

SUPSI

# Modellazione CFD del processo di produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano.

---

Studente/i

Daniele Orelli

Relatore

Luca Cornolti

---

Correlatore

Simone Zavattoni

---

Committente

-

---

Corso di laurea

Ingegneria meccanica

Modulo

M-P6070 Progetto di diploma

---

Anno

2020/2021

---

Data

03/09/2021

STUDENTSUPSI



## Abstract

La produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano suscita particolare interesse per via dell'assenza di emissioni di CO<sub>2</sub> nell'ambiente. L'utilizzo di un catalizzatore, permette di ridurre l'energia di attivazione della reazione, abbattendo conseguentemente le temperature operative del processo che si aggirano intorno ai 1500 °C. I catalizzatori a base di carbonio permettono di oltrepassare il processo di rigenerazione del reattore una volta arrivato a fine vita, abbattendo quelle che sono le emissioni indirette che, con dei catalizzatori a base metallica sarebbero inevitabili. I catalizzatori analizzati, sono delle schiume di carbonio che permettono di ottenere delle discrete prestazioni in termine di attività catalitica, con un'ottima resistenza alle alte temperature. La reazione di decomposizione, produce idrogeno e carbonio solido che si deposita sulla superficie del catalizzatore, occupando tutti i siti del reattore e raggiungendo un tasso di conversione stabile del metano pari al 17%. Una volta raggiunto il fine vita, il catalizzatore può essere venduto come valore aggiunto, trattandosi di carbonio puro.

L'obiettivo è quello di riprodurre gli esperimenti riportati in [3] e [5], tramite un modello CFD poco oneroso dal punto di vista computazionale che possa simulare il processo fisico di decomposizione del metano. Per la realizzazione del lavoro è necessario approfondire i modelli adibiti all'interazione tra le specie chimiche forniti da Fluent, ricercando la configurazione più idonea al processo reale. La taratura del modello è la fase preponderante dell'opera e si basa sui parametri estratti dagli esperimenti reali, che sono in parte forniti e in parte calcolati.

La taratura del modello è di fondamentale importanza per quanto riguarda gli studi successivi e permette di svolgere ulteriori esperimenti utili alla stima della resa del reattore, al variare di alcuni parametri fisici e geometrici.

Hydrogen production through the catalytic decomposition of methane is of particular interest due to the absence of CO<sub>2</sub> emissions into the environment. The use of a catalyst allows to reduce the activation energy of the reaction consequently reducing the operating temperatures of the process, which are around 1500 °C. Carbon-based catalysts make it possible to bypass the reactor regeneration process once it reaches the end of its life, reducing the indirect emissions that would be inevitable with metal-based catalysts. The analyzed catalysts are carbon foams characterized by a good performance in terms of catalytic activity, with excellent resistance to high temperatures.

The decomposition reaction produces hydrogen and solid carbon which is deposited on the surface of the catalyst, occupying all reactor sites and achieving a stable methane conversion of 17%. Once the reactor's end of life is reached, the catalyst can be sold as an added value, as it is pure carbon. The target is to reproduce the experiments reported in [3] and [5] using an inexpensive CFD model from a computational point of view that can simulate the physical decomposition process of methane. To carry out the work, it is necessary to investigate the models used for the interaction between the chemical species provided by Fluent, searching for the most suitable configuration for the real process.

The calibration of the model is the preponderant phase of the work and is based on the parameters extracted from real experiments, which are partly provided and partly calculated. The calibration of the model is of fundamental importance as regards the subsequent studies and allows to carry out further experiments for estimating the reactor yield, as some physical and geometric parameters vary.



# Indice generale

<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>Indice generale</b> .....	<b>5</b>
<b>Progetto assegnato:</b> .....	<b>8</b>
<b>Modellazione CFD del processo di produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano.</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Stato dell'arte</b> .....	<b>11</b>
1.1 <i>Introduzione</i> .....	11
1.2 <i>Metodi di produzione dell'idrogeno</i> .....	11
1.3 <i>Meccanismo di reazione del CDM e sviluppo del catalizzatore</i> .....	12
<b>2 Equazioni di conservazione per flussi reattivi</b> .....	<b>15</b>
2.1 <i>Introduzione</i> .....	15
2.2 <i>Definizione delle proprietà delle specie</i> .....	16
<b>3 Raccolta dati dalla documentazione</b> .....	<b>19</b>
3.1 <i>Introduzione</i> .....	19
3.2 <i>Parametri e relazioni, esperimento 2011</i> .....	19
3.3 <i>Parametri e relazioni, esperimento 2019</i> .....	23
<b>4 Modello matematico</b> .....	<b>27</b>
4.1 <i>Introduzione</i> .....	27
4.2 <i>Grandezze relative al catalizzatore</i> .....	27
4.3 <i>Determinazione della natura del flusso</i> .....	31
<b>5 Modello CFD</b> .....	<b>39</b>
5.1 <i>Introduzione</i> .....	39
5.2 <i>Geometria e mesh dell'apparato sperimentale</i> .....	39
5.3 <i>Studio dei modelli di reazione forniti da Fluent</i> .....	41
5.4 <i>Setup della soluzione del modello CFD</i> .....	42
<b>6 Taratura del modello e analisi dei risultati</b> .....	<b>48</b>
6.1 <i>Introduzione</i> .....	48
6.2 <i>Metodo di confronto dei risultati</i> .....	48
6.3 <i>Simulazione con assenza di reazioni chimiche</i> .....	52
6.4 <i>Simulazione con reazioni chimiche</i> .....	53
<b>1 Conclusioni</b> .....	<b>58</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>60</b>
<b>Allegati</b> .....	<b>62</b>
Modellazione CFD del processo di produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano_ Daniele Orelli_Rapporto	

<i>D1 – Calcolo delle proprietà dell'Argon .....</i>	<i>62</i>
<i>D2 – File case e data della simulazione CFD in Fluent .....</i>	<i>62</i>
<i>D3 – Caratteristiche del catalizzatore .....</i>	<i>62</i>
<i>D4.0 – Pianificazione del progetto .....</i>	<i>62</i>
<i>D4.1 – Durata dei lavori del progetto .....</i>	<i>62</i>
<i>D5 – Calcolo del comportamento del flusso .....</i>	<i>62</i>
<i>D6 – Interpolazione lineare .....</i>	<i>62</i>
<i>D7 – Calcolo <math>K_p</math> e <math>K_0</math> .....</i>	<i>62</i>
<i>D8 – Conversione delle grandezze all'outlet .....</i>	<i>62</i>
<i>D9 – Quaderno dei compiti .....</i>	<i>62</i>
<i>D10 – Configurazioni CFD dei casi non tarati .....</i>	<i>62</i>
<b>Lista dei simboli .....</b>	<b>64</b>
<b>Indice delle figure .....</b>	<b>67</b>
<b>Indice delle tabelle .....</b>	<b>69</b>
<b>Piani di lavoro .....</b>	<b>71</b>



## Progetto assegnato: Modellazione CFD del processo di produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano.

### Persone coinvolte

Proponente	Laboratorio TFD
Relatore	Luca Cornolti
Correlatore	Simone Zavattoni
Studente	Daniele Orelli

### Dati generali

Codice	
Anno accademico	2020/2021
Semestre	Semestre primaverile
Corso di laurea	Ingegneria meccanica
Tipologia del progetto	Diploma
Stato	Proposta
Confidenziale	NO
Pubblicabile	SI

### Descrizione

La sostituzione dei combustibili fossili con altri vettori energetici in grado di sviluppare potenza motrice senza produrre anidride carbonica è una delle principali sfide tecnologiche di questo secolo. Tra le varie soluzioni proposte, una delle più promettenti comporta la sostituzione degli idrocarburi con l'idrogeno. Essendo l'idrogeno non disponibile in natura in quantità consistenti, il problema si sposta verso lo sviluppo di tecniche di produzione di questo elemento che non generino anidride carbonica. Tra queste tecnologie si può annoverare la decomposizione catalitica del metano: in un ambiente privo di ossigeno ed a temperatura sufficientemente alta (circa 1500°C), il metano si decompone naturalmente in carbonio solido ed idrogeno gassoso tramite una reazione leggermente endotermica. Mettendo a contatto il metano con opportuni materiali catalizzanti, la temperatura di conversione può essere ridotta a valori notevolmente inferiori. A livello industriale, per la produzione di idrogeno a partire da metano, si utilizza attualmente un processo chiamato reazione di reforming con vapore. Questo metodo è piuttosto efficiente, ma ha il difetto di produrre anidride carbonica come prodotto di scarto, rendendolo poco appropriato per la transizione verso tecnologie carbon-free. In quest'ottica, la decomposizione catalitica del metano risulta essere un'alternativa molto promettente considerando che, oltre all'idrogeno, anche il carbonio prodotto, che è molto puro, può essere venduto come una materia prima pregiata per produrre materiale da costruzione, quale la fibra di carbonio. Pertanto, tra i vari catalizzatori disponibili, risulta interessante utilizzare il carbonio stesso. Difatti, mettendo a contatto una struttura in carbonio puro con un flusso di metano ad alta temperatura, il carbonio prodotto dalla reazione si deposita direttamente su questa struttura aumentandone la massa. A fine processo, questo elemento in carbonio purissimo, una volta sminuzzato in polveri, risulta essere un prodotto direttamente vendibile sul mercato. L'obiettivo di questo progetto di diploma è di modellare, tramite CFD, un reattore di semplice configurazione composto da un condotto in cui viene inserita una schiuma in carbonio ed all'interno del quale viene flussato del metano ad alta temperatura. Il lavoro comporterà la scelta e l'utilizzo di un insieme di sotto-modelli presenti nel software ANSYS Fluent per generare un modello "snello", ovvero computazionalmente poco costoso, del processo di decomposizione catalitica del metano. Tale descrizione dovrà pertanto utilizzare modelli di "alto livello", ovvero che non risolvono direttamente la fisica del processo ma la descrivono tramite grandezze globali, caratterizzati da alcuni parametri che dovranno essere aggiustati per riprodurre risultati sperimentali rappresentativi presenti in letteratura. A titolo di esempio, in un modello snello, la geometria complicata della schiuma non verrà riprodotta

Modellazione CFD del processo di produzione di idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano\_ Daniele Orelli\_Rapporto

fedelmente, ma sarà modellata tramite l'approccio dei mezzi porosi i cui parametri, una volta tarati, consentono di riprodurre le perdite di carico e lo scambio termico tra gas e solido della geometria reale. Il lavoro dello studente consisterà dunque nel definire il modello, sviluppare una strategia per tarare i parametri dello stesso e fare una analisi di sensibilità del risultato rispetto alla variazione di questi. Svolta questa parte, si potrà utilizzare il modello per stimare la resa del reattore, al variare di alcune grandezze fisiche/geometriche controllabili a livello pratico.

### Compiti

- Pianificazione del progetto di diploma.
- Analisi e stesura del quaderno dei compiti dettagliato contenente le specifiche di progetto.
- Studio della letteratura sulla decomposizione catalitica del metano che utilizza il carbonio come elemento catalizzante.
- Sviluppo di un modello CFD computazionalmente poco oneroso di una configurazione semplice di reattore (condotto cilindrico con dentro una schiuma).
- Sviluppo di una strategia per la taratura del modello prodotto ed analisi di sensibilità dei risultati rispetto ai parametri che lo caratterizzano.
- Stima della resa del reattore al variare di alcuni parametri fisici/geometrici controllabili.
- Raccolta, analisi e confronto critico dei risultati ottenuti.
- Stesura del rapporto finale.

### Obiettivi

- Acquisire le conoscenze necessarie per la modellazione dei flussi reattivi con particolare riferimento alla decomposizione catalitica del metano.
- Realizzare un modello CFD snello, sulla base dei sotto-modelli già disponibili in ANSYS Fluent, che descriva una configurazione semplice di reattore per la decomposizione catalitica del metano.
- Sviluppare una strategia atta a validare il modello proposto.
- Utilizzare il modello validato per stimare la resa del sistema al variare di alcuni parametri di processo controllabili.
- Documentare il lavoro svolto.  
Tecnologie
- Modellazione CFD tramite Ansys Fluent.
- Modellazione di schiume tramite l'approccio del mezzo poroso.
- Modellazione dello scambio termico conduttivo/convettivo.
- Modellazione dei Flussi reattivi.

### Contatto esterno

-

### Documenti allegati

-



# 1 Stato dell'arte

## 1.1 Introduzione

La decomposizione catalitica del metano (CDM) per produrre idrogeno e carbonio solido è un processo tutt'oggi sperimentale che suscita particolare interesse perché non ha un impatto diretto sull'ambiente.

L'idrogeno è una fonte di energia, o un vettore energetico, versatile e pulito. Può essere direttamente bruciato come combustibile e il prodotto di reazione è solamente acqua.

Il potere calorifico dell'idrogeno è pari a 39.4 kWh/kg [6] ed è maggiore rispetto ai comuni idrocarburi liquidi. Inoltre, le celle a combustibile idrogeno-ossigeno possono direttamente convertire l'energia chimica in energia elettrica, scavalcando il limite di efficienza del ciclo di Carnot.

Al giorno d'oggi l'utilizzo di idrogeno è principalmente dovuto alla produzione di ammoniaca, raffinazione del petrolio e alla metallurgia. Rispetto al 1975, la domanda di idrogeno è aumentata più del triplo nel 2018.

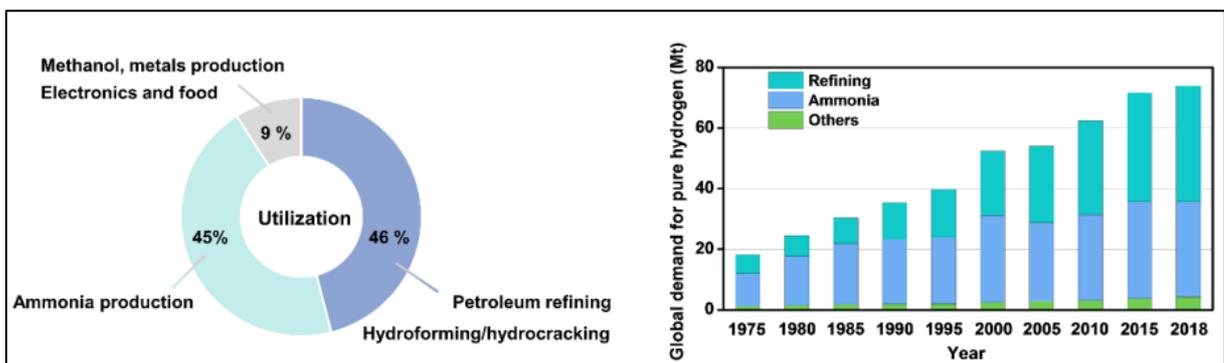


Figura 1 : Utilizzo dell'idrogeno nell'industria e crescita di domanda di idrogeno dal 1975 al 2018 [6]

## 1.2 Metodi di produzione dell'idrogeno

I metodi più utilizzati per la produzione dell'idrogeno comprendono: elettrolisi dell'acqua, steam/dry reforming del metano, decomposizione del metano, ossidazione parziale del metano o del petrolio, gassificazione del carbone o di biomasse.

