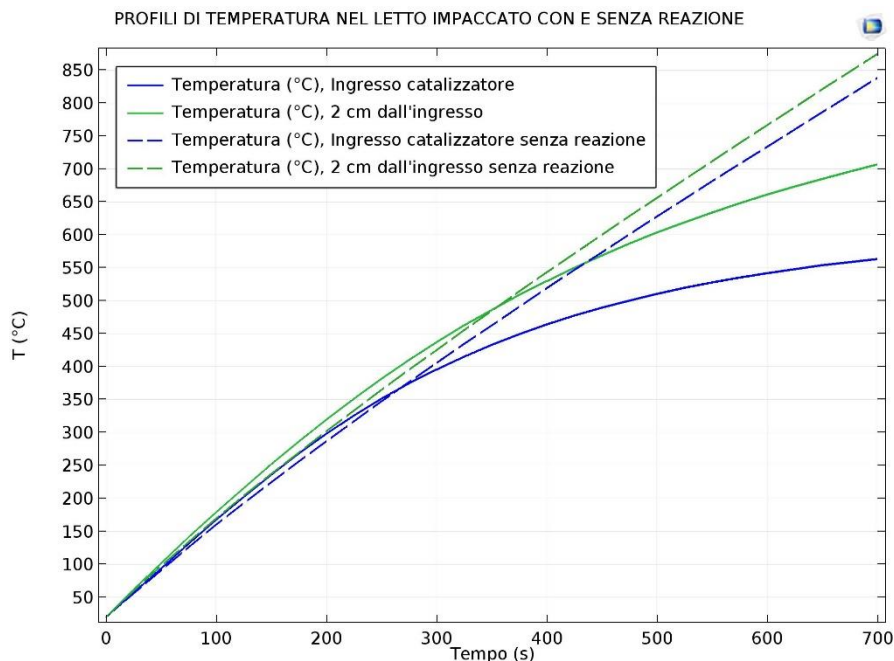


Figura 4.5. Profili di temperatura nella zona iniziale del catalizzatore in presenza e in assenza di reazione.

assenza di reazione. Le temperature raggiunte in assenza di reazione dopo 700 s superano gli 800 °C nelle zone iniziali del letto. È molto evidente il contributo endotermico della reazione, soprattutto all'ingresso, quando la velocità di reazione è massima.

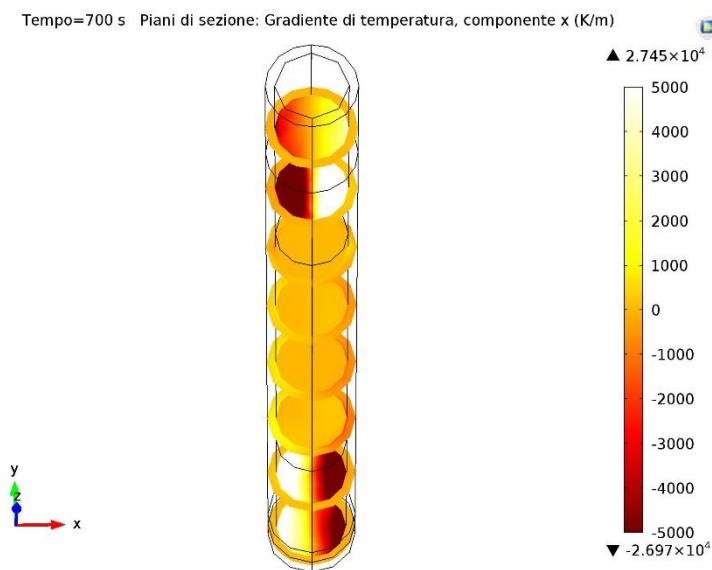


Figura 4.6. Gradienti di temperatura lungo l'asse x a 700 s

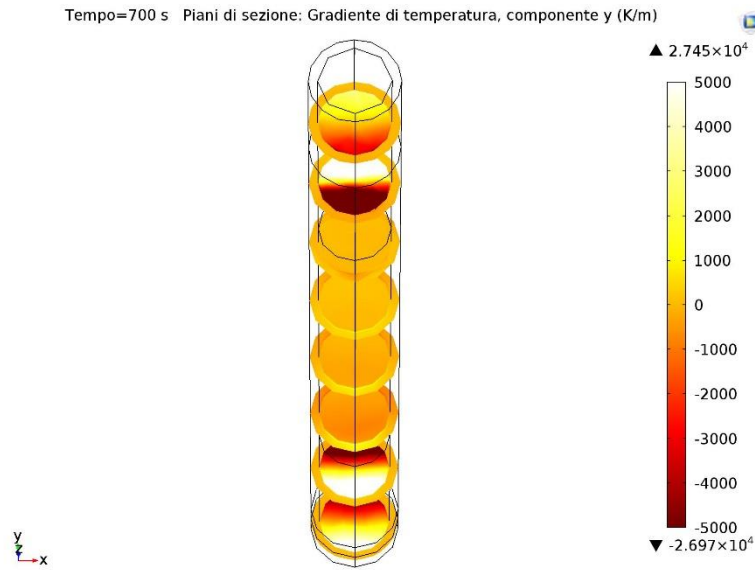


Figura 4.7. Gradienti di temperatura lungo l'asse y a 700 s

Nelle Figure 4.6 e 4.7 sono stati riportati i gradienti radiali di temperatura, ossia i gradienti lungo l'asse x e y.

Innanzitutto è possibile distinguere due zone in ognuna delle due figure: la zona centrale del setto poroso in cui i gradienti risultano quasi nulli e le zone a monte e a valle del letto in cui ci sono forti gradienti.

Nella scala dei valori vi sono dei numeri molto elevati ma è bene precisare che la dimensione del gradiente di temperatura è $[K/m]$ e che le distanze in cui si concentrano queste differenze sono dell'ordine di qualche mm . La massima differenza di temperatura, nelle zone a monte e a valle del letto impaccato, tra punti distanti qualche mm risulta essere di qualche decina di K .

L'effettiva assenza di gradienti radiali all'interno della zona di reazione porta ad avere la temperatura di reazione omogenea nel catalizzatore e lo *steam reforming* procederà con velocità uniforme in quasi tutti i punti di una sezione fissata un punto sulla coordinata longitudinale z .

4.2.2. Profili di velocità e di pressione

La portata di ingresso della miscela nel reattore tubolare è stata fatta basandosi sulle portate tipiche di miscele gassose negli esperimenti di laboratorio con reattori aventi diametri e lunghezze molto simili a quelle utilizzate in questo modello.

In letteratura le portate in condizioni normali tipicamente utilizzate sono dell'ordine dei 200 – 300 $[cm^3/min]$.

Nel modello di questa tesi è stata utilizzata una portata volumetrica di ingresso di 200 $[cm^3/min]$.

Tra i parametri del modello è stata definita la densità della miscela a 20 °C (temperatura costante sulla sezione di ingresso) e alla composizione (70% di H₂O e 30% di CH₄) e pressione di ingresso (1 atm), pari a 0.88 kg/m³ ed è stata ricavata la portata massiva:

$$\dot{m}_{tot} = \dot{V}_{tot} * \rho_{mix} = 2.93 * 10^{-6} [kg/s]. \quad (4.1)$$

Per analizzare il profilo di velocità della miscela gassosa all'interno del reattore è stato creato un piano di taglio yz parallelo all'asse longitudinale del tubo che interseca a metà la sezione.

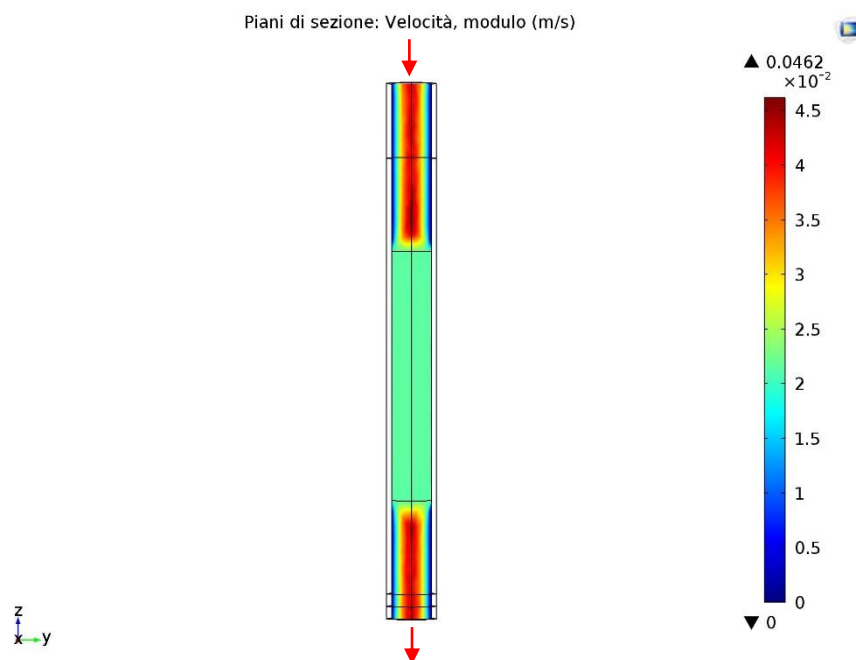


Figura 4.8. Distribuzione del modulo della velocità della miscela all'interno del reattore a 700 s. Piano di sezione yz parallelo all'asse longitudinale, che taglia esattamente a metà la sezione del reattore. Ingresso dall'alto.

In Figura 4.8 è rappresentata la distribuzione del modulo della velocità all'interno del reattore. Si distinguono chiaramente la zona centrale del reattore in cui è presente il dominio poroso dalle regioni vuote per il diverso profilo.

Osservando la direzione radiale fuori dal letto poroso, si ha il tipico profilo con velocità nulla alle pareti e massima al centro della sezione. La velocità massima al centro della sezione è doppia rispetto alla velocità media di ingresso, come tipico di moto laminare.

Nella zona del catalizzatore la velocità diventa uniforme, in tutti i punti uguale alla velocità media imposta in ingresso.

Teoricamente la velocità media all'interno del letto impaccato dovrebbe essere più elevata rispetto alle regioni non porose, perché gli interstizi formano numerosi canali di sezione ridotta

rispetto a quella del tubo, ma ciò che Comsol restituisce come risultato è la velocità superficiale, cioè calcolata come se il tratto di tubo fosse vuoto.