L'elettrolisi dell'acqua per la generazione dell'idrogeno grazie l'utilizzo di elettricità o di una fonte luminosa, è un processo interessante, perché è possibile ottenere idrogeno di purezza elevata con assenza di emissioni di CO<sub>2</sub> durante la produzione. L'elevata complessità del processo lo porta ad un ammontare del 4% di produzione di idrogeno sul totale. Ci si aspetta che l'elettrolisi possa avere un prospetto migliore in futuro.

Gran parte dell'idrogeno prodotto è dovuto ai metodi di ossidazione parziale del petrolio e dalla gassificazione del carbone. La produzione tramite questi processi detti "industriali" ammonta rispettivamente al 30% e 18%. Seppur tali tecniche permettano di produrre idrogeno in modeste quantità, esistono delle importanti limitazioni dovute alla complessità dei prodotti ottenuti, che oltre ad essere difficili da separare e purificare, presentano un'inevitabile produzione di grandi quantità di CO<sub>2</sub>. Tuttavia, oggi, l'idrogeno viene prodotto principalmente dalle industrie che trattano il gas naturale. Il metano è l'idrocarburo con il maggior rapporto C:H e sul pianeta ne esistono abbondanti riserve. Ciò lo rende una sorgente ideale per la produzione di idrogeno tramite steam reforming del metano (SRM), con una produzione che ammonta al 48%.

La produzione di idrogeno tramite steam reforming è responsabile dell'emissione di circa 830 milioni di tonnellate di CO<sub>2</sub> all'anno. Inoltre, la reazione è estremamente endotermica, e richiede temperature di lavoro molto elevate, intorno agli 800°C. Rimangono inoltre i problemi dovuti alla separazione e alla purificazione dell'idrogeno dai CO<sub>x</sub> che vanno ad incidere sui costi di equipaggiamento.

La tecnica CDM ha ottenuto diverse attenzioni come nuova tecnologia per produrre idrogeno puro. Il prodotto può essere ottenuto direttamente senza separazione, e non vi sono emissioni di CO<sub>2</sub>. Inoltre, la reazione è moderatamente endotermica, e la richiesta energetica e calorifica sono nettamente inferiori a quelle dell'SRM e DRM. Ciò rende possibile operare a temperature inferiori, riducendo i costi dell'equipaggiamento.

Il problema principale del CDM, sta nella disattivazione del catalizzatore causato dalla deposizione del carbonio.

Il processo di decomposizione catalitica del metano vanta alcuni vantaggi quali: Zero emissioni dirette, processo semplice di un singolo passaggio, purezza dell'idrogeno elevata, condizioni di reazione moderate e il carbonio depositato dalla reazione può essere un valore aggiunto se venduto.

Inevitabilmente, esistono degli svantaggi come: Processo unicamente di laboratorio al giorno d'oggi, disattivazione del catalizzatore, emissioni secondarie dovute alla rigenerazione del catalizzatore, metano in uscita non reagito, purezza ridotta del nano-carbonio prodotto.

### 1.3 Meccanismo di reazione del CDM e sviluppo del catalizzatore

Il metano può essere scomposto in idrogeno. Sfortunatamente la molecola di metano è una struttura regolare a forma di tetraedro, che consiste in quattro legami identici C-H con ibridazione sp<sup>3</sup>, dove l'energia di legame C-H può arrivare a 435 kJ/mol [6]. Tali proprietà strutturali rendono il metano altamente inerte sotto condizioni ordinarie, e si decompone solamente a temperature superiori a 1200 °C.

Perciò, i catalizzatori e la temperatura sopra i 400 °C sono essenziali per la reazione di decomposizione del metano. I catalizzatori sono normalmente solidi, e quindi la reazione avviene tra le interfacce gas-solido. I catalizzatori metallici e in carbonio sono quelli principalmente studiati e sono caratterizzati da una buona performance.

#### Step di reazione:

1. Il metano viene chemiassorbito nei siti attivi del catalizzatore.
2. I quattro legami C-H della molecola di metano vengono rotti progressivamente.



Dove (g) e (a) denotano le specie gassose e assorbite.

Il catalizzatore è un elemento fondamentale per il processo CDM, il suo compito è quello di ridurre l'energia di attivazione in modo di ottenere una notevole resa nella produzione di idrogeno a temperature di esercizio inferiori a quelle in cui la reazione avviene spontaneamente.

I primi reattori ad essere stati testati sono di materiale metallico, e vengono suddivisi in catalizzatori non supportati e supportati. I reattori non supportati, si suddividono a loro volta in catalizzatori liquidi e solidi. I reattori basati su metalli di transizione, come nichel e cobalto hanno suscitato una particolare attenzione grazie al loro ridotto costo di produzione, alla loro stabilità e ad una buona attività catalitica nel range di 500-800 °C.

Seppur i classici catalizzatori metallici presentino delle buone performance, a destare particolare interesse, sono i reattori composti da carbonio. Fino ad oggi, diversi studi hanno valutato il rendimento di diversi materiali a base di carbonio come il carbone attivo (AC), il carbon black (BC), il carbonio vetroso, la grafite e il diamante.

La temperatura di esercizio di questi catalizzatori è mediamente più alta rispetto a quella richiesta dai reattori metallici, ma nonostante ciò, esistono diversi aspetti che li rendono interessanti nel processo di produzione dell'idrogeno tramite CDM.

Per prima cosa, la maggior parte dei catalizzatori a base di carbonio sono caratterizzati da costi ridotti e presentano una maggior resistenza alle alte temperature. Inoltre, non è necessaria la rimozione preventiva dello zolfo dal metano, il che migliora notevolmente l'adattabilità per il gas grezzo.

L'aspetto più importante, che rende questo tipo di catalizzatori interessanti, è che la disattivazione per deposizione di carbonio non è un problema, in quanto il carbonio generato continua ad agire come catalizzatore per le successive reazioni. Ciò provoca un incremento dell'attività catalitica nelle fasi avanzate della reazione.

La decomposizione del metano avviene nell'interfaccia gas-solido, per tale motivo la struttura superficiale e le proprietà del materiale di cui è costituito il catalizzatore influenzano in modo significativo l'efficacia del processo CDM.

Le strutture di carbonio più disordinate come il carbone attivo e il carbon black offrono un'attività catalitica maggiore rispetto a quelle ordinate come la grafite e il diamante, ciò è dovuto alla presenza dei difetti superficiali (ad esempio i punti di discontinuità) che fungono da siti attivi.

Il tipo di materiale carbonioso, è un ulteriore fattore che influenza la performance del catalizzatore, in particolare, risulta interessante la variazione della superficie specifica.

Il tasso di conversione iniziale di questi catalizzatori è positivamente correlato con la loro superficie specifica, anche se tale distinzione è apprezzabile solamente nel primo stage della reazione. In fase avanzata, tutti i catalizzatori a base di carbonio presentano il medesimo tasso di conversione (pari a 17%) [6]. Ciò è dovuto al fatto che la struttura superficiale di tutti i catalizzatori diventa gradualmente la stessa a causa del deposito di carbonio che va a ricoprire tutti i siti del reattore.

Valutando i problemi e i vantaggi riscontrabili a seconda della natura del catalizzatore, si può affermare che utilizzando un reattore metallico è possibile ottenere temperature di esercizio relativamente basse, inferiori ai 600°C, l'attività catalitica può essere incrementata aumentando la temperatura. Per ottenere una produzione sostenibile di idrogeno è però necessario affrontare il problema legato all'avvelenamento del catalizzatore, infatti, i reattori a base metallica devono essere periodicamente sottoposti ad operazioni di rigenerazione causando inevitabilmente emissioni di CO<sub>2</sub> indirette nell'ambiente.

Per quanto riguarda i catalizzatori in carbonio, non è necessaria l'operazione di rigenerazione, ma anzi, i reattori saturi delle particelle di carbonio depositate possono essere venduti come valore aggiunto, in quanto il materiale di cui sono composti è carbonio puro. La temperatura di esercizio è intorno agli 800 °C e in tali condizioni, rispetto ad un catalizzatore a base metallica, si può ottenere una migliore stabilità della reazione perdendo però in resa dell'attività catalitica.

Al momento, questa tecnologia non è ancora stata commercializzata e il design del catalizzatore è ancora uno studio di laboratorio e le principali sfide sono caratterizzate dalla diminuzione dell'attività catalitica dovuta all'avvelenamento, alla degradazione delle proprietà meccaniche e dal processo di sinterizzazione. La parte complessa è quella di sviluppare un reattore che presenti un'alta attività catalitica e allo stesso tempo una buona stabilità a lungo termine. Tutt'ora, la maggior parte dei catalizzatori solidi, presentano una durata di vita inferiore alle 10 h.

## 2 Equazioni di conservazione per flussi reattivi

### 2.1 Introduzione

In questo capitolo vengono esposte le equazioni di conservazione per flussi reattivi. Il gas in esame è infatti una miscela di più specie chimiche che interagiscono tra di loro. Le relazioni elencate in questo capitolo, sono di fondamentale importanza per modellare e valutare le proprietà del flusso nel modo corretto. Le informazioni riportate, sono state estratte dalla documentazione [2].

Vengono evidenziate le principali tre differenze con le equazioni di Navier-Stokes per i flussi non reattivi:

1. Un gas reattivo è una miscela non isoterma di più specie (idrocarburi, ossigeno, acqua, anidride carbonica etc.) che devono essere tracciati singolarmente. I dati termodinamici sono inoltre più complicati da trattare rispetto ai metodi classici, perché le capacità termiche in un gas reagente cambiano in modo significativo con la temperatura e la composizione.
2. Le specie reagenti, interagiscono chimicamente, e la velocità con cui queste interazioni avvengono richiedono una modellizzazione specifica.
3. Siccome il gas è una miscela di sostanze, i coefficienti di trasporto (diffusività termica, diffusione delle specie, viscosità, etc.) richiedono particolare attenzione.

## 2.2 Definizione delle proprietà delle specie

Le specie sono caratterizzate tramite le loro frazioni massiche  $Y_k$  con  $k$  che va da 1 a  $N$ , dove  $N$  è il numero delle specie nella miscela reagente.

$$Y_k = \frac{m_k}{m} \quad (2.1)$$

Le variabili primitive per un flusso reagente tridimensionale compressibile sono:

1. La densità  $\rho$
2. I tre campi di velocità dimensionali  $u_i$
3. Una variabile per l'energia (pressione, temperatura o entalpia)
4. Le frazioni massiche  $Y_k$  per le  $N$  specie reagenti.

Passare dal flusso non reattivo a quello reattivo, richiede la risoluzione di  $N + 5$  variabili invece di solamente 5. Solitamente  $N$  è molto maggiore di 50 per gli idrocarburi più semplici.

Per una miscela di  $N$  gas perfetti, la pressione totale è la somma delle pressioni parziali:

$$p = \sum_{k=1}^N p_k \quad (2.2)$$

$$p_k = \rho_k \cdot \frac{R}{W_k} \cdot T \quad (2.3)$$

Dove  $T$  è la temperatura,  $R$  è la costante universale dei gas,  $\rho_k$  è la densità della specie  $k$  e  $W_k$  è la massa molare della specie  $k$ .

L'equazione di stato è espressa dalla seguente formula:

$$p = \rho \frac{R}{W} T \quad (2.4)$$

Dove  $W$  è il peso molecolare della miscela, dato da:

$$\frac{1}{W} = \sum_{k=1}^N \frac{Y_k}{W_k} \quad (2.5)$$

Le frazioni massiche sono le più usate nei processi di combustione, ma esistono delle altre quantità che sono normalmente utilizzate per misurare la concentrazione delle specie.

La frazione molare  $X_k$  è il rapporto tra il numero di moli della specie  $k$  in un volume  $V$  e il numero totale di moli nello stesso volume.

In Figura 2 è riportata una tabella riassuntiva delle relazioni fondamentali tra frazioni massiche e molari.

Quantity	Definition	Useful relations
Mass fraction $Y_k$	Mass of species $k$ / Total Mass	$Y_k$
Mole fraction $X_k$	Moles of species $k$ / Total moles	$X_k = \frac{W}{W_k} Y_k$
Molar concentration $[X_k]$	Moles of species $k$ / Unit volume	$[X_k] = \rho \frac{Y_k}{W_k} = \rho \frac{X_k}{W}$
Mean molecular weight $W$	$\frac{1}{W} = \sum_{k=1}^N \frac{Y_k}{W_k}$ and $W = \sum_{k=1}^N X_k W_k$	

Figura 2 : Relazioni fondamentali tra frazioni massiche e molari nelle miscele.

Per i flussi reagenti, ci sono diverse possibili variabili che rappresentano l'energia o l'entalpia, la Figura 3 riporta in tabella le definizioni di energia, entalpia, energia sensibile ed entalpia sensibile per una singola specie.

Form	Energy	Enthalpy
Sensible	$e_{sk} = \int_{T_0}^T C_{vk} dT - RT_0/W_k$	$h_{sk} = \int_{T_0}^T C_{pk} dT$
Sensible+Chemical	$e_k = e_{sk} + \Delta h_{f,k}^o$	$h_k = h_{sk} + \Delta h_{f,k}^o$

Figura 3 : Forme di energie ed entalpia nei flussi reattivi.

L'entalpia di massa di formazione della specie  $k$  alla temperatura  $T_0$  è scritta come  $\Delta h_{f,k}^o$ .

Di base, alla temperatura di riferimento  $T_0$  può essere assegnato qualsiasi valore.  $T_0 = 0$  sarebbe stata una scelta logica ma raccogliere informazioni sperimentali sulle entalpie di formazione a  $0\text{ K}$  è difficile, quindi lo stato di riferimento standard utilizzato per tabulare l'entalpia di formazione è solitamente impostata su  $T_0 = 298.15\text{ K}$

Inoltre, per la temperatura di riferimento  $T_0$  è necessario scegliere anche un'entalpia di riferimento, tale valore viene assunto in base alla seguente formula (2.6), in modo da ottenere entalpia sensibile pari a zero per  $T = T_0$  per tutte le sostanze.

$$h_k = \int_{T_0}^T C_{pk} dT + \Delta h_{f,k}^o \quad (2.6)$$

In tutte queste forme, energie ed entalpie sono quantità di massa: per esempio, le entalpie di formazione  $\Delta h_{f,k}^o$ , rappresentano le entalpie necessarie per formare 1 kg di specie  $k$  alla temperatura di riferimento  $T_0$ . Queste grandezze sono collegate alle grandezze molari  $\Delta h_{f,k}^{o,m}$  dalla relazione (2.7):

$$\Delta h_{f,k}^o = \Delta h_{f,k}^{o,m} / W_k \quad (2.7)$$



### 3 Raccolta dati dalla documentazione

#### 3.1 Introduzione

In questo capitolo vengono descritti brevemente gli esperimenti inerenti al processo di decomposizione catalitica del metano, riportati nei documenti [3] e [5]

Dei relativi esperimenti, svolti rispettivamente nel 2011 e nel 2019, sono stati inoltre estrapolati i parametri e le formule utili alla replica del processo, in modo da poterne successivamente creare il modello CFD.

#### 3.2 Parametri e relazioni, esperimento 2011

Nell'esperimento svolto nel report [3], vengono confrontati due catalizzatori in schiuma di carbonio composti da due tipologie diverse di carbon black: SB285 e SB905 (Asahi Carbon Japan).

Tali materiali, possiedono alcune caratteristiche differenti, come il diametro delle nano sfere di carbonio, e l'area di superficie specifica.

L'apparato sperimentale è mostrato in Figura 4, la reazione si realizza all'interno di un condotto verticale in quarzo riscaldato da un forno tubolare elettrico (ARF-30KC, Asahi rika, Japan).

Per lo svolgimento dell'esperimento sono stati utilizzati due diversi condotti in quarzo, entrambi della lunghezza di 700 mm, con diametro interno di 26 mm e 7 mm. Il primo condotto, di 26 mm di diametro viene utilizzato quando la portata del gas risulta essere relativamente alta a causa della diluizione della miscela con l'argon. Ciò è dovuto alla resistenza che la schiuma in carbonio oppone al flusso, causando l'innalzamento della pressione quando viene utilizzato il condotto da 7 mm. Il forno tubolare elettrico ha una lunghezza di 300 mm e ricopre la zona centrale del condotto.

La portata volumetrica del gas è espressa a temperatura e pressione in condizioni standard.

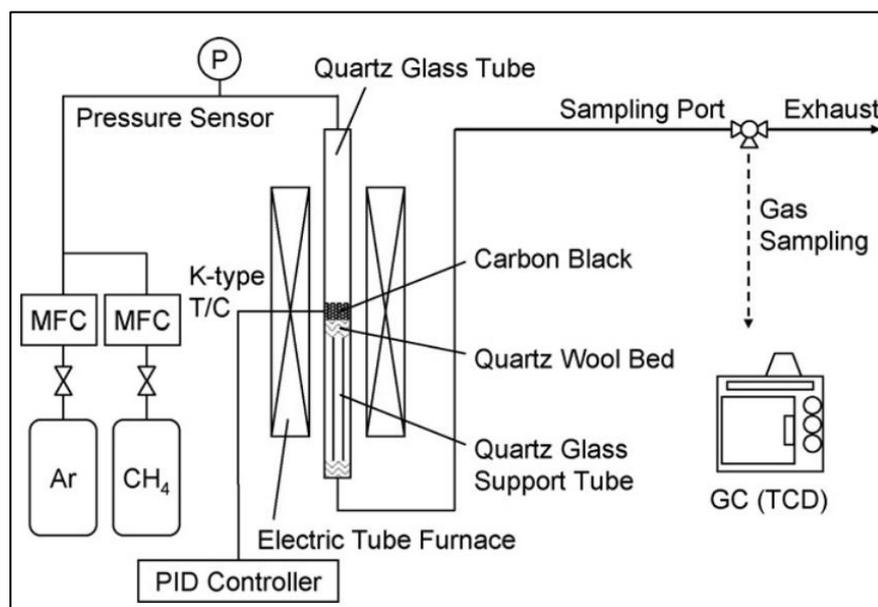


Figura 4 : Apparato sperimentale CDM, esperimento 2011 [3]

Per valutare le prestazioni del catalizzatore nel tempo, viene presa in considerazione la variazione di velocità di decomposizione del metano, espressa nella formula seguente (3.1).

$$\beta_{CH_4} = \frac{1}{\frac{2C_{CH_4}}{C_{H_2}} + 1} \quad (3.1)$$

Dove  $\beta_{CH_4}$  è la conversione di metano all'outlet del reattore,  $C_{CH_4}$  e  $C_{H_2}$  sono rispettivamente le concentrazioni molari del metano e dell'idrogeno all'outlet del reattore.

La velocità di decomposizione del metano, basata sulla massa iniziale del carbon black, viene calcolata come segue (3.2).

$$r_{CH_4} = \frac{\beta_{CH_4} F_{CH_4,i}}{m_{CB}} \quad (3.2)$$

Dove  $F_{CH_4,i}$  è la portata molare di metano all'inlet,  $m_{CB}$  è la massa iniziale del carbon black che è pari a 1 g. La temperatura del reattore è pari a 1073 K e il metano è diluito con argon. La portata di gas è pari a 220 mL/min e la frazione molare di metano all'inlet è pari a 0.25.

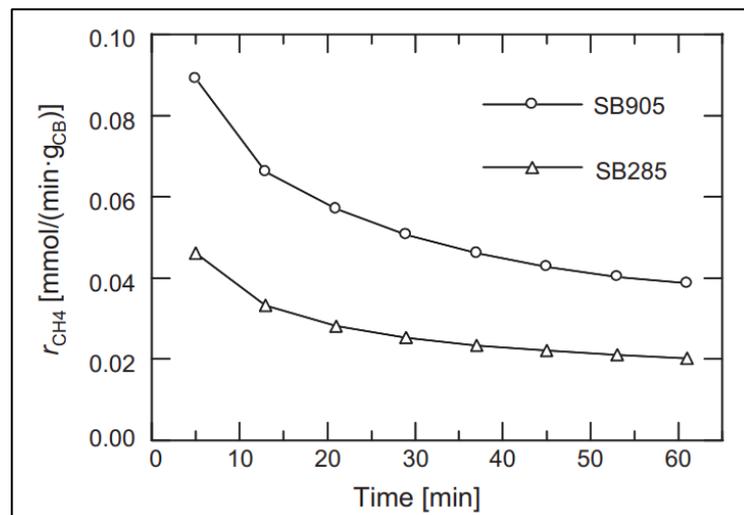


Figura 5 : Variazione nel tempo della velocità di decomposizione del metano a 1073 K [3]

L'ordine della reazione è stato identificato sperimentalmente, utilizzando la seguente relazione (3.3).

$$r_{CH_4} = k_p p_{CH_4}^\alpha \quad (3.3)$$

Dove  $k_p$  è la costante di velocità,  $p_{CH_4}$  è la pressione parziale del metano e  $\alpha$  è l'ordine della reazione che per il carbonio SB285 e SB905 sono stati rispettivamente calcolati pari a 0.59 e 0.62.

L'energia di attivazione viene calcolata dopo aver valutato l'ordine di reazione, tramite la seguente formula (3.4).

$$k_p = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.4)$$

Dove  $k_0$  è il fattore pre esponenziale,  $E_a$  è l'energia di attivazione,  $R$  è la costante universale dei gas perfetti e  $T$  è la temperatura assoluta.

La costante di velocità  $k_p$  è stata calcolata utilizzando la seguente formula per un reattore integrale (3.5), dove  $x'$  è la variabile di integrazione e  $\varepsilon$  è il fattore di espansione.

$$k_p = \frac{F_{CH_4,i}}{p_{CH_4,i}^\alpha m_{CB}} \int_0^{x_{CH_4}} \left(\frac{1 + \varepsilon x'}{1 - x'}\right)^\alpha dx' \quad (3.5)$$

Dal punto di vista fisico, in accordo con la formula (2.4), si può notare che un aumento di temperatura a parità di energia di attivazione, provoca un aumento della costante di velocità  $k_p$ , e quindi un incremento nella velocità di reazione. Al contrario, un aumento dell'energia di attivazione, a parità di temperatura, provoca una diminuzione del fattore  $k_p$  e una conseguente riduzione nella velocità di reazione.

Inoltre, la velocità di decomposizione del metano è direttamente proporzionale alle pressioni parziali delle specie chimiche, e quindi alla loro frazione molare.

Possiamo dire quindi, che per provocare un aumento nella velocità di reazione di decomposizione, è possibile andare ad agire su diversi parametri come: aumentare la temperatura del gas, aumentare la frazione massica/molare del metano o valutare un materiale del catalizzatore che possieda un'energia di attivazione inferiore a quella disponibile.

Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Tabella 1, sono riassunti i parametri estratti dall'esperimento del 2011. La raccolta dei dati è fondamentale per distinguere i parametri conosciuti da quelli che necessitano di essere calcolati utili all'implementazione del modello CFD.

Tabella 1 :Parametri estratti dall'esperimento del 2011, citato nel documento [3]

Parametro	Valore	Unità di misura	Descrizione
$E_{a0}$	238	[kJ/mol]	Energia di attivazione iniziale
$E_{aF}$	143	[kJ/mol]	Energia di attivazione dopo 20-60 min
$d_{pSB285}$	26	[nm]	Diametro dei pori (SB285)
$d_{pSB905}$	15	[nm]	Diametro dei pori (SB905)
$A_{SB285}$	81	[m <sup>2</sup> /g]	Area di superficie specifica (SB285)
$A_{SB905}$	212	[m <sup>2</sup> /g]	Area di superficie specifica (SB905)
$L$	700	[mm]	Lunghezza del condotto
$D_{in}$	26 or 7	[mm]	Diametro interno del condotto (26 mm con Argon)
$T$	1073	[K]	Temperatura di esercizio
$VHSV$	3.3	[L/hg <sub>CB</sub> ]	Velocità spaziale oraria volumetrica
$m_{CB}$	1.0	[g]	Massa del catalizzatore
$\dot{V}$	220	[mL/min]	Portata volumica del gas (diluito con argon)
$X_{CH_4}$	0.25	-	Frazione molare del metano all'inlet
$\alpha_{SB285}$	0.59	-	Grado della reazione (SB285)
$\alpha_{SB905}$	0.62	-	Grado della reazione (SB905)

### 3.3 Parametri e relazioni, esperimento 2019

Nell'esperimento svolto nel report [5] vengono confrontati catalizzatori a base di carbonio con differenti strutture tra cui: carbone attivo (AC), carbon black (CB), nanotubi di carbonio (CNTs) e carbonio vetroso. Effettuando i test relativi alla reazione di decomposizione del metano, tutte le strutture presentano una caratteristica in comune, ovvero la diminuzione dell'attività catalitica nel tempo dovuta al deposito di carbonio.

L'area superficiale specifica delle strutture utilizzate è compresa tra 270 e 2208  $m^2/g$  e l'esperimento è stato realizzato tramite un condotto orizzontale di quarzo da 40 mm di diametro interno. Il reattore viene scaldato tramite un forno tubolare elettrico e la portata di metano varia da 50 a 135  $cm^3/min$  valutata a condizioni standard. La massa del catalizzatore è pari a 1.7 g e il range di temperatura è 1073 – 1173K.

Il rapporto di conversione di metano viene calcolato tramite la seguente formula (3.6), utilizzando la concentrazione di idrogeno monitorata all'outlet.

$$\text{Methane conversion ratio} = \frac{\text{Hydrogen concentration}}{2 - \text{Hydrogen concentration}} \quad (3.6)$$

Nella Tabella 2 sono riportate le diverse strutture di carbonio utilizzate nell'esperimento con le relative proprietà.

Tabella 2 : Caratteristiche delle strutture carboniose testate [5]

Use	Manufacturer	BET surface area [ $m^2/g$ ]	Bulk density [ $g/cm^3$ ]	Pore diameter [nm]	Particle size [ $\mu m$ ]
Activated carbon (AC)	UES	2208	0.21	1.8	6.5
Mesoporous carbon (MC)	TOYO TANSO	1700	0.07	5.6	5
Carbon black (CB)	Cabot	1520	0.17	-	2.2E-03
Carbon nanofiber (CNF)	Showa Denko	270	0.09	-	-

L'attività catalitica delle diverse strutture di carbonio, è stata confrontata alla temperatura di 1173K e i risultati sono mostrati nella Figura 6.

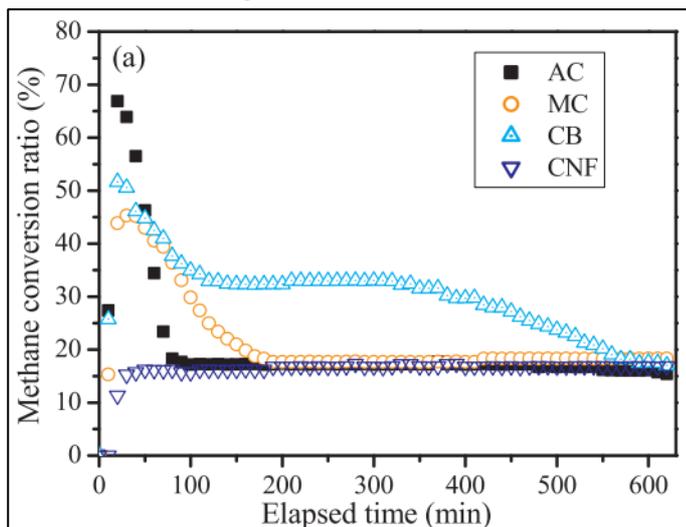


Figura 6 : Variazione nel tempo del rapporto di conversione del metano a 1173 K [5]

Il rapporto di conversione di tutte le strutture testate raggiunge all'incirca il valore di 17% per tempi prolungati. Inoltre tutti i catalizzatori, ad eccezione del CNF, presentano la maggiore attività catalitica nello stadio iniziale della reazione. In particolar modo nell' AC, la conversione di metano dopo 5 minuti risulta essere al 77%, ma la riduzione dell'attività catalitica risulta essere la più rapida di tutte le altre strutture. Per quanto riguarda la struttura MC, la tendenza è simile a quella dell'AC. L'attività iniziale è pari a 63% e la riduzione di conversione nel tempo è più lenta della struttura MC. Il carbon black (CB) è caratterizzato da un rapporto di conversione iniziale inferiore all'AC, ma mantiene un'attività discreta (32%) fino a 300 min dall'inizio, per poi raggiungere il 17% come le altre strutture.

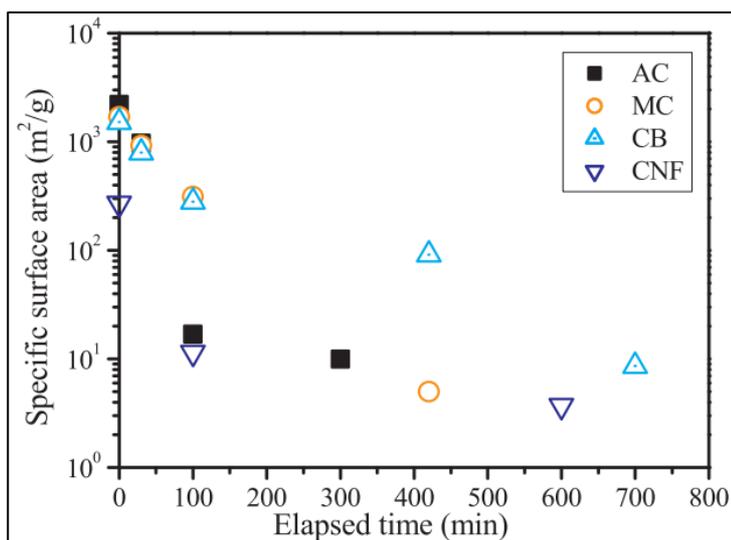


Figura 7 : Variazione della superficie specifica delle strutture nel tempo, reazione di decomposizione catalitica del metano a 1173 K [5]

In Figura 7 è rappresentato l'andamento dell'area di superficie specifica delle diverse strutture in funzione del tempo. È evidente la somiglianza con l'andamento del rapporto di conversione del metano mostrato in Figura 6, infatti, la diminuzione dell'attività catalitica ad inizio reazione e la successiva stabilizzazione intorno al 17%, sono correlate alla riduzione di area superficiale specifica causata dal deposito di carbonio durante la reazione.

Per approfondire il comportamento del CB, il quale presenta l'attività più lunga, è stato misurato l'ordine di reazione e l'energia di attivazione prima e dopo l'esperimento. Per determinare l'ordine della reazione, l'attività è stata misurata a 1173 K a differenti pressioni parziali del metano valutando la relazione (3.3) utilizzata per l'esperimento del 2011.

Il grado di reazione calcolato per il carbon black (CB) è pari a 0.67 valutato prima dell'esperimento, e 0.63 dopo l'esperimento.