Per ottenere un profilo reale di velocità nel dominio poroso sarebbe necessario disporre della geometria delle particelle che costituiscono il letto catalitico e in quel caso si riuscirebbe a calcolare la velocità in tutti i punti. Ma in questo modello il letto impaccato viene considerato come una regione in cui sono presenti matrice solida e fluido e le proprietà sono calcolate semplicemente con una media pesata, attraverso la porosità, tra solido e fluido.

Per quanto riguarda la pressione di esercizio è stato scelto di operare a pressione atmosferica sia per i motivi già discussi nel paragrafo § 2.1, sia perché utilizzando un tubo in quarzo con uno spessore di 2 mm le pressioni reali non potranno raggiungere valori elevati per limiti di resistenza meccanici.

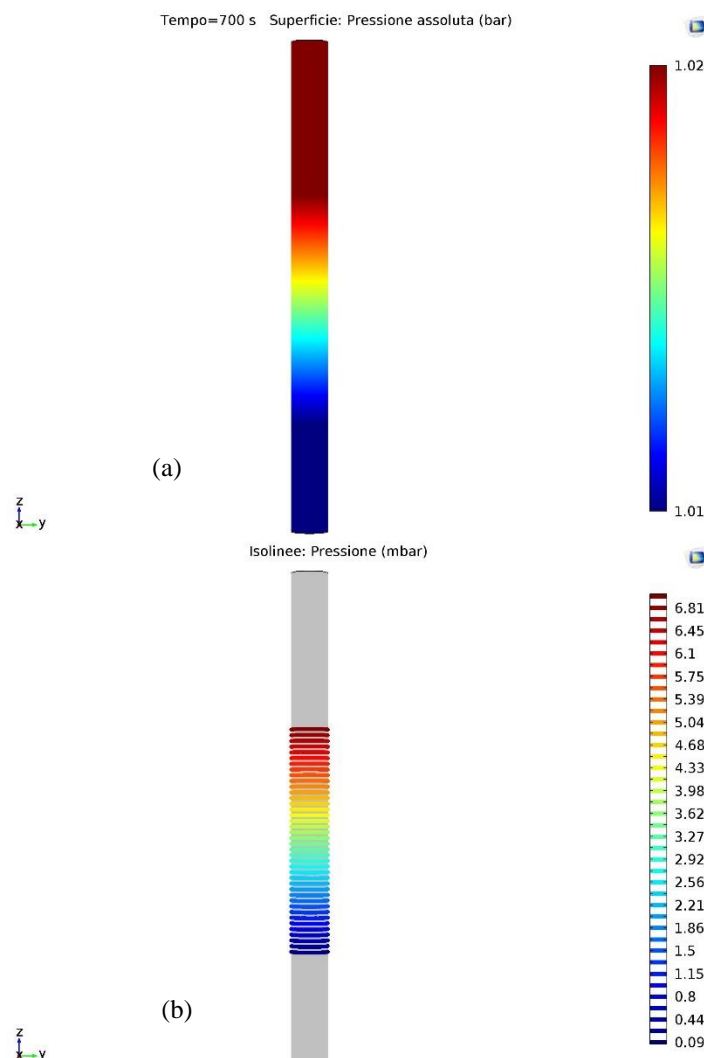


Figura 4.9. (a) Pressione assoluta (bar) all'interno del reattore a 700 s e (b) pressione relativa (mbar) a 700 s.

In Figura 4.9 (a) e (b) è riportato il profilo di pressione relativa lungo l'asse longitudinale z del reattore dopo 700 s.

La caduta di pressione è concentrata giustamente nella zona in cui è presente il letto poroso che offre una alta resistenza al flusso di fluido, tradotta dal valore del coefficiente di permeabilità inserito nel modello. In questo modello è stato inserito un coefficiente di permeabilità $K=10^{-10}$ [m^2] che offre una resistenza modesta al flusso. Questo valore è stato scelto osservando i tipici valori reperibili in letteratura poiché non si disponeva una misura reale di questo coefficiente per il letto di SiC.

Le perdite di carico tra monte e valle del letto poroso risultano basse a causa delle modeste velocità. La pressione relativa a valle del letto catalitico scende a zero perché sono state imposte le condizioni atmosferiche in uscita.

Le perdite di carico variano in funzione del tempo a causa dell'aumento di temperatura e di conseguenza di velocità dei gas.

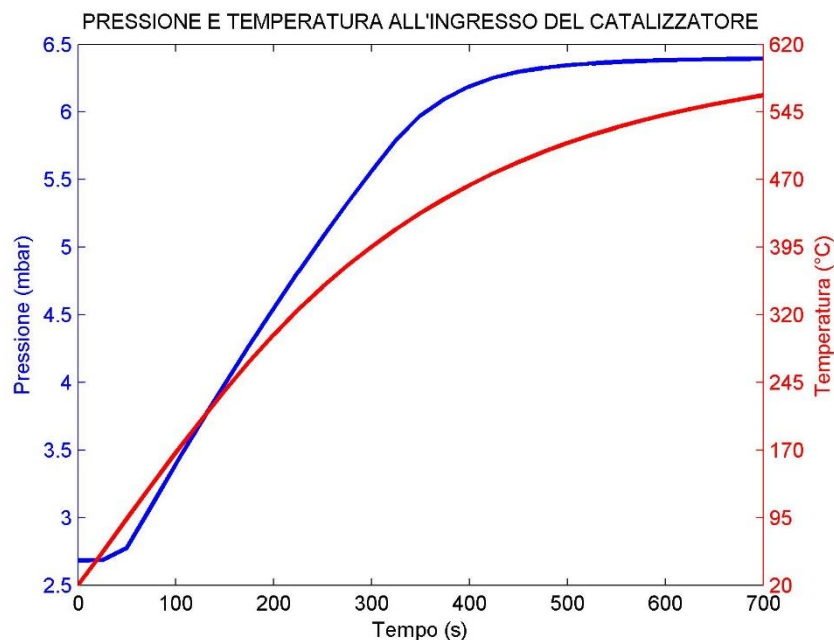


Figura 4.10. Profilo della pressione relativa e della temperatura sulla sezione di ingresso del catalizzatore in funzione del tempo.

In Figura 4.10 viene riportato il profilo di pressione (relativa alla pressione atmosferica) e di temperatura in funzione del tempo sulla sezione di ingresso del letto catalitico.

La pressione inizia a stabilizzarsi all'incirca dopo 500 s, quando la reazione è intensa e la temperatura comincia a stabilizzarsi a causa della richiesta di calore da parte della reazione.

4.2.3. Cinetica: profili di conversione, concentrazione e frazione molare

Lo studio della cinetica dello *steam reforming* è parte degli obiettivi di questa Tesi.

Per analizzare l'evoluzione chimica nel tempo sono state calcolate le concentrazioni e i flussi molari di tutte le specie sulla sezione di ingresso e di uscita del reattore, dall'istante iniziale a 700 s.

Poiché questo è un modello tridimensionale in cui velocità e temperatura assumono valori puntuali diversi su una determinata sezione, i flussi molari e le concentrazioni molari di ogni specie, variano anch'essi punto per punto. All'interno del reattore, ogni volume infinitesimo di fluido viaggia con una propria velocità e ha una certa temperatura. È chiaro, quindi, che un calcolo accurato delle concentrazioni e delle frazioni molari delle singole specie su una data sezione non può essere effettuato con una semplice media dei valori puntuali sulla sezione, ma vanno definiti degli integrali spaziali.

$$y_i = \frac{\int_{sez} \dot{n}_i}{\int_{sez} \dot{n}_{tot}} \quad (4.2)$$

$$\bar{C}_i = \frac{\int_{sez} C_i * v}{\int_{sez} v} \quad (4.3)$$

Nell'espressione (4.2) la frazione molare della specie i-esima in miscela viene definita come il rapporto tra l'integrale sulla sezione del flusso molare normale alla sezione della specie i e l'integrale sulla sezione del flusso molare totale normale alla sezione.

Nell'espressione (4.3) la concentrazione media della specie i-esima in miscela viene definita come rapporto tra l'integrale sulla sezione del prodotto tra la concentrazione della specie i e la velocità normale alla sezione e l'integrale sulla sezione della velocità normale ad essa.

Il calcolo dei singoli integrali al variare del tempo è stato fatto definendo all'interno del modello delle sonde sulle sezioni di ingresso e uscita del reattore. Il valore degli integrali è stato calcolato dalle sonde dall'istante iniziale fino a $t = 700$ s ogni 25 s.

Innanzitutto si vuole mostrare in maniera qualitativa il profilo di concentrazione e della frazione massiva di reagenti e prodotti nello spazio. Verranno riportati i profili a due diversi istanti di tempo (400 s e 700 s) per far comprendere il comportamento del sistema a temperature diverse. Ancora una volta è stato creato un piano di sezione xz parallelo all'asse longitudinale z del reattore che taglia esattamente a metà la sezione del tubo.