Utilizzando l'ordine di reazione  $\alpha$  calcolato, viene determinata l'energia di attivazione  $E_a$  tramite le formule (3.4) e (3.5).

L'energia di attivazione del CB è stata stimata in un range di 135 – 236 kJ/mol mentre quella dell'AC varia da 141 a 201 kJ/mol

Tabella 3 : Parametri estratti dall'esperimento del 2019, citato nel documento [5]

Parametro	Valore	Unità di misura	Descrizione
$T$	1073 – 1173	[K]	Temperatura di esercizio
$A_{BET}$	270 – 2208	[ $m^2/g$ ]	Area di superficie specifica
$d_{p-AC}$	$\leq 2$	[nm]	Diametro dei pori carbonio AC
$d_{p-CB}$	2 – 50	[nm]	Diametro dei pori carbonio CB
$D_{in}$	40	[mm]	Diametro interno del condotto
$\dot{V}$	50 – 135	[ $cm^3/min$ ]	Portata volumica del metano a temperatura e pressione standard, STP
$m_{cat}$	1.7	[g]	Massa del catalizzatore
$SV$	360	[ $h^{-1}$ ]	Space Velocity, la quantità di gas all'ora che passa attraverso il reattore, diviso il volume del catalizzatore nel reattore
<i>Bulk density</i>	0.09 – 0.21	[ $g/cm^3$ ]	Densità delle sfere di carbonio
$\alpha$	0.63 – 0.67	-	Ordine della reazione
$k_p$	To be defined	Depends on reaction order	Costante di velocità, calcolata tramite la formula con integrale.
$E_{aCB}$	135 – 236	[kJ/mol]	Energia di attivazione CB
$E_{aAC}$	141 – 201	[kJ/mol]	Energia di attivazione AC



## 4 Modello matematico

### 4.1 Introduzione

In questo capitolo è riportata la strategia di calcolo utilizzata per ottenere tutti i parametri mancanti, necessari alla realizzazione di un modello CFD che possa simulare il processo di decomposizione catalitica del metano. Tra i vari metodi e le varie relazioni utilizzate per effettuare i calcoli, alcune sono state fornite direttamente dalla documentazione relativa agli esperimenti [3] e [5] e sono consultabili nel capitolo 3.

Sono state suddivise 6 configurazioni diverse estrapolate dagli esperimenti effettuati negli articoli in esame. Le prime quattro fanno parte del documento del 2011, e differiscono per materiale del catalizzatore (SB285 e SB905), per diametro interno del condotto (26 e 7 mm) e per le frazioni molari delle specie all'inlet (con o senza l'aggiunta di argon).

Le ultime due configurazioni fanno parte del documento del 2019 e differiscono unicamente nel materiale (AC e CB).

### 4.2 Grandezze relative al catalizzatore

Dagli esperimenti in analisi, è possibile reperire alcune informazioni relative al catalizzatore. Le grandezze del reattore, principalmente geometriche, sono di fondamentale importanza per poter dimensionare il componente in maniera corretta nel modello CFD. Alcune informazioni non sono esplicite, come per esempio la porosità della schiuma di carbonio. La porosità definisce la porzione di volume "vuoto" rispetto al volume totale occupato dal reattore, e non avendo un'informazione precisa in entrambi gli esperimenti esaminati, è stata stimata nel seguente modo:

La schiuma di cui è composto il catalizzatore, può essere idealizzata come un impacchettamento di sfere, le nano sfere di carbonio, in un volume definito. Esistono diverse disposizioni con cui le sfere possono essere collocate nello spazio e queste varianti differiscono per essere più o meno ordinate.

Una configurazione più ordinata, tende ad occupare maggior spazio all'interno del volume, riducendo quindi la porzione di spazio vuota. In questo caso, non avendo informazioni dettagliate, si suppone che le nano sfere di carbonio, di cui è noto il diametro, siano disposte con un impacchettamento compatto casuale (*RCP, Random close packing*). Come citato nella fonte [17], tale configurazione presenta una percentuale di impacchettamento massimo del 63%, il significato fisico di tale proprietà è ulteriormente esplicitata dalla seguente relazione (4.1).

$$\frac{V_{solido}}{V_{tot}} = 0.63 \quad (4.1)$$

La porosità  $\varphi$  del catalizzatore è facilmente ottenibile sottraendo all'unità, la porzione di volume occupata dal solido:

$$\varphi = 1 - \frac{V_{solido}}{V_{tot}} \quad (4.2)$$

$$\varphi = 1 - 0.63 = 0.37$$

Un' ulteriore grandezza che non viene direttamente citata negli esperimenti, è la lunghezza del catalizzatore. Come prima strategia per il calcolo della lunghezza, si è cercato di sfruttare l'area superficiale specifica dei diversi materiali con il relativo diametro delle sfere di carbonio.

Innanzitutto l'area superficiale specifica  $A_s$  viene moltiplicata per la massa del catalizzatore  $m_{cat}$ , in modo da ottenere l'area di superficie totale  $A_{tot}$ :

$$A_{tot} = A_s \cdot m_{cat} \quad (4.3)$$

Tramite la formula dell'area di una sfera, si calcola la superficie occupata da una singola nano sfera di carbonio  $A_p$  dal diametro  $d_p$ :

$$A_p = 4\pi \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \quad (4.4)$$

Dividendo l'area di superficie totale del catalizzatore per l'area occupata da una singola sfera, si ottiene il numero totale di sfere  $n_p$  all'interno del catalizzatore:

$$n_p = \frac{A_{tot}}{A_p} \quad (4.5)$$

Tramite la formula del volume occupato da una sfera, si calcola il volume occupato da una singola nano sfera di carbonio  $V_p$  dal diametro  $d_p$ :

$$V_p = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \quad (4.6)$$

Il volume totale occupato dalle sfere di carbonio  $V_{tot}$ , si ottiene moltiplicando il volume della singola sfera  $V_p$  per il numero di sfere  $n_p$ :

$$V_{tot} = V_p \cdot n_p \quad (4.7)$$

Il volume ottenuto dalle sfere, può essere considerato come la frazione solida del catalizzatore. Per questa ragione, il volume totale del catalizzatore  $V_{cat}$ , che viene reputato come un cilindro dal diametro pari al diametro interno  $D_{in}$  del condotto, è rapportato a  $V_{tot}$  dalla seguente relazione (4.8).

$$V_{cat} = \frac{V_{tot}}{0.63} \quad (4.8)$$

Dove il valore di 0.63 è pari al rapporto di impacchettamento delle sfere valutato a inizio paragrafo. La lunghezza del catalizzatore  $L_{cat}$  è infine ricavabile dalla formula per il calcolo del volume di un generico cilindro:

$$V_{cat} = \pi \left(\frac{D_{in}}{2}\right)^2 \cdot L_{cat} \quad (4.9)$$

Nella Tabella 4 sono raccolti tutti i parametri calcolati tramite le relazioni che vanno dall'equazione (4.1) alla (4.9). Come verifica del calcolo, sono state calcolate le densità del catalizzatore per ogni configurazione, tramite la seguente formula.

$$\rho_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_{cat}} \quad (4.10)$$

Tabella 4 : Parametri del catalizzatore per ogni configurazione analizzata

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	d <sub>p</sub> [nm]	26	26	15	15	2	50
	A <sub>s</sub> [m <sup>2</sup> /g]	81	81	212	212	270	270
	D <sub>in</sub> [mm]	26	7	26	7	40	40
	m <sub>cat</sub> [g]	1	1	1	1	1,7	1,7
CALCOLATI	A <sub>p</sub> [m <sup>2</sup> ]	2,12E-15	2,12E-15	7,07E-16	7,07E-16	1,26E-17	7,85E-15
	A <sub>tot</sub> [m <sup>2</sup> ]	81	81	212	212	459	459
	n <sub>p</sub> [-]	3,82E+16	3,82E+16	3,00E+17	3,00E+17	3,65E+19	5,85E+16
	V <sub>p</sub> [m <sup>3</sup> ]	9,20E-24	9,20E-24	1,77E-24	1,77E-24	4,19E-27	6,54E-23
	V <sub>tot</sub> [m <sup>3</sup> ]	3,51E-07	3,51E-07	5,30E-07	5,30E-07	1,53E-07	3,83E-06
	L <sub>cat</sub> [m]	1,05E-03	1,45E-02	1,59E-03	2,19E-02	1,93E-04	4,83E-03
	ρ <sub>cat</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	2,85E+03	2,85E+03	1,89E+03	1,89E+03	1,11E+04	4,44E+02

Come si può notare dai risultati ottenuti e riportati nella Tabella 4, le densità calcolate variano molto a seconda della configurazione e in particolar modo, le configurazioni AC\_D40 e CB\_D40 presentano delle densità che si scostano di molto rispetto a quelle aspettate. La densità delle strutture carboniose infatti, possiedono una densità che si aggira intorno a quella del carbonio (2200 kg/m<sup>3</sup>). Tale metodo di calcolo perciò, non può essere considerato valido ed è necessario ricalcolare la lunghezza del catalizzatore nelle varie configurazioni tramite un metodo alternativo.

La non riuscita del calcolo, si ipotizza essere associata alla non perfetta sfericità delle nano sfere di carbonio che porta ad un errore nel calcolo dell'area superficiale e del volume totale occupato dal catalizzatore.

Come secondo metodo, non sono state considerate le proprietà microscopiche delle varie strutture carboniose ed è stato imposto un valore di densità che potesse essere conforme a tutti i materiali in esame. La densità del catalizzatore è stata imposta a 1950 kg/m<sup>3</sup>, estratta dalla fonte [13], e il calcolo per la lunghezza viene effettuato come segue.

Il volume solido del catalizzatore  $V_{tot}$  viene calcolato invertendo la formula (4.10) e dividendo per il fattore di impacchettamento (0,63) in modo da ottenere il volume totale occupato dal reattore  $V_{cat}$  come nella relazione (4.8).

La lunghezza viene ricavata direttamente invertendo la formula per il calcolo del volume di un generico cilindro, come riportato nell'equazione (4.9).

Tabella 5 : Parametri del catalizzatore per ogni configurazione analizzata con densità imposta

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$D_{in}$ [mm]	26	7	26	7	40	40
	$m_{cat}$ [g]	1	1	1	1	1,7	1,7
	$\rho_{cat}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,950E+03	1,95E+03	1,95E+03	1,95E+03	1,95E+03	1,95E+03
CALCOLATI	$V_{tot}$ [m <sup>3</sup> ]	5,13E-07	5,13E-07	5,13E-07	5,13E-07	8,72E-07	8,72E-07
	$V_{cat}$ [m <sup>3</sup> ]	8,14E-07	8,14E-07	8,14E-07	8,14E-07	1,38E-06	1,38E-06
	$L_{cat}$ [m]	0,0015	0,0212	0,0015	0,0212	0,0011	0,0011

Nella Tabella 5 sono riportate le lunghezze del catalizzatore per ogni configurazione, calcolate tramite il secondo metodo. Quest'ultimo tipo di calcolo non tiene in considerazione le proprietà microscopiche dei materiali, quali diametro delle nano sfere e area superficiale specifica, ma può essere comunque considerata una buona approssimazione.

### 4.3 Determinazione della natura del flusso

Prima di riprodurre gli apparati sperimentali tramite la modellazione CFD, è importante valutare quale sia il comportamento del flusso in termini di regime laminare o turbolento. Tale valutazione è garantita dal calcolo del numero di Reynolds ( $Re$ ) e la transizione da flusso laminare a turbolento avviene per  $Re \geq 4000$ .

$$Re = \frac{\rho_{gas} \cdot v \cdot D_{in}}{\mu_{gas}} \quad (4.11)$$

Dove  $\rho_{gas}$  è la densità del gas,  $v$  è la velocità del fluido all'interno del condotto e  $\mu_{gas}$  è la viscosità dinamica del gas.

Per poter valutare il numero di Reynolds, è prima necessario calcolare le proprietà del gas ad una determinata temperatura e pressione.

Non essendo a conoscenza della pressione del gas all'interno del condotto durante gli esperimenti, né tanto meno della portata di fluido all'inlet alle condizioni operative, si decide di rielaborare la formula (4.11) in modo da valutare il numero di Reynolds attraverso la portata massica.

$$Re = \frac{\dot{m} \cdot D_{in}}{\mu_{gas} \cdot A} \quad (4.12)$$

Tale trasformazione è utile, in quanto la portata massica all'interno del condotto si conserva, ed è calcolabile moltiplicando la portata volumica all'inlet per la densità del gas a temperatura e pressione standard (STD IUPAC).

$$\dot{m} = \rho_{gas} \cdot \dot{V} \quad (4.13)$$

La densità del gas non può essere direttamente calcolata con la legge dei gas perfetti, perché al suo interno, in alcune delle configurazioni in esame, sono miscelate più specie. Per questo motivo è opportuno valutare le proprietà del gas tramite le relazioni presentate nel capitolo 2.

La portata volumetrica di  $220 \text{ mL/min}$  e di  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  riportate nella Tabella 1 e nella Tabella 3, sono valutate a condizioni standard, ad una pressione di 1 bar e alla temperatura di 273 K.

La pressione parziale delle diverse specie, in questo caso del metano e dell'argon all'inlet, è calcolata tramite la seguente relazione (4.14).

$$P_k = X_k \cdot P_{gas} \quad (4.14)$$

Dove  $P_k$  è la pressione parziale della specie  $k$ ,  $X_k$  è la frazione molare della specie  $k$  e  $P_{gas}$  è la pressione totale del gas.

La densità delle singole specie è ricavabile dalle pressioni parziali tramite la seguente formula ottenuta dalla legge dei gas perfetti per flussi reattivi.

$$\rho_k = \frac{P_k W_k}{RT} \quad (4.15)$$

Dove  $W_k$  è la massa molare della specie  $k$ ,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  è la temperatura a condizioni standard (273 K).

La densità della miscela è facilmente ottenibile sommando tutte le densità delle specie:

$$\rho_{gas} = \sum_{k=1}^N \rho_k \quad (4.16)$$

Nella Tabella 6 sono riportate le densità parziali e totali del gas a condizioni standard, calcolate per tutte le rispettive configurazioni:

Tabella 6 : Calcolo delle densità parziali e totali del gas all'inlet (cond. STD)

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$P_{gas}$ [Pa]	100000	100000	100000	100000	100000	100000
	$T$ [K]	273	273	273	273	273	273
	$X_{CH_4}$ [-]	0,25	1	0,25	1	1	1
	$X_{Ar}$ [-]	0,75	0	0,75	0	0	0
	$W_{CH_4}$ [g/mol]	16,04	16,04	16,04	16,04	16,04	16,04
	$W_{Ar}$ [g/mol]	39,95	39,95	39,95	39,95	39,95	39,95
CALCOLATI	$P_{CH_4}$ [Pa]	25000	100000	25000	100000	100000	100000
	$P_{Ar}$ [Pa]	75000	0	75000	0	0	0
	$\rho_{CH_4}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	0,177	0,707	0,177	0,707	0,707	0,707
	$\rho_{Ar}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,320	0	1,320	0	0	0
	$\rho_{gas}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,497	0,707	1,497	0,707	0,707	0,707

Per quanto riguarda la viscosità dinamica del gas  $\mu_{gas}$ , anche in questo caso può essere facilmente ottenuta sommando tutte le viscosità dinamiche delle specie  $\mu_k$ , moltiplicate per la propria frazione molare  $X_k$ .

$$\mu_{gas} = \sum_{k=1}^N X_k \cdot \mu_k \quad (4.17)$$

La viscosità dinamica del metano  $\mu_{CH_4}$ , è valutata alla temperatura di esercizio degli esperimenti (1073 K) ed è calcolata per interpolazione lineare dalle tabelle fornite da [1].

Tabella 7 : Valori di interpolazione per la viscosità dinamica del metano, estratti da [1].

$T$ [K]	$\mu_{CH_4}$ [Pa s]
773	2.334 E-05
1073	x
1273	3.281 E-05

La viscosità dinamica del metano  $\mu_{CH_4}$ , alla temperatura di 1073 K viene calcolata partendo dalla relazione tra triangoli simili come mostrato nel grafico in Figura 8, utilizzando i valori riportati nella Tabella 7.

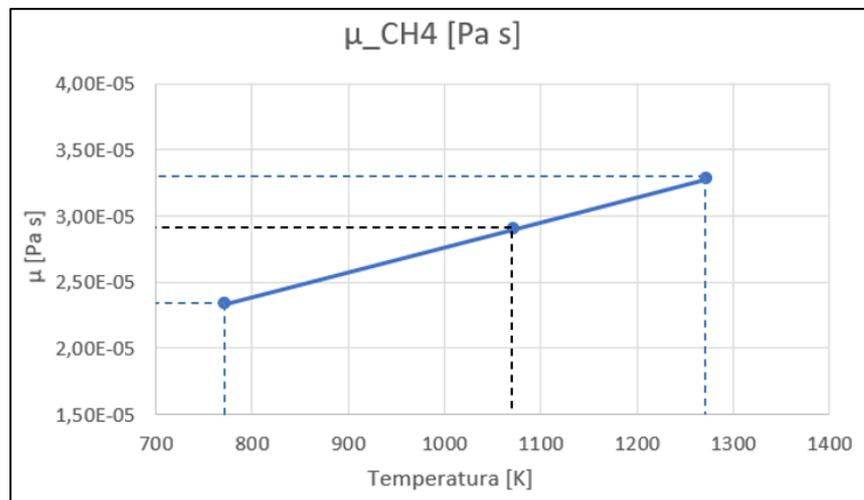


Figura 8 : Interpolazione lineare della viscosità dinamica del metano

$$\frac{3.281 - 2.334}{1273 - 773} = \frac{\mu_{1073} - 2.334}{1073 - 773} \quad (4.18)$$

$$\mu_{1073} = \left( \frac{3.281 - 2.334}{1273 - 773} \right) \cdot (1073 - 773) + 2.334$$

$$\mu_{1073} = 2.902 \cdot 10^{-5} [Pa \cdot s]$$

Per poter ripetere il calcolo di interpolazione in predizione di nuovi casi, è stato generato un codice matlab depositato negli allegati (allegato D6), utile ad eseguire il calcolo più rapidamente. Per quanto riguarda l'argon, la viscosità dinamica è stata consultata dalle tabelle riportate nella fonte [15], che però non ricoprono un range di temperatura adeguato per poter interpolare i dati.

Tabella 8 : Valori di viscosità dinamica dell'argon, estratti da [15]

T [K]	$\mu_{Ar}$ [Pa s]
273	2.10 e-05
293	2.23 e-05
323	2.42 e-05
373	2.73 e-05
473	3.28 e-05
573	3.77 e-05
673	4.22 e-05
773	4.64 e-05
873	5.04 e-05

A tal proposito, è stato generato un codice matlab (allegato D1) utile a costruire il polinomio di viscosità dinamica in funzione della temperatura partendo dai punti riportati nella Tabella 8. Generando un polinomio di terzo grado, è stato possibile ottenere la funzione che approssima discretamente l'andamento della proprietà ricercata.

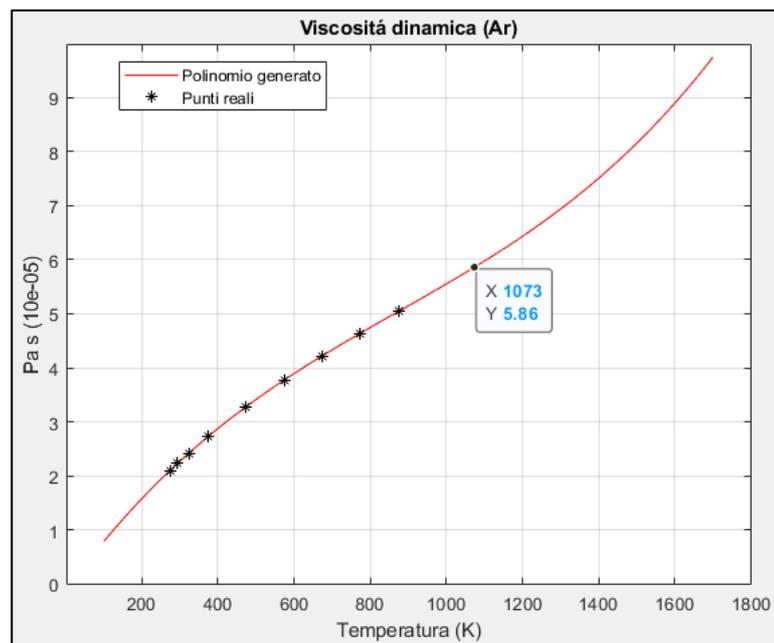


Figura 9 : Viscosità dinamica dell'argon in funzione della temperatura

In Figura 9 si può osservare il polinomio generato, partendo dai punti noti. La curva passa per ogni punto con una distanza tra le ordinate impercettibile, per tale motivo, il polinomio può essere considerato attendibile.

A questo punto, è possibile estrarre il valore di viscosità dinamica necessario, valutato alla temperatura di 1073 K. Tale valore viene ricavato dallo stesso codice matlab, ed è pari a  $5.86 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

Una volta ottenuti tutti i parametri, è possibile procedere con il calcolo del numero di Reynolds tramite l'equazione (4.12). I risultati sono riportati nella Tabella 9 assieme alle viscosità dinamiche del gas e di ogni specie.

Tabella 9 : Viscosità dinamiche calcolate e numero di Reynolds

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$D_{in}$ [mm]	26	7	26	7	40	40
	$X_{CH_4}$ [-]	0,25	1	0,25	1	1	1
	$X_{Ar}$ [-]	0,75	0	0,75	0	0	0
	$T$ [K]	1073	1073	1073	1073	1073	1073
CALCOLATI	$\mu_{CH_4}$ [Pa s]	2,90E-05	2,90E-05	2,90E-05	2,90E-05	2,90E-05	2,90E-05
	$\mu_{Ar}$ [Pa s]	5,86E-05	5,86E-05	5,86E-05	5,86E-05	5,86E-05	5,86E-05
	$\mu_{gas}$ [Pa s]	5,12E-05	2,90E-05	5,12E-05	2,90E-05	2,90E-05	2,90E-05
	$m'$ [kg/s]	5,45E-06	2,59E-06	5,45E-06	2,59E-06	5,89E-07	5,89E-07
	$Re$ [-]	5,25	16,25	5,25	16,25	0,65	0,65

Osservando i risultati ottenuti, è evidente che il flusso, valutato nella zona di condotto libero e quindi in assenza della schiuma di carbonio, è di natura laminare. Infatti in tutte le configurazioni, il valore di  $Re$  risulta essere molto inferiore a 4000.

Per assicurarsi che tale proprietà valga in tutto il dominio, bisogna valutare il comportamento del flusso anche nella zona porosa, ovvero in corrispondenza del reattore.

Esistono diverse strategie per capire se l'influenza di un mezzo poroso possa causare una transizione da regime laminare a turbolento.

In questo caso viene utilizzato il metodo di Darcy-Forchheimer citato in [9], che valuta la natura del flusso a seconda del parametro  $Re_K$ , che può assumere valori per cui si ha il regime di Darcy (laminare) o di Forchheimer (turbolento).

$$Re_K = \frac{v_p \cdot K^{1/2}}{\nu_{gas}} \quad (4.19)$$

Dove  $v_p$  è la velocità del fluido attraverso il mezzo poroso,  $K$  è la permeabilità del mezzo poroso e  $\nu_{gas}$  è la viscosità cinematica della miscela.

La transizione da flusso di Darcy a flusso di Forchheimer avviene quando  $Re_K$  è dell'ordine di  $10^2$  e la permeabilità  $K$  è definita dalla seguente formula

$$K = \frac{d_p^2 \cdot \varphi^3}{\beta(1 - \varphi)^2} \quad (4.20)$$

Dove  $d_p$  è il diametro dei pori del mezzo poroso,  $\varphi$  è la porosità del catalizzatore, e  $\beta$  è un fattore di forma che deve essere determinato empiricamente, ma per convezione sarà posto uguale a 150, come riportato in [9].

La velocità del gas all'interno del mezzo poroso  $v_p$  viene calcolata dividendo la velocità del fluido nel condotto libero per la porosità del catalizzatore. Il mezzo poroso infatti, provoca una riduzione della sezione di passaggio del fluido, causandone un aumento di velocità.

$$v_p = \frac{v}{\varphi} \quad (4.21)$$

La velocità nel condotto libero  $v$  è ottenibile invertendo l'equazione della portata massica.

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho_{gas} \cdot A} \quad (4.22)$$

Per determinare la viscosità cinematica del gas, si utilizza lo stesso metodo presentato precedentemente per il calcolo della viscosità dinamica. È necessario valutare le viscosità delle singole specie (Metano e Argon) alla temperatura di esercizio (1073 K) e stimare la viscosità cinematica totale del gas, tramite la seguente formula (4.23)

$$v_{gas} = \sum_{k=1}^N X_k \cdot v_k \quad (4.23)$$

La viscosità cinematica del metano  $v_{CH_4}$ , è stimata per interpolazione lineare, nello stesso modo in cui è stata calcolata la viscosità dinamica. Di seguito sono riportati i valori con cui si è effettuata l'interpolazione, che sono stati estratti dal testo [1], tramite il file matlab di interpolazione (allegato D6).

Tabella 10 : Valori di interpolazione per la viscosità cinematica del metano, estratti da [1].

T [K]	$v_{CH_4}$ [m <sup>2</sup> / s]
773	9.228 E-05
1073	x
1273	2.136 E-04

Alla temperatura di 1073 K, la viscosità cinematica del metano  $v_{CH_4}$  è uguale a  $1.651 \cdot 10^{-4}$  [m<sup>2</sup>/s].

La viscosità cinematica dell'argon, è stata invece stimata dividendo la viscosità dinamica per la densità come mostrato nella relazione seguente.

$$v_{Ar} = \frac{\mu_{Ar}}{\rho_{Ar}} \quad (4.24)$$

La densità dell'argon è calcolata tramite la formula dei gas perfetti nell'allegato D6, e nella Tabella 11 sono esposti i risultati ottenuti riguardanti le viscosità cinematiche delle specie e del gas, della permeabilità  $K$ , delle velocità del fluido e del parametro  $Re_K$ , per ogni configurazione.

Tabella 11 : Parametri utili a stabilire la natura del flusso nel mezzo poroso

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$d_p$ [nm]	26	26	15	15	2	50
	$X_{CH_4}$ [-]	0,25	1	0,25	1	1	1
	$X_{Ar}$ [-]	0,75	0	0,75	0	0	0
	$\phi$ [-]	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
CALCOLATI	$v_{CH_4}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,65E-04	1,65E-04	1,65E-04	1,65E-04	1,65E-04	1,65E-04
	$v_{Ar}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,29E-04	1,29E-04	1,29E-04	1,29E-04	1,29E-04	1,29E-04
	$v_{gas}$ [m <sup>2</sup> /s]	1,38E-04	1,65E-04	1,38E-04	1,65E-04	1,65E-04	1,65E-04
	$K$ [m <sup>2</sup> ]	5,80E-19	5,80E-19	1,90E-19	1,90E-19	3,40E-21	2,10E-18
	$v$ [m/s]	0,007	0,0953	0,007	0,0953	0,0007	0,0007
	$v_p$ [m/s]	0,02	0,258	0,02	0,258	0,002	0,002
	$Re_K$ [-]	1,00E-07	1,20E-06	5,90E-08	6,80E-07	6,30E-10	1,60E-08

Come si può osservare dai risultati ottenuti, i valori di  $Re_K$  risultano essere molto minori rispetto a quelli che porterebbero ad una transizione del comportamento del flusso da Darcy a Forchheimer ( $10^2$ ). Per tale motivo, il flusso in esame, mantiene un comportamento laminare nella totalità del dominio fluidodinamico.



## 5 Modello CFD

### 5.1 Introduzione

In questo capitolo viene presentata la creazione della geometria, della mesh e del setup del modello CFD utilizzando tutte le informazioni reperite e calcolate nei capitoli precedenti. L'obiettivo è quello di generare un modello poco oneroso dal punto di vista computazionale che possa funzionare come mezzo per la taratura del processo di decomposizione del metano. L'idea è infatti quella di riprodurre gli esperimenti citati negli articoli del 2011 [3] e 2019 [5], ottenendo dei risultati che siano il più simili possibile a quelli reali garantendo il corretto meccanismo fisico all'interno del dominio computazionale.

### 5.2 Geometria e mesh dell'apparato sperimentale

Il modello realizzato, possiede le caratteristiche citate nell'esperimento del 2011, perché le informazioni sono più specifiche e i casi di studio sono ben distinti. Ciò non si può dire dell'esperimento del 2019, che oltre alla mancanza dell'informazione sulla lunghezza totale del condotto, alcuni parametri sono spesso espressi in range di valori ed è più complesso estrarne dei casi specifici. Tale articolo non verrà però ignorato in fase di taratura, dove verrà appunto utilizzato come conferma del modello tarato.

La geometria è stata realizzata con l'intento di svolgere un'analisi 2D, sfruttando la simmetria assiale del condotto. L'intero solido è composto da una singola parte, suddivisa in tre corpi, che sono rispettivamente la zona di condotto libero partendo dall'inlet, il reattore, e la zona di condotto libero che prosegue verso l'outlet.

Le dimensioni sono state riportate come citato nell'articolo [3], e le lunghezze del reattore per ogni configurazione, sono quelle riportate in Tabella 5.

La mesh è stata creata tramite edge sizing, definendo quindi il numero di elementi posizionati su ogni lato del condotto, introducendo un bias lungo il lato lungo, facendo in modo di avere una dimensione delle celle che risultasse sempre più piccolo in direzione centrale del condotto. Tale scelta è stata fatta per ottenere una mesh più fine in prossimità del reattore, che oltre a essere di dimensioni molto ridotte rispetto al resto del dominio, necessita di una maggior accuratezza per poter simulare al meglio le reazioni al suo interno.