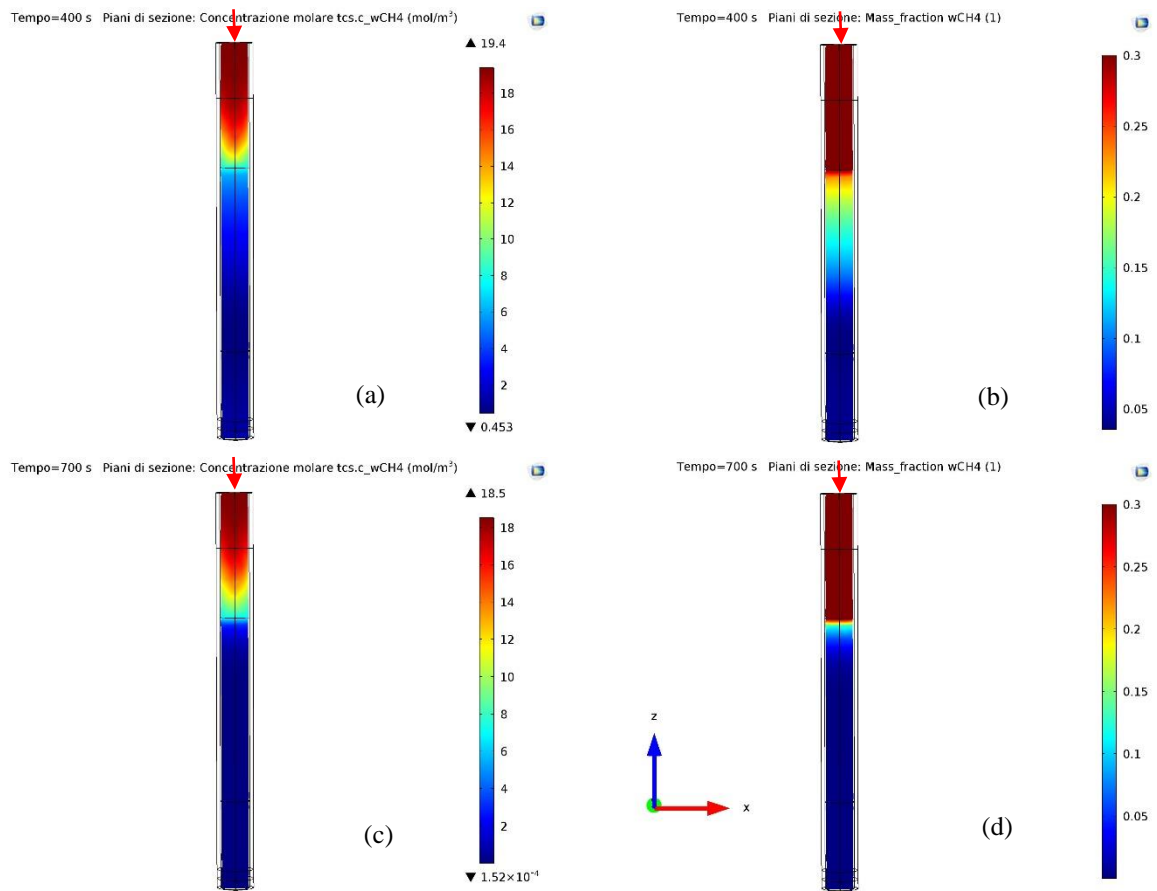


Figura 4.11. (a) Concentrazione di CH₄ a 400 s. (b) Frazione di massa di CH₄ a 400 s. (c) Concentrazione di CH₄ a 700 s. (d) Frazione di massa di CH₄ a 700 s.

In Figura 4.11 (a) e (c) è rappresentata la concentrazione di CH₄ rispettivamente a 400 s e 700 s, mentre in (b) e (d) è rappresentata la frazione di massa. Le frecce rosse indicano il flusso in ingresso.

La concentrazione è principalmente influenzata dalla temperatura, a monte del letto catalitico. È interessante notare l'effetto della temperatura (a tempi maggiori corrisponde una temperatura più elevata) sul profilo della frazione massiva. A basse temperature la frazione massiva di metano scende sotto il 10 % solamente dopo aver attraversato più di metà letto catalitico, mentre ad alte temperature il metano si esaurisce nei primi centimetri di catalizzatore. Un andamento simmetrico si può osservare ovviamente nei prodotti della reazione.

Come esempio per i prodotti sono stati riportati i profili di concentrazione e della frazione di massa dell'H₂.

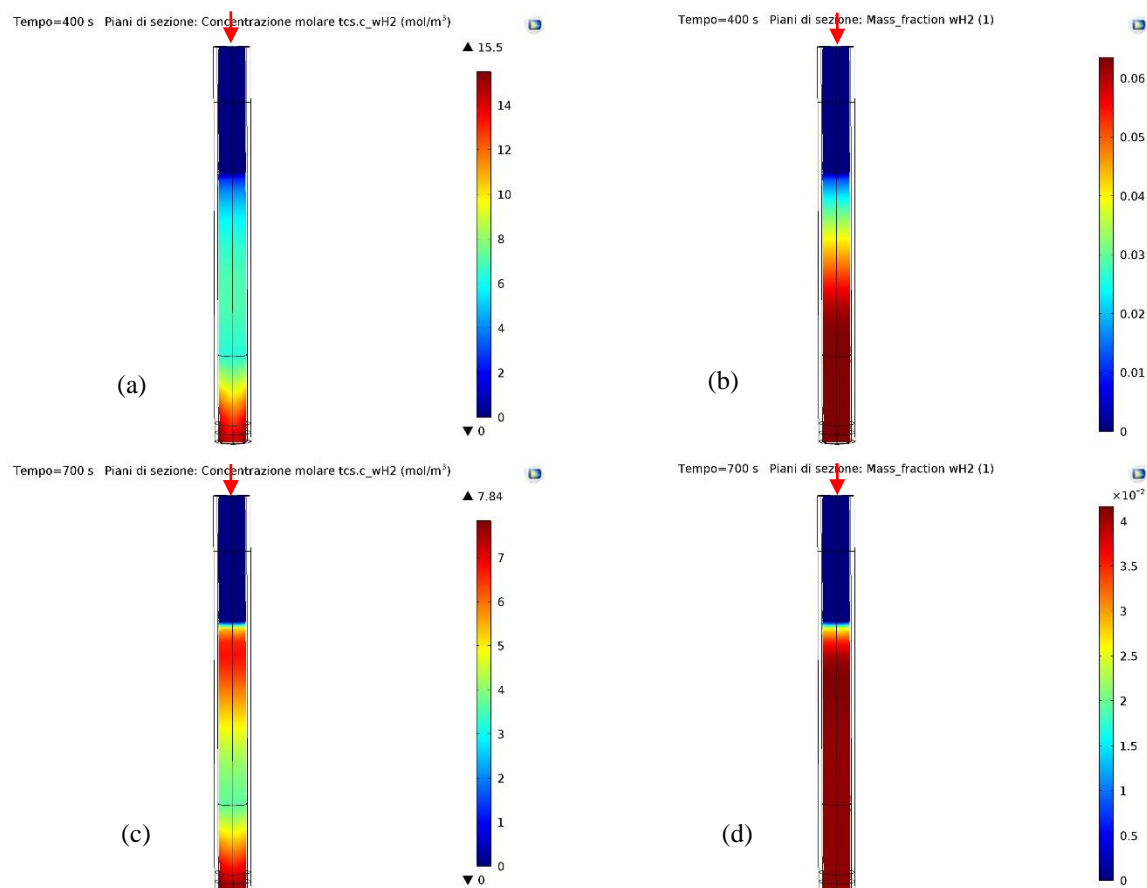


Figura 4.12. (a) Concentrazione di H_2 a 400 s. (b) Frazione di massa di H_2 a 400 s. (c) Concentrazione di H_2 a 700 s. (d) Frazione di massa di H_2 a 700 s.

In Figura 4.12 sono riportate la concentrazione e la frazione massiva di H_2 a 400 s e 700 s. L'idrogeno non è presente nella miscela in ingresso, perciò la sua frazione massiva e la sua concentrazione sono nulle fino alla zona di reazione.

Per quanto riguarda gli effetti della temperatura sulla cinetica, la situazione è analoga a quanto già detto per il metano.

Osservando la scale dei valori della concentrazione di H_2 a 400 s e a 700 s potrebbe sembrare a prima vista che a temperatura maggiori venga prodotto meno H_2 e ciò non ha senso fisicamente. Se si guardano le scale della frazione di massa si osserva, invece, un comportamento esatto.

I valori della concentrazioni non sono assolutamente errati, ma risentono di due fattori: in primo luogo i valori raffigurati riguardano solamente un piano di taglio e non rispecchiano i valori medi delle concentrazioni finali, in secondo luogo è presente l'effetto della temperatura.

La concentrazione della specie gassosa i -esima all'interno del modello viene definita attraverso la legge dei gas ideali:

$$C_i = \frac{P_i}{RT}. \quad (4.4)$$

All'aumentare della temperatura la concentrazione diminuisce.

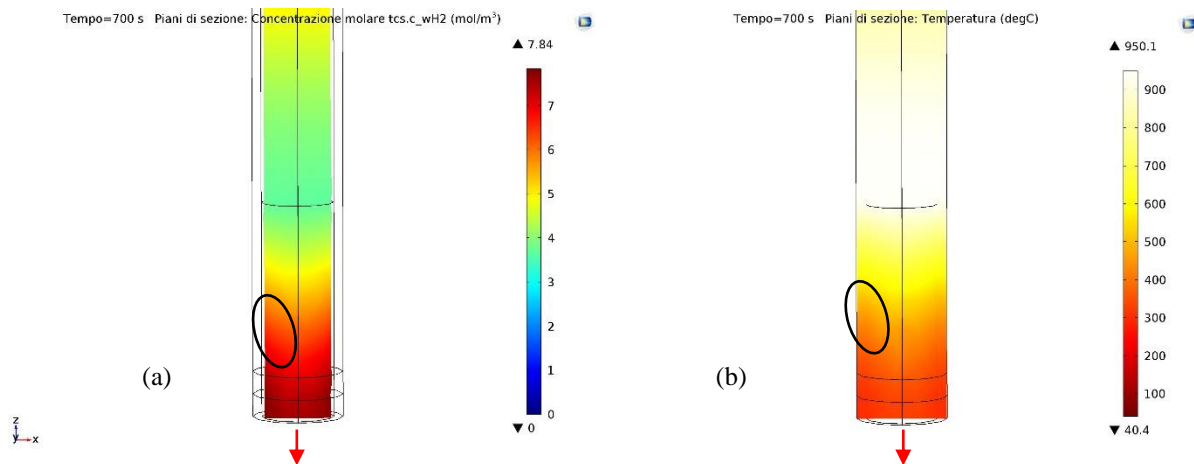


Figura 4.13. Effetto della temperatura sulla concentrazione. Ingrandimento dell'uscita del reattore. (a) Gradienti locali di concentrazione di H_2 . (b) Gradienti locali di temperatura.

In Figura 4.13 (a) sono stati cerchiati i gradienti locali di concentrazione di H_2 in uscita dal reattore mentre in (b) i gradienti locali di temperatura. I due profili sono analoghi ma nei punti in cui la temperatura è maggiore la concentrazione è minore, a conferma della (4.4).

I gradienti radiali di concentrazione delle varie specie, però, sono presenti solamente nelle zone non porose del reattore.