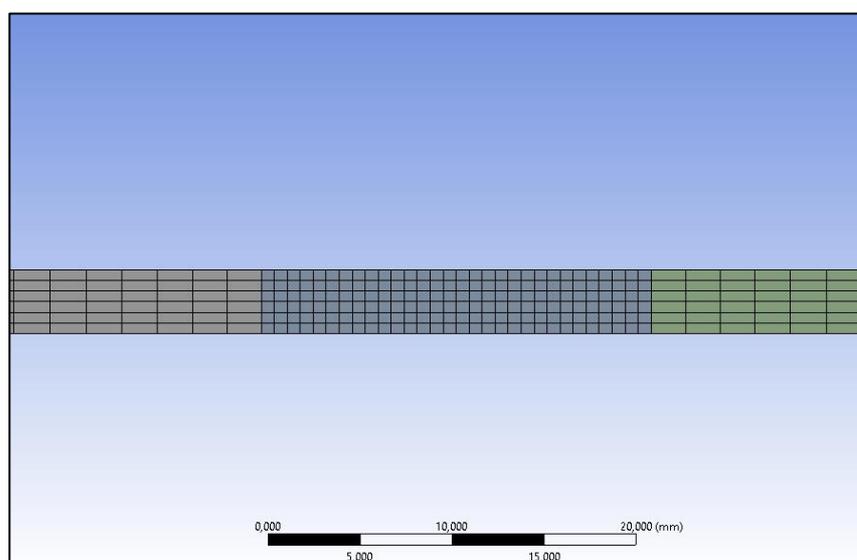


Figura 10 : Mesh 2D del condotto, config.SB285\_D7, con lunghezza del reattore arbitraria

In Figura 10 è riportata la mesh 2D della parte centrale del dominio in una configurazione in cui il diametro interno del condotto è pari a 7 mm, con una lunghezza del reattore arbitraria, con l'unico scopo di visualizzare meglio la mesh nell'immagine. Siccome la lunghezza del reattore risulta essere notevolmente inferiore rispetto a quella del condotto, non è possibile visualizzare la mesh dell'interno dominio computazionale in modo dettagliato.

Il numero di celle che compongono il dominio è compreso tra 1380 e 2704, mentre il numero di nodi varia da 1617 a 2926 tra le differenti configurazioni generate.



Figura 11 : Aspect Ratio della mesh generata.

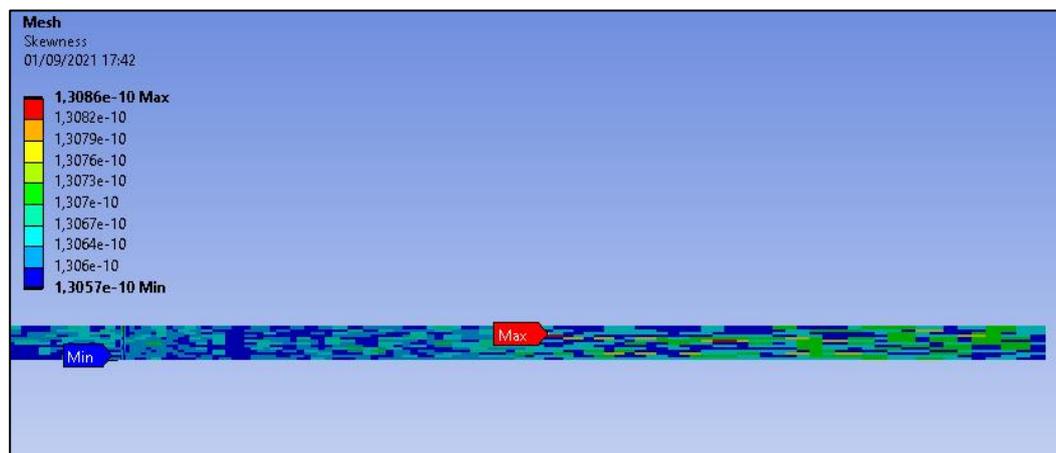


Figura 12 :Skewness della mesh generata.

In Figura 11 e in Figura 12 si può osservare la qualità della mesh generata, valutando i parametri di Aspect Ratio e di Skewness. L'Aspect Ratio definisce il rapporto tra lunghezza e altezza delle celle, e come riportato in Figura 11 il valore massimo risulta essere di circa 5.75. Tale valore indica che in alcune zone, specialmente in prossimità dell'inlet, le celle risultano essere leggermente allungate. Ciò è dovuto principalmente all'impostazione di bias inserito lungo la lunghezza del condotto, il che non risulta essere un problema, in quanto le celle sono allungate in direzione del flusso.

La Skewness è un parametro che indica l'irregolarità delle celle, in questo caso, risulta essere molto bassa, dell'ordine di  $10^{-10}$ , e quindi di ottima qualità per via della mesh strutturata, che evita di ottenere celle troppo deformate.

Figura 10 : Mesh 2D del condotto, config.SB285\_D7

Le Named Selection create sono sei per quanto riguarda gli edges e sono rispettivamente l'inlet, l'outlet, la parete esterna, l'asse di simmetria e i due lati interni del reattore che ne identificano l'inizio e la fine del mezzo poroso. Per quanto riguarda le Named Selection di superficie invece, ne sono stati creati tre, che appartengono rispettivamente alla zona di condotto di inlet, al reattore, e alla zona di condotto outlet.

### 5.3 Studio dei modelli di reazione forniti da Fluent

Prima di poter passare al setup della soluzione, è stato di fondamentale importanza effettuare una ricerca su tutti i vari modelli inerenti alle reazioni tra le specie chimiche offerti da Fluent, consultando le guide [7] e [8].

Attivando il trasporto delle specie, il software mette a disposizione quattro diverse opzioni per quanto riguarda l'interazione tra le reazioni chimiche e la turbolenza del flusso, e sono nominate come segue: Finite-Rate/No TCI, Finite-Rate/Eddy-Dissipation, Eddy-Dissipation, Eddy-Dissipation Concept.

Tra le opzioni elencate, solamente la prima è adeguata a flussi laminari, mentre le ultime tre sono unicamente adatte a flussi turbolenti.

Avendo valutato nel paragrafo 4.3, che il comportamento del flusso nell'integrità del dominio risulta essere laminare, rimane valida solamente l'opzione Finite-Rate/No TCI.

Questo modello calcola la costante di velocità della reazione  $k_{f,r}$  tramite il fattore di Arrhenius  $A_r$ , trascurando l'interazione chimica dovuta alla turbolenza.

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad (5.1)$$

L'equazione (5.1) mostra come viene calcolata la costante di velocità di reazione per il modello Finite-Rate/No TCI, dove  $T$  è la temperatura,  $\beta_r$  è l'esponente di temperatura,  $E_r$  è l'energia di attivazione della reazione e  $R$  è la costante universale dei gas.

Tale modello viene utilizzato nei casi in cui i tempi legati alla turbolenza risultano essere molto piccoli rispetto a quelli delle interazioni chimiche, oppure quando la chimica è abbastanza complessa da assumere una maggiore importanza rispetto alla turbolenza.

Per quanto riguarda il solutore, Fluent offre quattro diverse opzioni, che sono rispettivamente: Relax to Chemical Equilibrium, Stiff Chemistry Solver, CHEMKIN-CFD Solver e None-Explicit Source.

Il solver Relax to Chemical Equilibrium fa in modo che le interazioni chimiche "rigide" (stiff) si rilassino fino all'equilibrio, senza risolvere le reazioni. Lo Stiff Chemistry Solver e il CHEMKIN-CFD Solver risolvono entrambi le interazioni chimiche a velocità finita, mentre il None-Explicit Source fa uso esplicito dei termini di origine chimica nelle equazioni di trasporto delle specie senza un risolutore a chimica rigida. Quest'ultimo non è particolarmente consigliato quando si ha a che fare con un tipo di chimica complessa.

Il tipo di reazione può essere scelto tra quattro diverse varianti che sono rispettivamente: Volumetric, Wall Surface, Particle Surface e Electrochemical.

In ogni tipo di modello vengono definiti i parametri di reazione, quali il Pre-Exponential Factor  $A_r$  mostrato nell'equazione (5.1) che deve essere riportato valutando con l'unità di misura corretta la velocità di reazione [ $\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s}$ ]. Della stessa equazione viene definito l'esponente di temperatura  $\beta_r$  e l'energia di attivazione  $E_r$ .

Per quanto riguarda il modello Volumetric, i reagenti e i prodotti di reazione definiti nella miscela, possono unicamente essere dei fluidi, perché le interazioni chimiche avvengono appunto a livello volumetrico, all'interno della miscela. Per le reazioni in fase gassosa, la velocità di reazione è definita

su base volumetrica e la velocità di creazione e distruzione delle specie chimiche diventa un termine sorgente nelle equazioni di conservazione delle specie.

Per il modello Wall Surface invece, vengono distinti tre tipologie di materiali diversi che prendono parte alle reazioni, che sono i materiali fluidi, solidi e quelli appartenenti al sito. Tale modello è in grado di calcolare reazioni superficiali eterogenee creando sorgenti di specie chimiche in fase gassosa, ma alterando anche le coperture superficiali per le reazioni dei siti.

## 5.4 Setup della soluzione del modello CFD

Tra le impostazioni generali della soluzione è stato impostato un solver Pressure based, con simulazione stazionaria e assial-simmetrica. Come idealizzazione per la taratura del modello, si è deciso di non simulare lo scambio termico con l'ambiente esterno. Il gas sarà alla temperatura di esercizio già dall'inlet, mentre le pareti a contatto con l'ambiente esterno risultano essere completamente adiabatiche. Il modello di turbolenza è impostato come laminare. Il modello di energia e quello delle specie chimiche sono attivati e come prima cosa è necessario definire i materiali che faranno parte della miscela e il materiale solido di cui è composto il catalizzatore.

La configurazione su cui viene effettuata la taratura del modello, appartiene all'articolo del 2011 [3] e prevede l'utilizzo di un condotto da 26 mm di diametro interno in cui viene miscelato dell'argon insieme al metano.

Per tale motivo, tra i materiali fluidi creati, sono presenti il metano (CH<sub>4</sub>), l'argon (Ar) e l'idrogeno (H<sub>2</sub>), che sono stati inseriti direttamente dal database di Fluent.

Per quanto riguarda il materiale del catalizzatore (SB285), quest'ultimo è stato creato manualmente tra i materiali solidi, inserendone le proprietà richieste.

Per ogni materiale fluido, che farà successivamente parte della miscela, sono state attribuite le proprietà in funzione della temperatura. In particolare, il calore specifico, la conducibilità termica e la viscosità dei materiali, sono state implementate tramite l'opzione piecewise-linear, che permette di inserire i valori delle relative proprietà per punti, a diverse temperature. Tutti i valori delle proprietà del gas inseriti in Fluent, sono stati reperiti dal testo [1] per quanto riguarda l'idrogeno e il metano, mentre per l'argon, i valori sono stati estratti dalla fonte [14] e dall'allegato D1. La densità delle diverse specie, viene invece trattata tramite la legge dei gas perfetti, utilizzando l'impostazione incompressible ideal gas.

Per quanto riguarda la miscela, per prima cosa viene definito il modello di reazione che si ha intenzione di utilizzare, perché in base a tale scelta vi sono dei cambiamenti importanti riguardanti le specie che partecipano alla miscela stessa.

Le prime prove effettuate, sono state realizzate con il modello Volumetric, il quale permette di integrare unicamente i materiali fluidi all'interno della miscela. I prodotti di reazione però, comprendono il carbonio solido, sottoforma di materiale depositante. Per poterlo integrare all'interno della miscela, è necessario aggiungere il carbonio solido nella sezione dei materiali fluidi, per questo motivo, il database di Fluent mette a disposizione alcuni materiali solidi all'interno dei materiali fluidi.

La densità della miscela viene anche in questo caso definita con la legge dei gas perfetti, tramite l'impostazione incompressible ideal gas. Il calore specifico, la conducibilità termica e la viscosità della miscela sono calcolati con l'impostazione mass weighted mixing law.

Sempre nelle impostazioni della miscela, viene definita la reazione chimica impostando le specie dei reagenti e dei prodotti, i loro coefficienti stechiometrici e l'ordine della reazione. A seguire, viene definita l'energia di attivazione della reazione, che viene direttamente fornita negli articoli [3] e [5], e il coefficiente pre esponenziale  $k_0$ , o coefficiente di Arrhenius  $A_r$ .

Il valore del coefficiente di Arrhenius alla temperatura di 1073 K, è stato calcolato tramite le equazioni (3.3) e (3.4) citate nel capitolo 3.

Il rapporto di conversione di metano  $r_{CH_4}$ , è stato estratto dal grafico riportato in Figura 5 dopo 60 minuti dall'inizio dell'esperimento, in modo da ricadere in una zona della reazione stazionaria. Per il materiale SB285 il rapporto di conversione è pari a  $0.02 \text{ mmol}/\text{min} \cdot g_{CB}$ , mentre per il materiale SB905 è pari a  $0.038 \text{ mmol}/\text{min} \cdot g_{CB}$ . Dove  $g_{CB}$  è la massa del catalizzatore in grammi.

Per determinare il fattore pre-esponenziale, il valore di  $r_{CH_4}$  necessita di essere convertito in  $\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ , e l'esponente di temperatura  $\beta_r$  risulta essere pari a 0.

$$r_{CH_4 \text{ convertito}} = r_{CH_4} \cdot \frac{10^{-6} \cdot \rho_{cat}}{60 \cdot 10^{-3}} \quad (5.2)$$

Nell'equazione (5.2) è espresso il criterio di conversione per il rapporto di conversione del metano. Le mmol sono state trasformate in kmol moltiplicando per  $10^{-6}$ , i minuti sono stati trasformati in secondi dividendo per 60, e la massa del catalizzatore è stata convertita in volume [ $\text{m}^3$ ] dividendo per  $10^{-3}$  per portare i grammi in kilogrammi, e moltiplicando per la densità del catalizzatore  $\rho_{cat}$ .

Nella Tabella 12 sono riportati i parametri di reazione calcolati, per tutte le configurazioni appartenenti all'articolo del 2011, alla temperatura di 1073 K.

Tabella 12 : Parametri di reazione a T =1073K, P = 101325 Pa

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7
DATI	$\alpha$ [-]	0,59	0,59	0,62	0,62
	$r_{CH_4}$ [mmol/min*gCB]	0,02	0,02	0,038	0,038
	$E_a$ [kJ/mol]	238	238	238	238
	$m_{cat}$ [g]	1	1	1	1
CALCOLATI	$P_{gas}$ [Pa]	101325	101325	101325	101325
	$X_{CH_4}$ [-]	0,25	0,00	0,25	0,00
	$\rho_{cat}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1950	1950	1950	1950
	$P_{CH_4}$ [Pa]	25331	25331	25331	25331
	$r_{CH_4 \text{ convertito}}$ [kmol/m <sup>3</sup> *s]	6,50E-04	6,50E-04	1,24E-03	1,24E-03
	$k_p$ [-]	1,64E-06	7,24E-07	2,30E-06	9,73E-07
	$k_0$ [-]	6,33E+05	2,79E+05	8,87E+05	3,75E+05

Seppur il valore di  $k_0$  è stato calcolato, tale parametro può subire delle variazioni utili alla taratura del modello, infatti, una volta ottenuta la corretta impostazione della simulazione, il variare del fattore pre esponenziale tra le diverse simulazioni, sarà fondamentale per avvicinarsi ai risultati riportati negli articoli [3] e [4].

Il passo successivo, è quello di impostare le cell zone conditions. Sin dalla creazione della mesh, sono state definite tre diverse regioni di celle. Le zone di entrata e di uscita del fluido dal condotto libero, non necessitano di particolari impostazioni, se non quella di selezionare la miscela corretta che vi scorre all'interno. Per quanto riguarda la zona centrale, appartenente al reattore, vengono impostati tutti i parametri inerenti al mezzo poroso.

In Fluent, il modello dei mezzi porosi incorpora una resistenza al flusso determinata empiricamente in una regione del modello definito "poroso" introducendo le seguenti limitazioni:

L'effetto del mezzo poroso in un campo turbolento, è un'approssimazione; la porosità è isotropa e può variare nel tempo e nello spazio; all'interno delle zone porose viene utilizzato uno schema di interpolazione della pressione dedicato, indipendentemente dallo schema di pressione selezionato.

Per modellare la velocità del fluido all'interno del mezzo poroso esistono due diverse formulazioni, che sono Superficial Velocity e Physical Velocity.

Nel primo caso, la velocità della miscela viene calcolata in base alla portata volumetrica all'interno della regione porosa. Generalmente questo tipo di approccio dà una buona rappresentazione della perdita di pressione attraverso la zona porosa, ma non può prevedere l'incremento di velocità nella zona porosa. I modelli porosi sono modellati mediante l'aggiunta di un termine sorgente di quantità di moto alle equazioni di flusso standard, tale termine è composto da due tipi di perdite che sono quella viscosa e quella inerziale.

Per quanto riguarda l'approccio Physical Velocity, anche in questo caso la velocità è calcolata in base alla portata volumetrica nella zona porosa e può essere espressa come

$$\vec{v}_{superficial} = \varphi \cdot \vec{v}_{physical} \quad (5.3)$$

Dove  $\varphi$  è la porosità del mezzo. Questo modello risolve secondo la velocità reale, ovvero quella fisica, portando a delle simulazioni più accurate ma dal costo computazionale più alto.

L'approccio utilizzato è quello della Superficial Velocity, vengono associate tutte le grandezze relative alla zona porosa: la direzione principale è definita sia in X che in Y, perché la schiuma di carbonio viene trattata come un materiale isotropo, e quindi con le stesse caratteristiche di resistenza al flusso in entrambe le direzioni.

I fattori di resistenza viscosa e inerziale, sono stati calcolati secondo le equazioni riportate in [4], in cui viene espressa la perdita di pressione per lunghezza del mezzo, in funzione dei fattori  $C_{visc}$  e  $C_{inerz}$ .

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} = C_{visc} \cdot \mu \cdot v + C_{inerz} \cdot \frac{\rho v^2}{2} \quad (5.4)$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} = \left( \frac{150(1 - \varphi)^2}{\varphi^3 \cdot d_p^2} \right) \cdot \mu \cdot v + \left( \frac{3.5(1 - \varphi)}{\varphi^3 \cdot d_p} \right) \cdot \frac{\rho v^2}{2}$$

Nella Tabella 13 sono riportati i valori dei fattori di resistenza del mezzo poroso, calcolati a partire dall'equazione (5.4).

Tabella 13 : Valori dei coefficienti di resistenza del mezzo poroso, calcolati per ogni configurazione

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$\phi$ [-]	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
	$d_p$ [nm]	26	26	15	15	2	50
CALCOLATI	$C_{inerz}$ [1/m]	1,67E+09	1,67E+09	2,90E+09	2,90E+09	2,18E+10	8,71E+08
	$C_{visc}$ [1/m <sup>2</sup> ]	4,52E+10	4,52E+10	7,84E+10	7,84E+10	5,88E+11	2,35E+10

Per quanto riguarda le opzioni di trasferimento del calore all'interno del mezzo poroso, è stata utilizzata l'impostazione Equilibrium, che permette di mantenere la zona solida e quella fluida sempre alla stessa temperatura all'interno del mezzo poroso. La scelta è dovuta al fatto di non aver modellato lo scambio termico, in altri casi sarebbe stato possibile utilizzare l'opzione Non Equilibrium, impostando la temperatura del solido.

Il materiale di cui è composto il catalizzatore (ad esempio SB285, SB905 etc.) è stato creato manualmente utilizzando le proprietà citate in [11] e [12] all'interno dei materiali solidi e associato al mezzo poroso.

L'ultimo parametro da inserire per i mezzi porosi, è quello relativo all'area di superficie specifica dei diversi materiali. In Fluent, tale parametro viene descritto come *SVR* (Surface to Volume Ratio), un rapporto tra superficie e volume espresso in [m<sup>-1</sup>].

$$SVR = \frac{A_s \cdot m_{cat}}{V_{tot}} \quad (5.5)$$

La conversione da area di superficie specifica  $A_s$  a Surface to Volume Ratio *SVR* è espressa nell'equazione (5.5), dove  $m_{cat}$  è la massa del catalizzatore e  $V_{tot}$  è il volume occupato dalla frazione solida del catalizzatore.

Nella Tabella 14 sono riportati i valori di *SVR* convertiti per ogni configurazione.

Tabella 14 : Valori di SVR delle diverse configurazioni

		SB285_D26	SB285_D7	SB905_D26	SB905_D7	AC_D40	CB_D40
DATI	$A_s$ [m <sup>2</sup> /g]	81	81	212	212	270	270
	$V_{tot}$ [m <sup>3</sup> ]	5,13E-07	5,13E-07	5,13E-07	5,13E-07	8,72E-07	8,72E-07
	$m_{cat}$ [g]	1	1	1	1	1,7	1,7
CALCOLATI	<i>SVR</i> [1/m]	1,58E+08	1,58E+08	4,13E+08	4,13E+08	5,27E+08	5,27E+08

Le boundary conditions sono state suddivise in inlet e outlet, in assi, in pareti esterne e in pareti interne. L'inlet è stato modellato tramite la portata massica, con la direzione del flusso normale alla faccia di ingresso. La temperatura del fluido è impostata uguale a quella di esercizio in quanto non viene modellato lo scambio termico tra l'ambiente esterno e il fluido. Sono definite inoltre le frazioni massiche delle specie. L'outlet è modellato tramite un pressure outlet a pressione ambiente.

Le pareti esterne sono modellate come wall, e tutte le proprietà di scambio termico sono uguali a 0, in modo da rendere il sistema perfettamente isolato.

Utilizzando un modello assial simmetrico, sono inoltre definiti gli assi, ovvero tutte quelle linee del dominio che sono in corrispondenza dell'asse del condotto.

In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sono riportate le diverse condizioni al contorno. L'inlet in blu a sinistra, l'outlet in rosso a destra, le facce interiori del reattore in verde al centro, e in giallo l'asse del condotto.

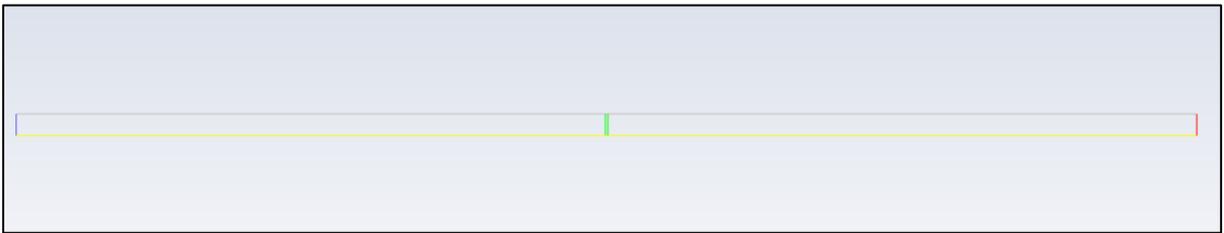


Figura 13 : Display degli edges a cui sono state applicate le boundary conditions nel modello CFD

Tra i metodi di soluzione viene utilizzato uno schema SIMPLE, il gradiente è impostato come Green-Gauss Node Based, per la discretizzazione spaziale della pressione viene utilizzato il metodo PRESTO!, mentre la discretizzazione della quantità di moto, dell'energia, e delle specie sono fin da subito impostate al secondo ordine upwind.

Per quanto riguarda i fattori di sotto rilassamento, sono stati fin da subito invertiti quelli di pressione e quantità di moto rispettivamente a 0.3 e 0.7, mentre tutti gli altri sono stati lasciati come da default, e modificati eventualmente tra le varie simulazioni qualora ci fossero problemi legati alla convergenza o alla stabilità del calcolo.

Oltre al monitoraggio dei residui durante il calcolo, vengono visualizzati i grafici delle frazioni molari delle specie all'outlet e della temperatura.



## 6 Taratura del modello e analisi dei risultati

### 6.1 Introduzione

In questo capitolo, vengono riportate le diverse simulazioni effettuate, al variare di diversi parametri e modelli al fine di ottenere dei risultati confrontabili e verosimili a quelli riportati negli articoli [3] e [5]. Questa parte è risultata essere quella più lunga e complessa del lavoro, e i risultati ottenuti sono frutto di molti tentativi, alla ricerca del modello di reazione corretto. In particolare, si è deciso di tarare il modello unicamente sui risultati forniti da [3], e utilizzare quelli citati in [5] come mezzo di conferma.

### 6.2 Metodo di confronto dei risultati

Per confrontare i risultati ottenuti dalle simulazioni CDF, con quelli reali, è stato necessario estrapolare i valori all'outlet dall'articolo del 2011, per poi convertirli in risultati che potessero essere direttamente confrontati con quelli forniti da Fluent. I valori all'outlet dell'esperimento sono riportati tramite grafici, e mettono a confronto il rapporto di conversione del metano delle due diverse strutture (SB285 e SB905) a diverse temperature.

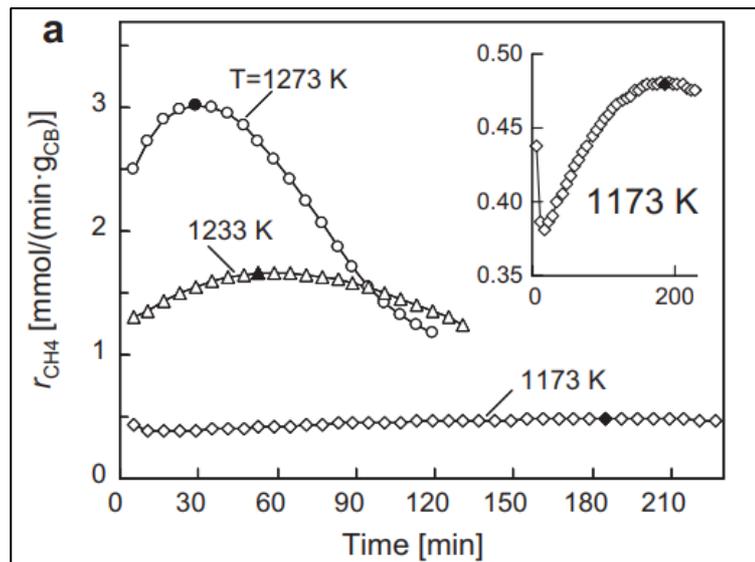


Figura 14 : Variazione nel tempo del rapporto di decomposizione del metano, SB285, a varie temperature, [3].

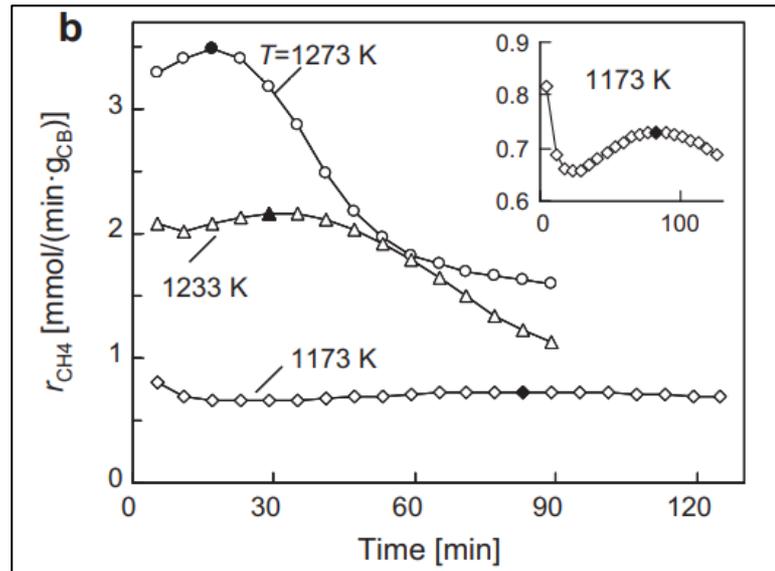


Figura 15 : Variazione nel tempo del rapporto di decomposizione del metano, SB905, a varie temperature, [3].

Come si può notare dai grafici riportati nella Figura 14 e nella Figura 15, il rapporto di conversione del metano  $r_{CH_4}$ , assume dei valori molto variabili in funzione della temperatura a cui viene svolto l'esperimento.

Nella Tabella 15 e Tabella 16 sono stati raccolti i valori all'outlet del rapporto di decomposizione del metano a diversi tempi di reazione.

Tabella 15 : Valori di  $r_{CH_4}$  estratti dal grafico in Figura 14

		$r_{CH_4}$ [mmol/(min* $g_{CB}$ )]			
		30 min	60 min	90 min	120 min
SB285	1073 K	0,025	0,02	-	-
	1173 K	0,376	0,409	0,425	0,468
	1233 K	1,570	1,717	1,586	1,357
	1273K	3,058	2,568	1,668	1,161

Tabella 16 : Valori di  $r_{CH_4}$  estratti dal grafico in Figura 15

		$r_{CH_4}$ [mmol/(min* $g_{CB}$ )]			
		30 min	60 min	90 min	120 min
SB905	1073 K	0,05	0,039	-	-
	1173 K	0,671	0,720	0,720	0,703
	1233 K	2,192	1,750	1,096	-
	1273K	3,117	1,811	1,607	-

Svolgendo una simulazione CFD stazionaria, avrebbe poco senso riprodurre gli stessi risultati esposti nell'articolo [3], e sarebbe più opportuno utilizzare un tipo di simulazione transitoria. Per questo motivo si è deciso di basare la taratura del modello sull'esperimento svolto a 1173 K, che presenta un comportamento più stazionario per entrambi i materiali.

A tal proposito, i risultati forniti dall'articolo necessitano di essere convertiti in parametri che possano essere monitorati su Fluent, trasformando i valori di  $r_{CH_4}$  in frazioni molari delle specie all'outlet.

Il rapporto  $\beta_{CH_4}$  definisce il rapporto tra le moli di metano reagito rispetto a quelle entranti nel sistema, e frazioni molari di metano  $x_{CH_4}$  in ingresso (in) e in uscita (out) dal sistema:

$$\beta_{CH_4} = 1 - \frac{X_{CH_4,out}}{X_{CH_4,in}} \cdot \frac{1 + X_{CH_4,in}}{1 + X_{CH_4,out}} \quad (5.6)$$

La relazione (5.6) viene invertita per ottenere le frazioni molari in uscita:

$$X_{CH_4,out} = \frac{X_{CH_4,in} \cdot (1 - \beta_{CH_4})}{1 + \beta_{CH_4} \cdot X_{CH_4,in}} \quad (5.7)$$

Nell'articolo [3] viene proposta la relazione che necessita di 2 quantità in uscita, espresso tramite le concentrazioni molari. Siccome il rapporto tra concentrazioni molari e frazioni molari è il medesimo, l'equazione (3.1) può essere riscritta come segue.

$$\beta_{CH_4} = \frac{1}{\frac{2X_{CH_4,out}}{X_{H_2,out}} + 1} \quad (5.8)$$

Invertendo la relazione (5.8) si ottiene la frazione molare dell'idrogeno all'outlet:

$$X_{H_2,out} = 2\beta_{CH_4}X_{CH_4,in} \cdot \frac{1 + X_{CH_4,out}}{1 + X_{CH_4,in}} \quad (5.9)$$

Mentre la frazione molare di argon all'uscita, viene ottenuta per sottrazione.

$$X_{Ar,out} = 1 - X_{CH_4,out} - X_{H_2,out} \quad (5.10)$$

Queste relazioni sono valide assumendo che il carbonio si depositi completamente sulla struttura catalizzante e non esca dall'outlet. Inoltre le relazioni sono valide anche nel caso in cui il metano in ingresso non sia diluito ( $X_{CH_4,in} = 1$ ).