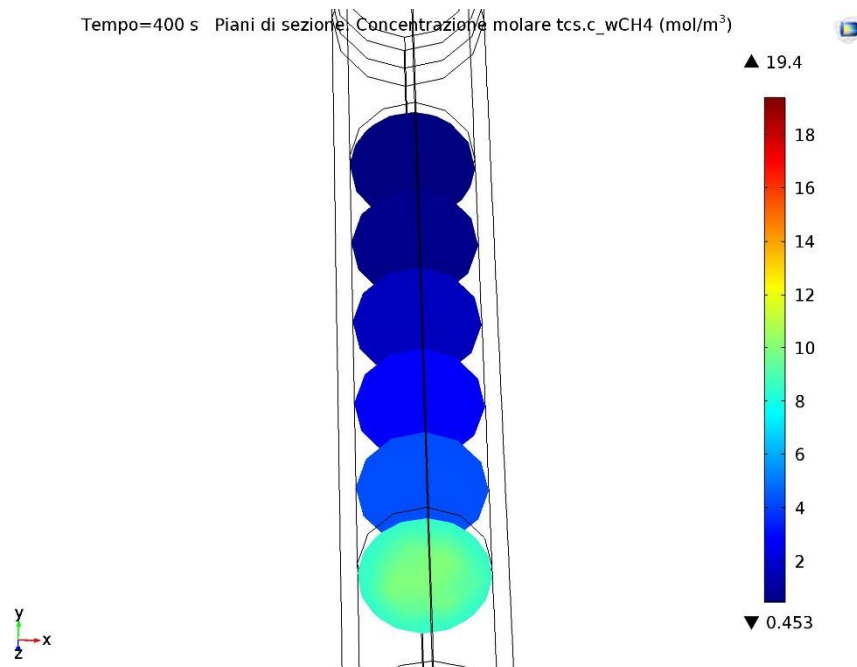


Figura 4.14. Distribuzione radiale della concentrazione di CH_4 a 400 s. Sei piani di sezione, cinque all'interno del dominio del catalizzatore, uno a valle del catalizzatore.

In Figura 4.14 si può vedere la concentrazione di CH_4 a 400 s plottata su sei piani di sezione paralleli alla sezione di ingresso posizionati lungo l'asse longitudinale z . Cinque di essi sono all'interno del letto impaccato in cui avviene la reazione, l'ultimo è appena fuori dal letto.

All'interno della regione in cui avviene la reazione non si notano gradienti radiali di concentrazione, mentre all'esterno sono presenti. Ciò conferma l'effetto positivo indotto dal riscaldamento a microonde, che come già spiegato nel paragrafo §4.2.1, non produce gradienti radiali di temperatura all'interno del setto poroso.

Passando ad un'analisi quantitativa verranno ora presentate le prestazioni del reattore attraverso il calcolo delle concentrazioni medie in uscita dal reattore, delle frazioni molari e della conversione.

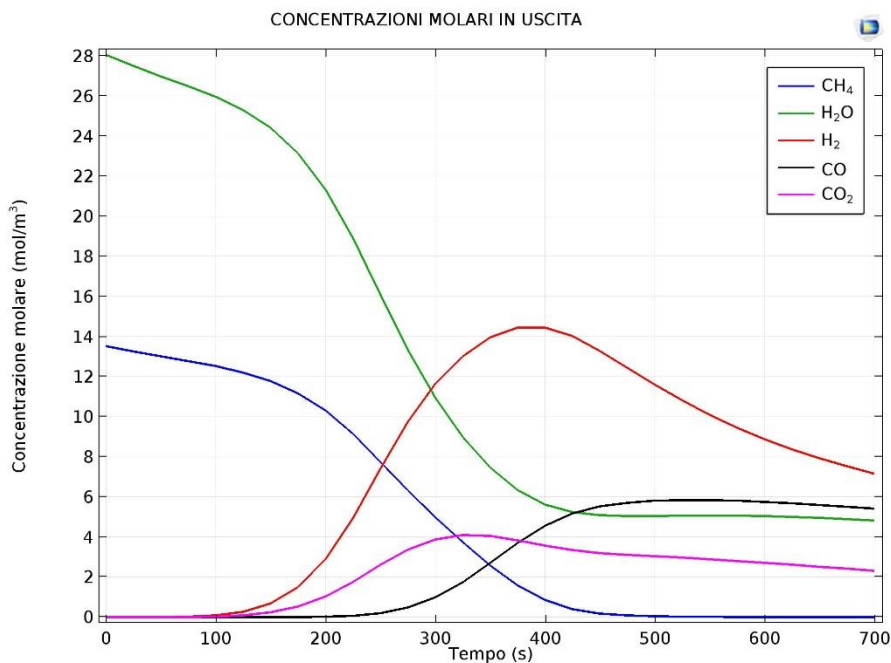


Figura 4.15. Profili di concentrazione nel tempo calcolati sulla sezione di uscita del reattore.

In Figura 4.15 sono riportati i profili di concentrazione in uscita dal reattore nel tempo. Le concentrazioni sono state calcolate per mezzo della (4.3).

Il picco della produzione di H_2 si ha a circa 400 s, poi tende a calare perché aumenta la produzione di CO . Il CH_4 ad alte temperature si consuma completamente.

Per eliminare gli effetti della temperatura e valutare la percentuale molare effettiva delle specie in uscita è utile ricorrere alle frazioni molari.

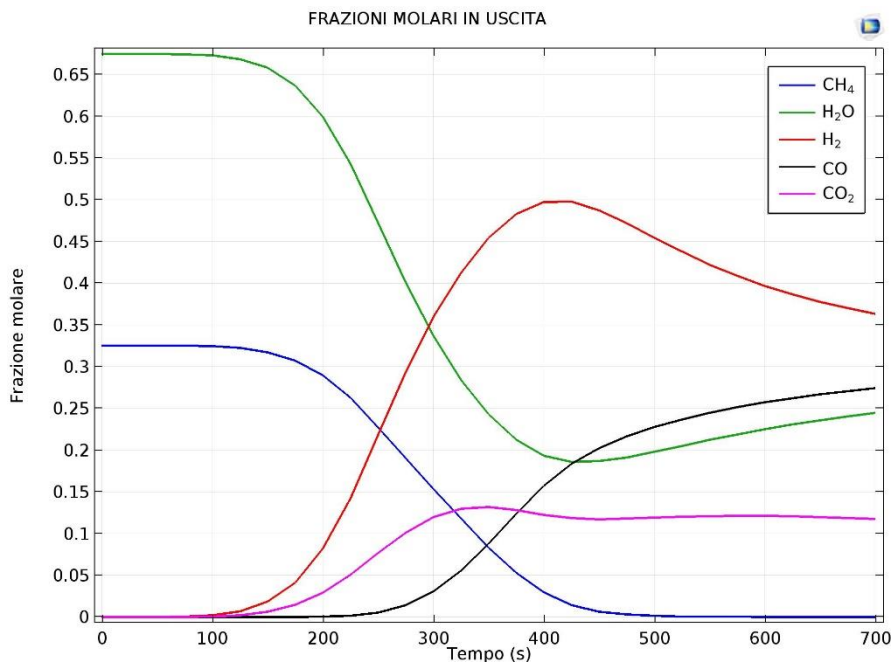


Figura 4.16. Frazioni molari in funzione del tempo calcolati sulla sezione di uscita del reattore

In Figura 4.16 sono riportati i profili delle frazioni molari in uscita nel tempo.

La miscela alimentata è composta dal 70 % in massa di vapore e dal 30 % in massa di CH₄, che in moli corrispondono a circa il 67% di vapore e 33% di CH₄. Per basse temperature queste percentuali si ritrovano anche in uscita perché H₂O e CH₄ non reagiscono tra loro. A 700 s si ottiene una miscela che possiede la seguente composizione molare:

Tabella 4.1. Composizione molare della miscela in uscita a 700 s.

Specie	Frazione molare a 700 s
CH ₄	0.00
H ₂ O	0.24
H ₂	0.37
CO	0.27
CO ₂	0.12

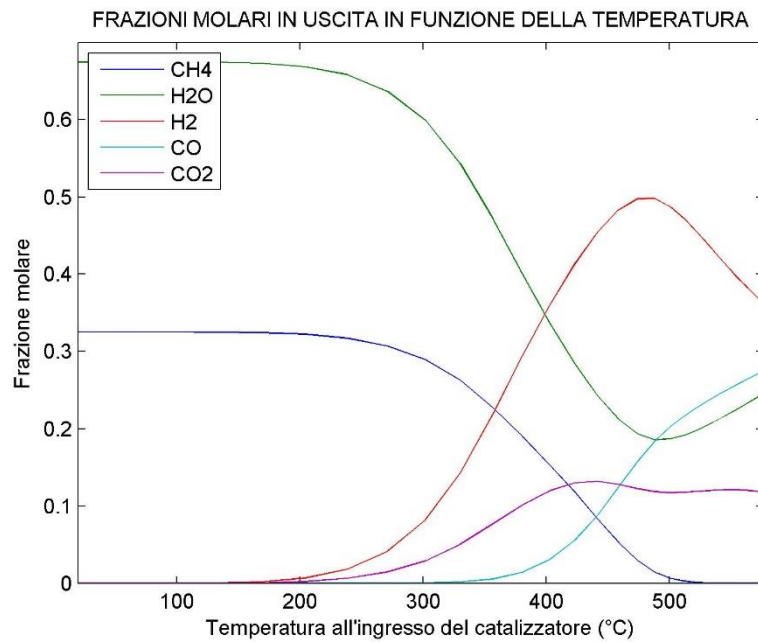


Figura 4.17. Frazioni molari calcolate sulla sezione di uscita del reattore in funzione della temperatura all'ingresso del catalizzatore

In Figura 4.17 sono riportati i profili delle frazioni molari in uscita dal reattore in funzione della temperatura anziché del tempo. La temperatura non è uniforme lungo il catalizzatore e come temperatura di riferimento riportata sull'asse delle ascisse è stata scelta la temperatura media sulla sezione di ingresso del catalizzatore perché è questa la zona del catalizzatore in cui, specialmente ad alte temperature, le velocità di reazione sono molto elevate.

Un importante aspetto da valutare dello steam reforming è il rapporto tra moli di H_2 prodotto e moli di CO prodotto, perché l' H_2 è il prodotto di maggior interesse. Solitamente nella pratica industriale, per lo steam reforming di metano si ottengono dei rapporti che variano da 2 a 4 a seconda delle condizioni operative utilizzate.

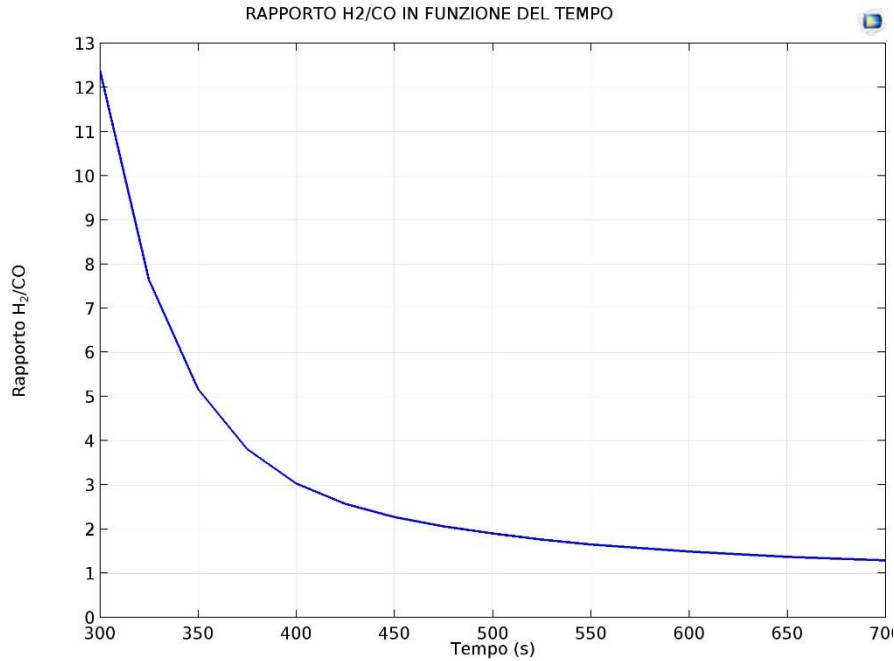


Figura 4.18. Rapporto molare tra H_2 e CO prodotti in funzione del tempo calcolato sulla sezione di uscita del reattore.

In Figura 4.18 si può vedere come varia il rapporto H_2/CO in funzione del tempo. È stato considerato un intervallo di tempo che inizia da 300 s perché è all'incirca da questo istante che si ottiene anche monossido di carbonio tra i prodotti. Da 0 a 300 s i valori di CO tendono a zero poiché le temperature non sono ancora elevate e l'equilibrio della reazione del gas d'acqua (esotermica) è spostato verso i prodotti, quindi il CO prodotto dalla reazione di steam reforming viene subito consumato. Il rapporto H_2/CO viene quindi infinitamente grande e non ha alcun senso prenderlo in considerazione nell'intervallo di tempo 0 – 300 s.

Il rapporto molare calcolato al tempo finale è pari a 1.35, ma per temperature più basse si riescono ad ottenere rapporti più elevati, in linea con i valori reali.

È interessante analizzare anche il profilo di conversione dei reagenti in funzione del tempo.

La conversione ad ogni istante di tempo è stata definita nel seguente modo:

$$X_i = 1 - \frac{\dot{n}(t)_{i,uscita}}{\dot{n}(t)_{i,ingresso}} \quad (4.5)$$

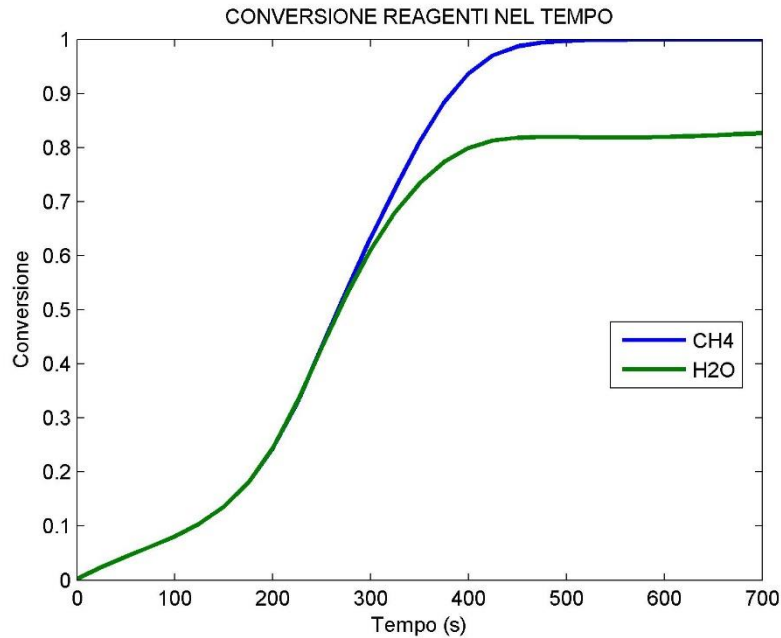


Figura 4.19. Conversione dei reagenti in funzione del tempo.

In Figura 4.19 si può osservare il profilo di conversione dei reagenti nel tempo.

Dopo 500 s si raggiungono temperature in grado di far esaurire tutto il CH₄ alimentato, mentre il vapore essendo in percentuale maggiore non andrà mai a conversione totale ma si arriva comunque a consumarne circa l'85%.

4.2.4. Potenza termica richiesta dallo Steam reforming

Per concludere l'analisi del sistema, è stata calcolata la richiesta di calore da parte della reazione in funzione del tempo.

Per il calcolo della potenza termica richiesta sono state utilizzate ancora una volta le sonde di Comsol.

$$\dot{Q}_i = - \int_{vol} R_i \Delta H_i. \quad (4.6)$$

$$\dot{Q}_{tot} = \sum_i \dot{Q}_i. \quad (4.7)$$

La (4.6) è l'espressione utilizzata all'interno delle sonde per calcolare il flusso di calore richiesto o prodotto dalla reazione i-esima. Esso è l'integrale sul volume del letto catalitico del prodotto tra la velocità di reazione globale i-esima e l'entalpia di reazione i-esima.

Nella (4.7) viene definito il flusso di calore totale richiesto dallo *steam reforming*, inteso come somma di tutte le reazioni che avvengono simultaneamente.

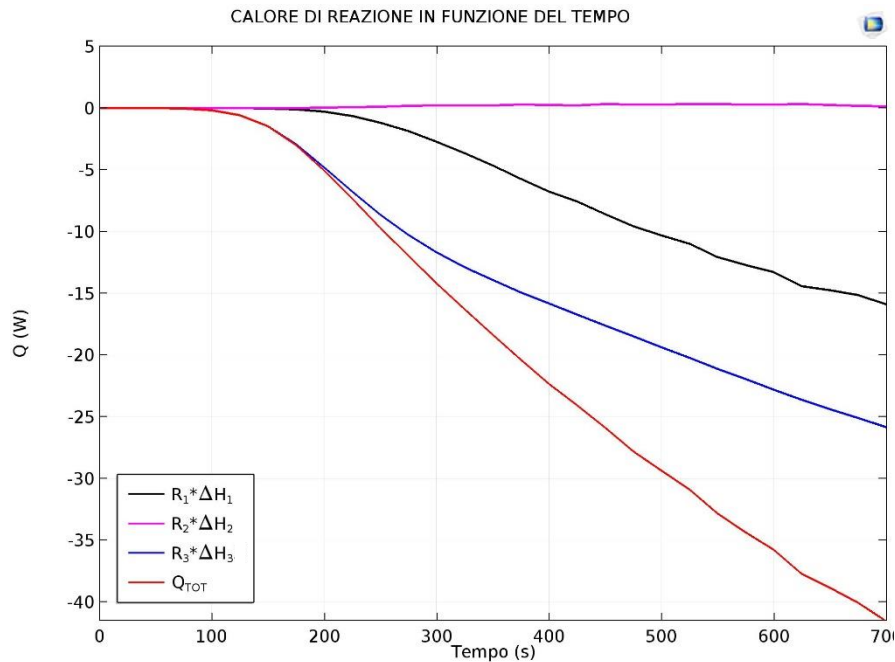


Figura 4.20. Calore di reazione in funzione del tempo

In Figura 4.20 è stata la potenza termica richiesta dallo *steam reforming* in funzione del tempo. Inoltre sono riportati i contributi richiesti dalle singole reazioni globali.

Bisogna precisare che il segno negativo indica un assorbimento di calore (reazioni endotermiche), mentre il segno positivo indica un apporto di calore al sistema (reazioni esotermiche).

La reazione di *water gas shift* (reazione 2) è debolmente esotermica e fornisce calore all'ambiente di reazione, ma le restanti sono fortemente endotermiche e prevalgono.

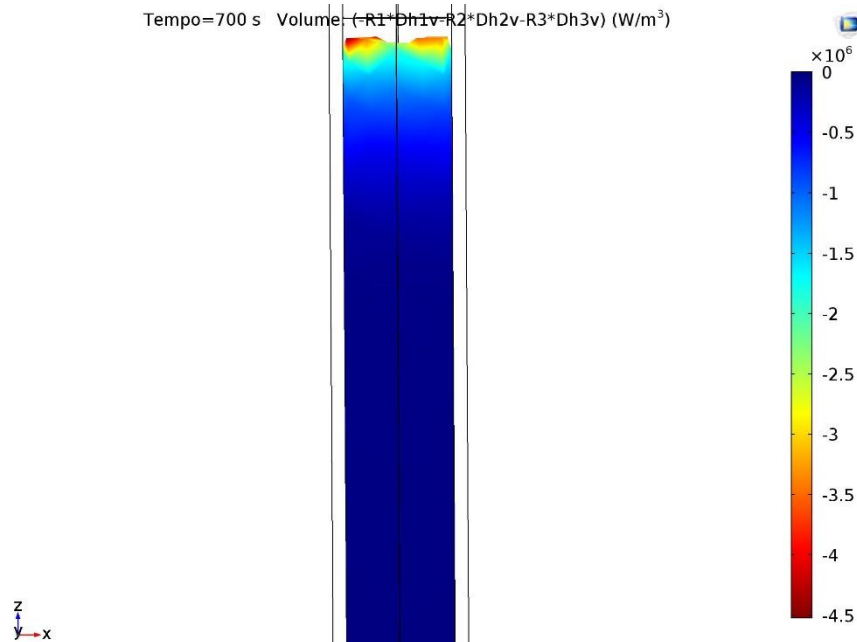


Figura 4.21. Distribuzione del calore totale di reazione per unità di volume al tempo $t = 700$ s

In Figura 4.21 si può vedere la distribuzione della potenza termica specifica lungo il letto catalitico. Le regioni rosse all'inizio del letto sono le zone in cui la richiesta di calore è molto intensa. Avanzando verso l'uscita del letto impaccato la richiesta di calore per unità di volume è quasi nulla perché la reazione si esaurisce quasi completamente nei primi centimetri dell'ambiente di reazione.

Nel paragrafo §4.1 era stato detto che la densità di potenza totale dissipata all'interno del letto impaccato per effetto delle microonde era costante e pari a 68 W.

Dopo 700 s la reazione richiede circa il 60 % della potenza termica fornita (40 W/68 W).

4.3. Confronto con un reattore riscaldato per conduzione alla parete

Il motivo principale per considerare le microonde per applicazioni chimiche è essenzialmente l'ipotesi di un riscaldamento più omogeneo nella massa da trattare e la velocità di riscaldamento e di risposta ad eventuali sistemi di regolazione di temperatura.

In questa sezione verranno analizzate le differenze nei gradienti radiali di temperatura all'interno del tubo tra il reattore riscaldato a microonde e un reattore tubolare di analoghe caratteristiche, riscaldato con un metodo tradizionale, per conduzione dalla parete esterna. Per fare ciò è stato creato un secondo modello per simulare il riscaldamento del tubo per conduzione.

In questo secondo modello è stato scelto di studiare il sistema in stato stazionario anziché transitorio, perché il regime del reattore non influenza il profilo dei gradienti e un'analisi stazionaria risulta molto veloce. Per quanto riguarda il modello a microonde, invece, l'analisi stazionaria non è possibile perché il reattore è considerato perfettamente isolato verso l'esterno (nella realtà infatti è isolato con lana di quarzo spessa), ma è permeabile le microonde e quindi non si raggiungerà mai uno stato stazionario perché la temperatura interna continuerà a salire, a meno di interrompere la generazione di microonde.

Nel modello a conduzione la geometria del reattore è esattamente identica a quella del sistema a microonde e anche le condizioni operative lo sono. Le uniche condizioni al contorno diverse imposte per il riscaldamento tradizionale sono la temperatura costante di 650 °C sulla parete esterna del reattore e il flusso di calore entrante dalla parete esterna verso l'interno del tubo. È chiaro quindi che nel caso del reattore a riscaldamento tradizionale è possibile raggiungere uno stato stazionario.

Sono stati testati diversi valori per questo flusso termico entrante, ma è stato visto che questo non influisce sul profilo del gradiente radiale di temperatura.

Per fare dei confronti tra i due sistemi sono stati analizzati i gradienti radiali di temperatura in tre diverse posizioni sull'asse longitudinale z del reattore: esattamente all'ingresso del letto impaccato, a 1 cm dall'ingresso e a 2 cm dall'ingresso.

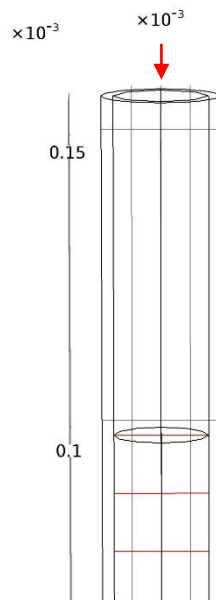


Figura 4.22. Posizioni lungo l'asse longitudinale del reattore in cui sono stati calcolati i gradienti radiali di temperatura.

In Figura 4.22 si possono vedere le 3 linee di taglio, posizionate a partire dall'ingresso del letto catalitico, lungo le quali è stata calcolata la temperatura.

Nelle seguenti figure saranno mostrati i profili di temperatura radiali ottenuti.

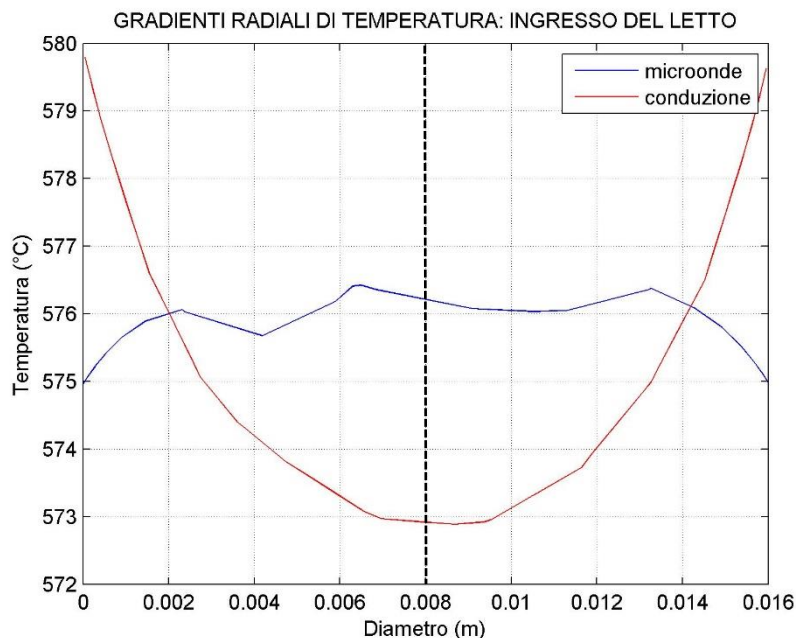


Figura 4.23. Profili di temperatura radiali sulla sezione di ingresso del letto impaccato

In Figura 4.23 si possono vedere come cambiano i gradienti radiali di temperatura all'ingresso del catalizzatore utilizzando i due metodi diversi di riscaldamento. Poiché le temperature su questa sezione sono molto simili per entrambi i casi, è stato possibile confrontare tutti e due i profili all'interno dello stesso grafico.

Sull'asse delle ascisse è riportato il diametro interno del tubo, quindi la linea nera tratteggiata indica il centro della sezione (metà diametro).

Nel caso del riscaldamento a parete la temperatura è massima sulle pareti interne del tubo, mentre è minima al centro, il profilo è simmetrico rispetto al centro della sezione e la differenza "centro – parete" è di ben 7 °C.

Nel caso del riscaldamento a microonde il profilo si inverte e non è più simmetrico rispetto al centro della sezione. Le temperature massime sono al centro della sezione, mentre le temperature più basse si hanno alla parete. Il profilo è più piatto rispetto al caso precedente e la differenza di temperatura tra centro e parete interna è di circa 1.5 °C.

È utile ragionare anche sull'effetto che hanno questi profili di temperatura sulla conversione locale dei reagenti. Basse temperature locali implicano velocità di reazione più basse in quella regione.

Nel caso del riscaldamento a microonde, l'effetto delle basse temperature alla parete sulla conversione locale, però, viene compensato dal tempo di residenza locale più elevato, mentre nel caso del riscaldamento tradizionale le temperature più basse si hanno al centro, che è anche la zona in cui il fluido ha il tempo di residenza più basso.

Quindi il profilo di temperatura che si ha nel caso del riscaldamento a microonde favorisce la conversione locale.

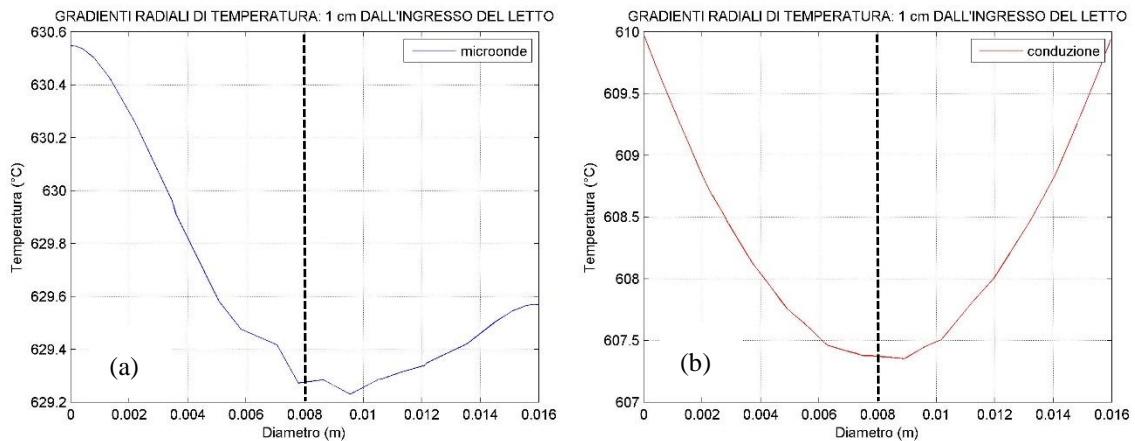


Figura 4.24. Gradienti radiali di temperatura a 1 cm di distanza dall'ingresso del letto impaccato: (a) riscaldamento a microonde, (b) riscaldamento convenzionale.

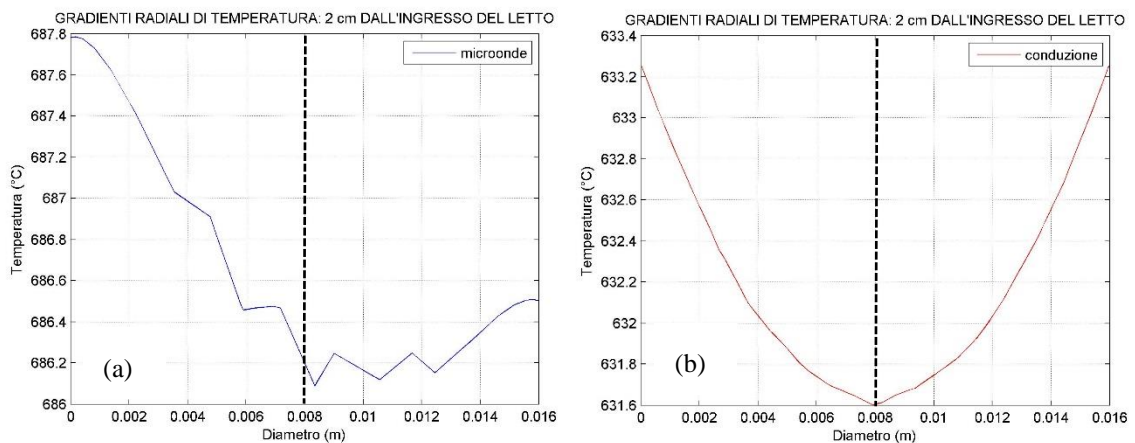


Figura 4.25. Gradienti radiali di temperatura a 2 cm di distanza dall'ingresso del letto impaccato: (a) riscaldamento a microonde, (b) riscaldamento convenzionale.

Nelle Figure 4.24 e 4.25 sono riportati i profili dei gradienti rispettivamente a 1 cm e 2 cm dall'ingresso del letto impaccato.

I confronti tra i due metodi di riscaldamento sono stati fatti in grafici diversi ((a) e (b)), perché per la stessa coordinata z le temperature risultano molto diverse tra i due metodi e sarebbe stato sconveniente produrre un grafico unico. Ciò è dovuto ai forti gradienti di temperatura assiali

che si instaurano nel caso del riscaldamento a microonde per le ragioni spiegate nel sottoparagrafo §3.2.1.

Si può osservare che per i casi del riscaldamento a microonde il profilo risulta sempre asimmetrico, mentre per i casi del riscaldamento tradizionale è sempre simmetrico rispetto al centro della sezione.

Per le microonde la differenza rimane sempre di circa 1.5 °C tra punti caldi e freddi, mentre per la conduzione la differenza tra centro e parete cala allontanandosi dall'ingresso, passando da circa 3 °C a circa 2 °C.

Da questa analisi emerge che per quanto riguarda il reattore a microonde esistono comunque dei punti a diversa temperatura all'interno della massa catalitica, ma le differenze di temperatura sono minori rispetto a quelle che si hanno all'interno del reattore tradizionale.

Se si pensa poi che queste differenze di temperatura sono destinate ad aumentare nel reattore tradizionale (riscaldato dall'esterno) aumentando il diametro e lo spessore di questo, è facile immaginare che i gradienti diventeranno significativi su dimensioni di scala industriale.

Inoltre bisogna tenere in considerazione che la geometria utilizzata nel sistema a microonde di questo modello, è la geometria di un comune forno domestico e non una cavità ottimizzata per questo tipo di processo.

Questo porta ad ipotizzare che progettando una geometria ottimizzata in cui il campo elettrico sia molto intenso nella regione della massa catalitica e distribuito in modo uniforme, le differenze di temperatura locali siano quasi inesistenti.

I gradienti radiali di temperatura nel caso del riscaldamento a microonde dipendono anche dalla direzione delle linee di taglio su cui vengono calcolati (vedi Fig. 4.22) proprio perché il campo elettrico non è distribuito uniformemente. Sono state fatti dei calcoli anche testando direzioni diverse delle linee di taglio ma l'unica leggera differenza rilevata riguarda la forma del profilo non esattamente identica a quella riportata nelle Figure 4.23 4.24 e 4.25.

Le temperature massime si hanno comunque al centro della sezione, mentre le temperature più basse alle pareti e la differenza è sempre di circa 1.5 °C.

4.4. Influenza di alcuni fattori sull'accuratezza del modello

In questo paragrafo viene mostrata l'influenza di alcuni fattori sull'accuratezza del modello.

Durante le fasi iniziali della costruzione del modello ci si è accorti che alcuni risultati ottenuti dalle prime simulazioni presentavano degli errori in alcuni punti particolari della geometria che introducevano dei fenomeni privo di senso fisico.

Perciò si è voluto indagare sulle cause di questi errori numerici analizzando i fattori e parametri che influenzavano maggiormente questi risultati.

Innanzitutto analizzando il profilo di velocità, ci si è accorti che utilizzando diverse griglie, la presenza o meno dello strato limite influenza questo profilo.

Maggiore è il numero di strati di cui è composto lo strato limite, maggiore è l'accuratezza del profilo di velocità.

Nella pagina seguente verranno presentate le figure che mostrano la variazione del profilo di velocità in funzione del numero di strati.

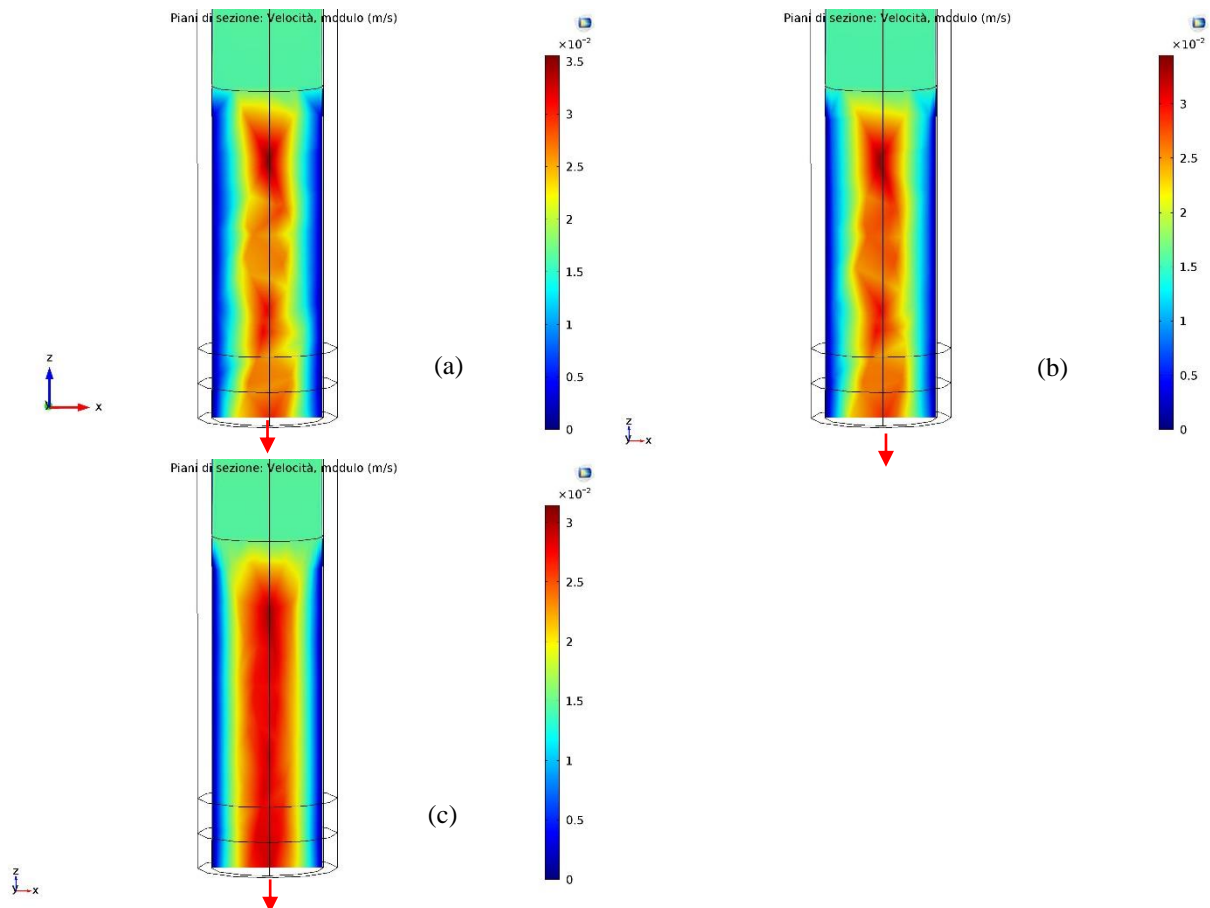


Figura 4.26. Distribuzione del modulo della velocità calcolati con diverso spessore dello strato limite: (a) 2 strati, (b) 4 strati, (c) 6 strati.

In Figura 4.26 sono riportate le distribuzioni del modulo della velocità ottenuti al variare del numero di strati all'interno dello strato limite. Sono visualizzati i gradienti nella zona non porosa a valle del letto catalitico (identici per la zona a monte del letto) perché all'interno del letto il modulo della velocità è uniforme. Il caso in cui si riesce ad ottenere un profilo più preciso è quello con 6 strati (caso (c)). Il profilo di velocità nei domini non porosi è molto più regolare in questo caso e la distinzione tra gli strati di fluido che viaggiano a velocità diverse è più netta. Aumentare il numero degli strati da 2 a 6 significa, però, triplicare il tempo di calcolo: si passa a calcoli della durata di circa 30 minuti utilizzando 2 strati, a calcoli della durata di 1 ora e 30

minuti utilizzando 6 strati. Il tempo di calcolo, quindi sembra variare in modo lineare con il numero di strati che compongono lo strato limite.

Poiché questo tempo di calcolo è ancora piuttosto accessibile e la richiesta di memoria non risulta elevata, è stato scelto di utilizzare 6 strati come mostrato nel Capitolo precedente.

Il secondo grosso errore riguardava i profili di concentrazione nel tempo delle varie specie.

Negli istanti iniziali dello studio transitorio si ottenevano delle concentrazioni significanti di idrogeno in uscita al reattore, ma ciò è impossibile viste le basse temperature di esercizio iniziali. Inoltre le concentrazioni di acqua iniziali non rispecchiavano quelle imposte dalle condizioni al contorno. Questi errori si ripercuotevano ovviamente anche nei profili di conversione dei reagenti, che risultavano essere diversi da zero anche negli istanti iniziali.

È stato osservato che i valori iniziali delle frazioni massive delle specie imposti per inizializzare lo studio transitorio giocavano un ruolo fondamentale su questi errori.

Le espressioni delle velocità di reazione descritte nel Capitolo 2 contengono la pressione parziale dell'idrogeno a denominatore, che deve essere diversa da zero affinché l'espressione sia numericamente valutabile.

Pertanto è stato necessario scegliere la frazione massiva iniziale di questa specie diversa da zero per poter effettuare i calcoli, sebbene realmente esso non sia presente nella miscela in ingresso. L'ordine di grandezza della frazione massiva di idrogeno iniziale ha molta influenza sul calcolo dei profili citati in precedenza.

Sono stati testati tre ordini di grandezza diversi per questo valore iniziale: $w_{H_2,0}=0.01$, $w_{H_2,0}=0.001$ e $w_{H_2,0}=0.0001$.

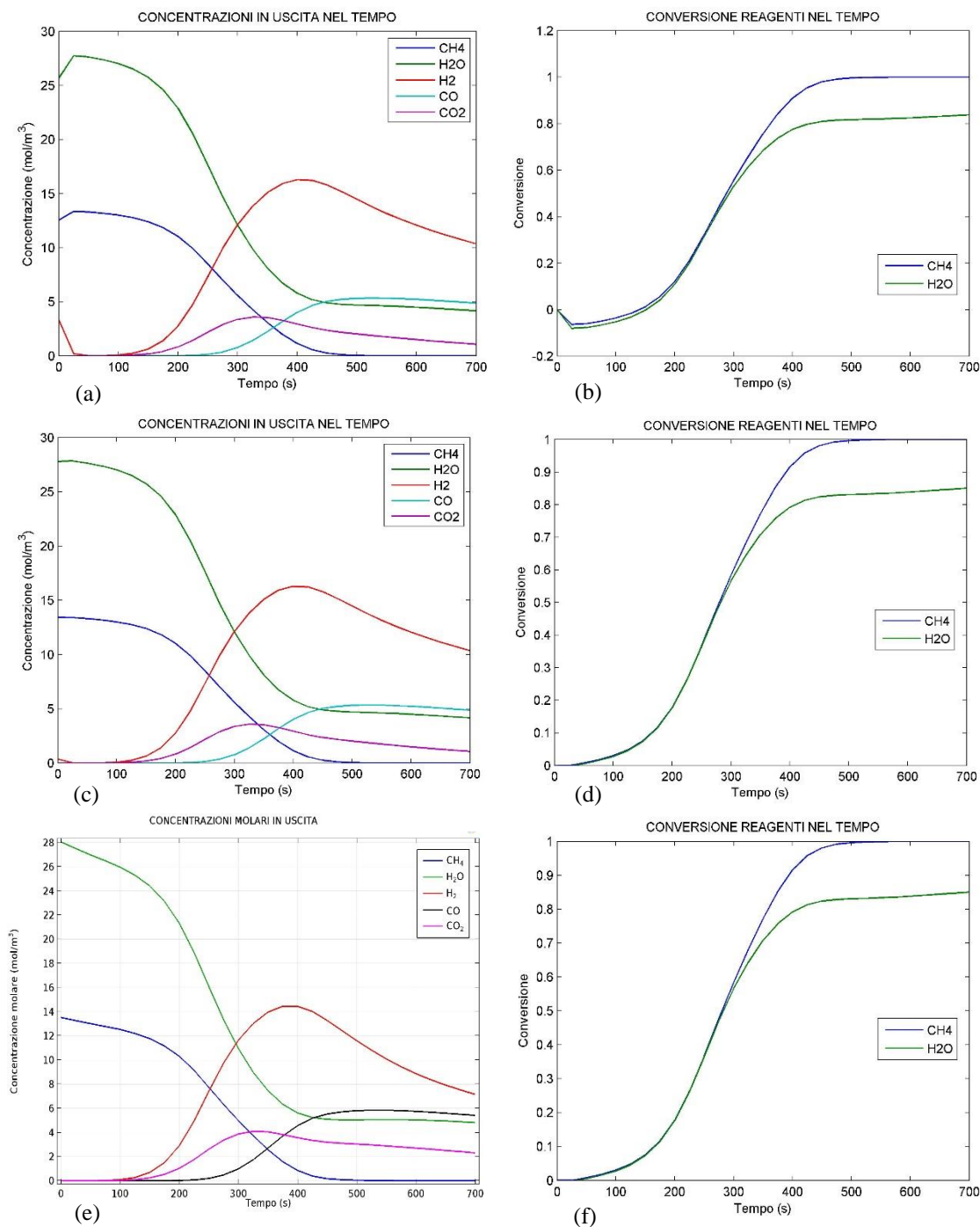


Figura 4.27. Concentrazioni in uscita e conversione dei reagenti in funzione del tempo al variare del valore iniziale della frazione massiva di H_2 . (a) Concentrazioni per $w_{H_2,0}=0.01$. (b) Conversioni per $w_{H_2,0}=0.01$. (c) Concentrazioni per $w_{H_2,0}=0.001$. (d) Conversioni per $w_{H_2,0}=0.001$. (e) Concentrazioni per $w_{H_2,0}=0.0001$. (f) Conversioni per $w_{H_2,0}=0.0001$.

In Figura 4.27 si possono vedere le differenze tra i profili di concentrazione e conversione negli istanti iniziali di tempo al variare dei valori iniziali imposti.

Imponendo $w_{H_2,0} = 0.01$ si ottiene idrogeno in uscita già dagli istanti iniziali (a) e la conversione di CH_4 e H_2O risulta addirittura negativa inizialmente (b).

La situazione migliora inserendo $w_{H_2,0} = 0.001$ perché il profilo di conversione (d) risulta praticamente corretto, ma osservando bene il grafico (c) si osserva una minima quantità di idrogeno in uscita negli istanti di tempo iniziali.

È chiaro che per $w_{H_2,0} = 0.0001$ (casi (e) ed (f)) si ottengono i profili corretti, perciò nel modello è stata introdotta questa frazione massiva di idrogeno iniziale.

Il terzo errore riguarda il profilo delle frazioni massive di tutte le specie coinvolte nella reazione. Dalle prime simulazioni si ottenevano delle frazioni massive che variavano nello spazio anche appena prima del dominio poroso nel quale è presente la reazione.

Fisicamente significa che le specie reagivano anche prima di arrivare a contatto con il catalizzatore e ciò non è possibile perché è stata imposta reazione solamente nel dominio poroso.

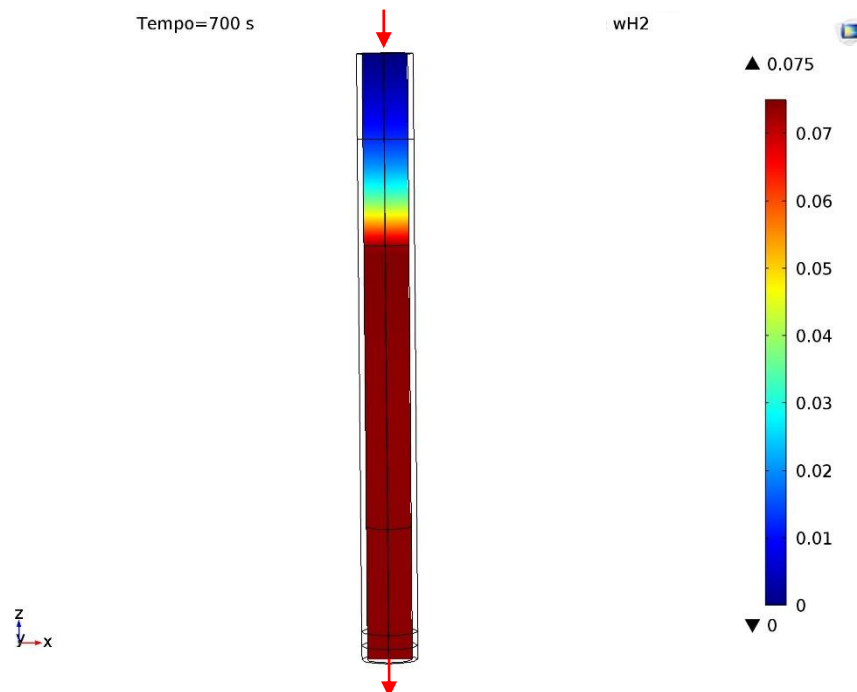


Figura 4.28. Frazione massiva di H_2 : esempio di profilo errato.

In Figura 4.28 è riportato come esempio il profilo della frazione di massa dell'idrogeno da cui risulta che l'idrogeno si forma prima del catalizzatore.

Per rimediare a questo errore è stata imposta come condizione al contorno sulla sezione di ingresso al catalizzatore che le frazioni di massa di CH_4 e H_2O fossero uguali a quelle in ingresso al reattore. Le frazioni di massa dei prodotti sono state imposte uguali a zero.

Conclusioni

Il modello realizzato in questo lavoro di Tesi ha reso possibile l'analisi termica e chimica dello *Steam reforming* condotto in un reattore riscaldato a microonde e ha reso possibile un confronto, solamente per la parte termica, tra il sistema di riscaldamento a microonde e un sistema tradizionale di riscaldamento per conduzione/convezione a parete.

Innanzitutto è stato visto come il modello fornisca dei risultati sulle prestazioni del reattore che, almeno in linea teorica, sono quelli che ci si aspettano dal processo di *Steam reforming* (conversione, frazioni molari in uscita, rapporto H_2/CO).

Grazie ai confronti tra i due metodi di riscaldamento è stato possibile rispondere al quesito principale che ha spinto a svolgere questo progetto di Tesi e più in generale a studiare l'applicazione delle microonde ai processi chimici.

Le microonde producono effettivamente un riscaldamento di tipo volumetrico e all'interno della massa riscaldata esistono dei punti più o meno caldi ma le differenze di temperatura tra di essi sono molto piccole.

Il riscaldamento a parete, invece, provoca inevitabilmente dei gradienti di temperatura radiali, che in alcune zone sono piuttosto elevati (anche $7\text{ }^\circ\text{C}$ tra centro e parete interna del reattore) se si pensa alle dimensioni ridotte della geometria.

I risultati ottenuti con le microonde fanno ben sperare se si pensa di "estrapolare" le considerazioni ottenute a geometrie con dimensioni di scala industriale e il modello di questa Tesi potrebbe essere uno strumento adatto a progettare un sistema più grande e ottimizzato per il processo.

Vanno comunque migliorati degli aspetti di questo modello numerico come per esempio l'introduzione delle proprietà dielettriche del Carburo di Silicio in funzione della temperatura, per poter ottenere dei risultati ancora più rappresentativi del caso reale.

Riferimenti bibliografici

[1] Appari S, Janardhanan V. M., Bauri R., Jayanti S, Deutschmann O. (2013) *A detailed kinetic model for biogas steam reforming on Ni and catalyst deactivation due to sulfur poisoning*. Applied Catalysis A: General 471 (2014) 118 – 125

[2] Bonato P. (2015) *Reforming di metano con vapore in reattore a microonde: progettazione, realizzazione e prove preliminari*. Tesi di laurea in Ingegneria chimica e dei processi industriali, DII, Università di Padova.

[3] Chen W.H., Cheng T.C., Hung C.I. (2011). *Numerical predictions on thermal characteristic and performance of methanol steam reforming with microwave-assisted heating*. International journal of hydrogen energy 36 (2011) 8279 – 8291

[4] Chen WH, Lin BJ. (2010). *Modeling and simulation of microwave double absorption on methanol steam reforming for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 333 – 344.

[5] Chen W.H., Lin B.J. (2013) *Hydrogen production and thermal behavior of methanol autothermal reforming and steam reforming triggered by microwave heating*. International journal of hydrogen energy 38 (2013) 9973 – 9983.

[6] Deng W., Su Y., Liu S., Shen H. (2014) *Microwave-assisted methane decomposition over pyrolysis residue of sewage sludge for hydrogen production*. International journal of hydrogen energy 39 (2014) 9169 – 9179.

[7] Fernandez Y, Arenillas A., Bermúdez J.M. e Menéndez J.A. (2010). *Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 88 (2010) 155 – 159

- [8] Fidalgo B., Domínguez A., Pis J.J. e Menéndez A. (2008). *Microwave-assisted dry reforming of methane*. International journal of hydrogen energy 33 (2008) 4337 – 4344
- [9] Gunduz S, Dogu T. (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 (2015) 497–508
- [10] Qi Y., Cheng Z., Zhou Z. (2014) *Steam reforming of methane over Ni catalysts prepared from hydrotalcite-type precursors: Catalytic activity and reaction kinetics* Chinese Journal of Chemical Engineering 23 (2015) 76–85
- [11] Xu Jianguo e Froment Gilbert F. (1989). *Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics*. AIChE Journal, January 1989, Vol. 35, No 1.
- [12] Zampieri M. (2015) *Modello 2D di un reattore per steam reforming in pressione*. Tesi di laurea in Ingegneria chimica e dei processi industriali, DII, Università di Padova.

Siti web

<http://www.nist.gov/> (ultimo accesso: 12/2015)