Per effettuare la conversione, come prima cosa la portata massica del gas all'inlet viene espressa in portata molare [mmol/min], dividendo la portata massica  $\dot{m}_{gas}$  per la massa molare della miscela  $W_{gas}$  e convertendo i secondi in minuti.

La portata molare  $\dot{mol}_{CH_4}$  di metano all'inlet, si ottiene moltiplicando la portata molare del gas  $\dot{mol}_{gas}$ , per la frazione molare del metano  $X_{CH_4}$

$$\dot{mol}_{gas} = \frac{\dot{m}_{gas}}{W_{gas}} \quad (5.11)$$

$$\dot{mol}_{CH_4} = X_{CH_4} \cdot \dot{mol}_{gas} \quad (5.12)$$

A questo punto è possibile calcolare  $\beta_{CH_4}$  invertendo la relazione (3.2) e stimare di conseguenza le frazioni molari delle diverse specie all'outlet che sono riassunte nella Tabella 17.

Tabella 17 : Valori delle frazioni molari delle specie all'outlet, T = 1173 K

		SB285_D26
DATI	$W_{Ar}$ [g/mol]	39,95
	$W_{CH_4}$ [g/mol]	16,04
	$W_{gas}$ [g/mol]	33,97
	$X_{Ar}$ [-]	0,75
	$X_{CH_4}$ [-]	0,25
	$r_{CH_4}$ [mmol/min*gCB]	0,468
	$\dot{m}'_{gas}$ [kg/s]	5,5E-06
CALCOLATI	$\dot{mol}'_{gas}$ [mmol/min]	9,78
	$\dot{mol}'_{CH_4}$ [mmol/min]	2,44
	$\beta_{CH_4}$ [-]	0,191
	$X_{Ar,out}$ [-]	0,716
	$X_{CH_4,out}$ [-]	0,193
	$X_{H_2,out}$ [-]	0,091

### 6.3 Simulazione con assenza di reazioni chimiche

Il modello CFD è stato inizialmente simulato alla temperatura di esercizio di 1173 K in assenza di reazioni chimiche, in modo da generare una soluzione di partenza senza dover ogni volta simulare il comportamento del fluido "freddo".

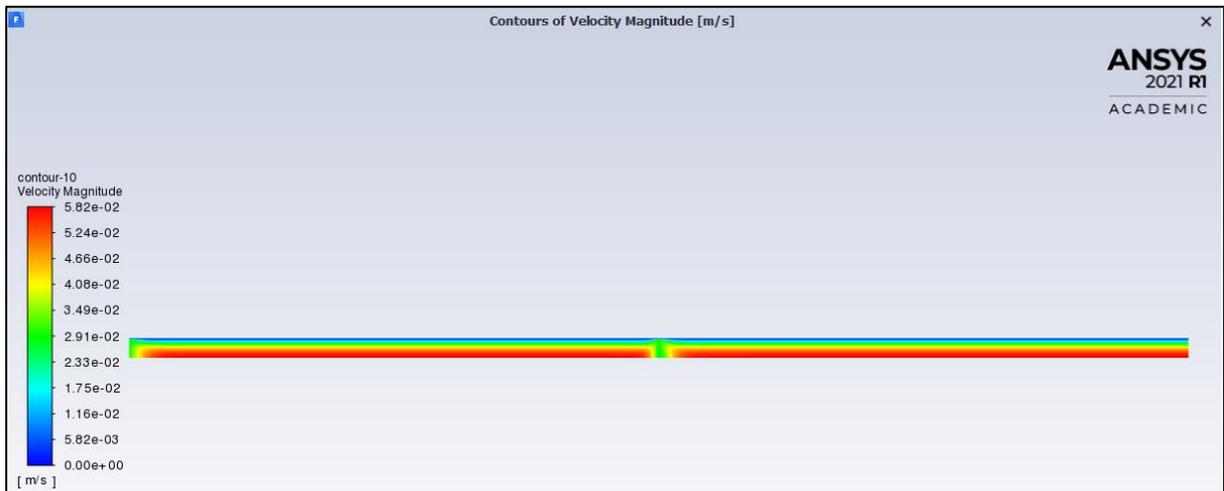


Figura 16 : Contour di velocità del fluido in assenza di reazioni, T = 1173 K

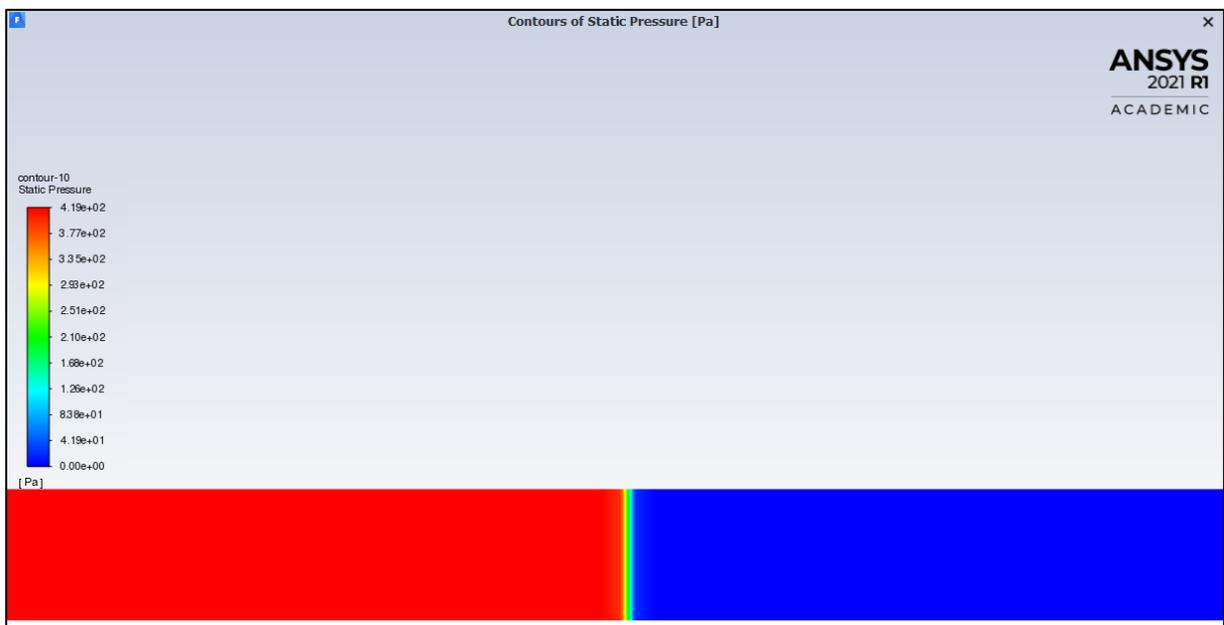


Figura 17 : Contour della pressione relativa in assenza di reazioni, T = 1173 K

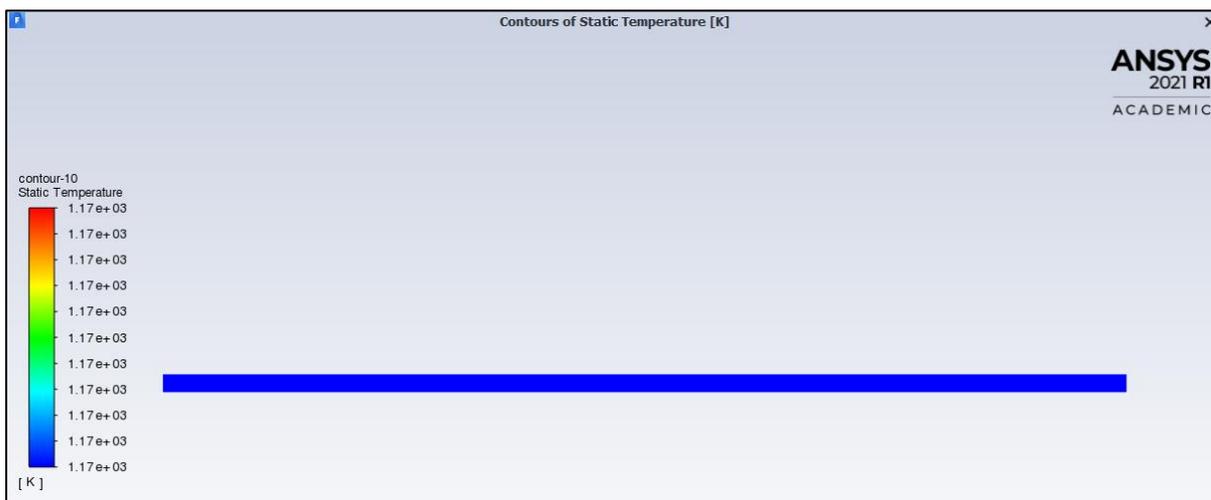


Figura 18 : Contour di temperatura in assenza di reazioni,  $T = 1173 \text{ K}$

Nella Figura 16, Figura 17 e Figura 18 sono rappresentate rispettivamente la velocità, la pressione e la temperatura all'interno del sistema dopo la simulazione del flusso "freddo".

Come ci si aspetta, La velocità risulta essere nulla alla parete del condotto, tende a livellarsi in prossimità del mezzo poroso e il profilo torna come quello iniziale prima di uscire dal sistema.

La pressione in uscita è pari a quella ambiente, come imposto nelle boundary condition dell'outlet, e si può notare una perdita di pressione al centro del condotto, dovuta alla resistenza al flusso del mezzo poroso. Per quanto riguarda la temperatura, essendo il sistema isolato, non vi è alcuna variazione lungo il condotto, rimanendo stabile al valore di  $1173 \text{ K}$ .

## 6.4 Simulazione con reazioni chimiche

Nell'approfondire l'aspetto riguardante le interazioni chimiche tra le specie, sono stati riscontrati diversi problemi, che sono stati gestiti effettuando numerose prove e tentativi con diversi modelli di reazione e con diversi parametri. Analizzando il processo fisico, sembra quasi scontato che il miglior modello per simulare la reazione sia quello delle Wall Surface. Tale modello infatti, permette di simulare le interazioni chimiche tra un solido e un gas, fornendo anche la possibilità di valutare l'influenza delle specie depositate durante l'arco della reazione. Sebbene tutti i parametri di reazione fossero pronti per l'uso, non è risultato semplice far interagire le specie chimiche nel modo corretto.

Inizialmente, utilizzando il modello Wall Surface, sono sorti diversi problemi inerenti alla convergenza del calcolo: le specie chimiche non sembravano interagire tra loro, e nelle simulazioni in cui il calcolo arrivava a convergenza, non si poteva apprezzare alcuna differenza con i risultati ottenuti dal flusso freddo.

Ciò ha fatto mettere in discussione la correttezza del modello di reazione adottato, provando a simulare il processo tramite le Volumetric reactions.

Per quanto riguarda il modello Volumetric, sono state effettuate diverse simulazioni e a primo impatto il calcolo arriva a convergenza quando il valore di  $k_0$  viene alzato di diversi ordini di grandezza, incominciando ad avere un'interazione tra le specie chimiche a partire da  $k_0 = 10^{12}$ .

Tale modifica sul valore del fattore pre esponenziale, non desta particolari problemi perché come citato nel paragrafo (5.4), il valore di  $k_0$  può essere modificato per poter effettuare la taratura del modello.

Seppur il modello portasse a dei risultati, sono sorti due principali problemi che hanno portato alla rinuncia di utilizzare le reazioni Volumetric.

Per prima cosa, il modello Volumetric non prende in considerazione l'area di superficie del catalizzatore, portando a dei risultati che non sono minimamente sensibili alle proprietà del mezzo poroso in termini di grandezze geometriche che influenzano la reazione.

In secondo luogo, il carbonio generato all'interno del reattore, non rimane depositato su di esso, ma viene espulso all'uscita del condotto insieme alle altre specie.

Se l'unico problema fosse quello del carbonio all'outlet, si potrebbe risolvere modificando il bilancio delle frazioni molari in uscita, sottraendo al bilancio totale la frazione molare del carbonio, che nella realtà rimarrebbe intrappolata all'interno del catalizzatore.

I problemi riscontrati in questo modello di reazione, hanno portato alla decisione di abbandonarlo, per cercare di utilizzare un modello che simulasse il processo fisico in modo più realistico.

Si è deciso perciò di tornare sul modello Wall Surface Reactions, cercando di identificare i parametri che non permettevano al calcolo di andare in convergenza.

La prima correzione, è stata fatta all'interno delle opzioni della miscela. Quando si utilizza questo tipo di modello infatti, è possibile definire le specie fluide, le specie appartenenti al sito e le specie solide. Tutte e tre le tipologie accettano solamente materiali fluidi, seppur questi ultimi, vengano inseriti all'interno della finestra dei siti o dei solidi.

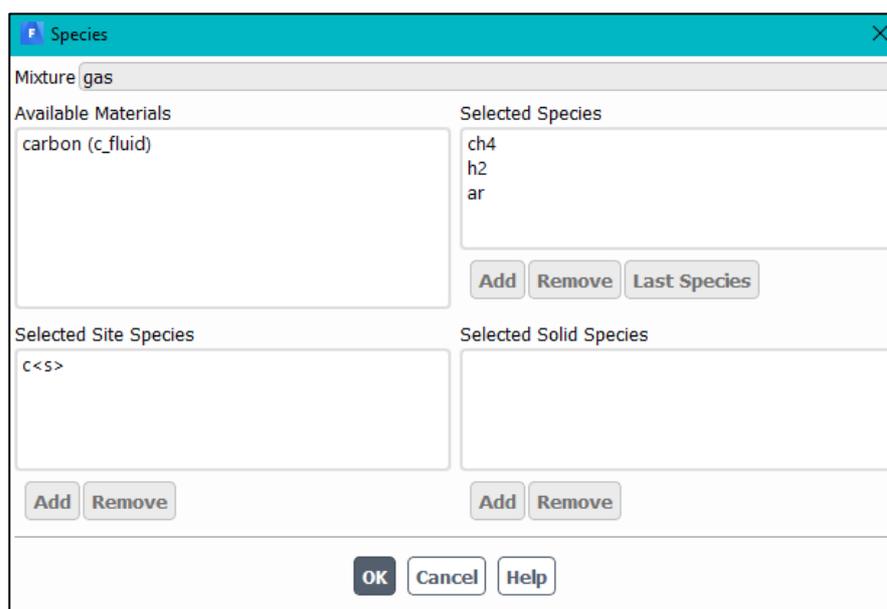


Figura 19 : Impostazioni relative alla miscela, Wall surface reactions

Secondariamente, come nel caso delle Volumetric reactions, è stato modificato il parametro  $k_0$  portandolo ad ordini di grandezza sempre più grandi, fino ad ottenere l'interazione chimica tra le specie.

Aumentando il valore di  $k_0$ , il calcolo arriva a convergenza, dando dei risultati sulle interazioni tra le specie chimiche che seguono il processo fisico reale. Come si può osservare dalla Figura 20 e dalla Figura 21, la frazione molare dell'idrogeno tende ad aumentare dopo che la miscela raggiunge il catalizzatore, mentre il metano presenta il comportamento opposto, la sua frazione molare si riduce man mano che l'idrogeno si genera.

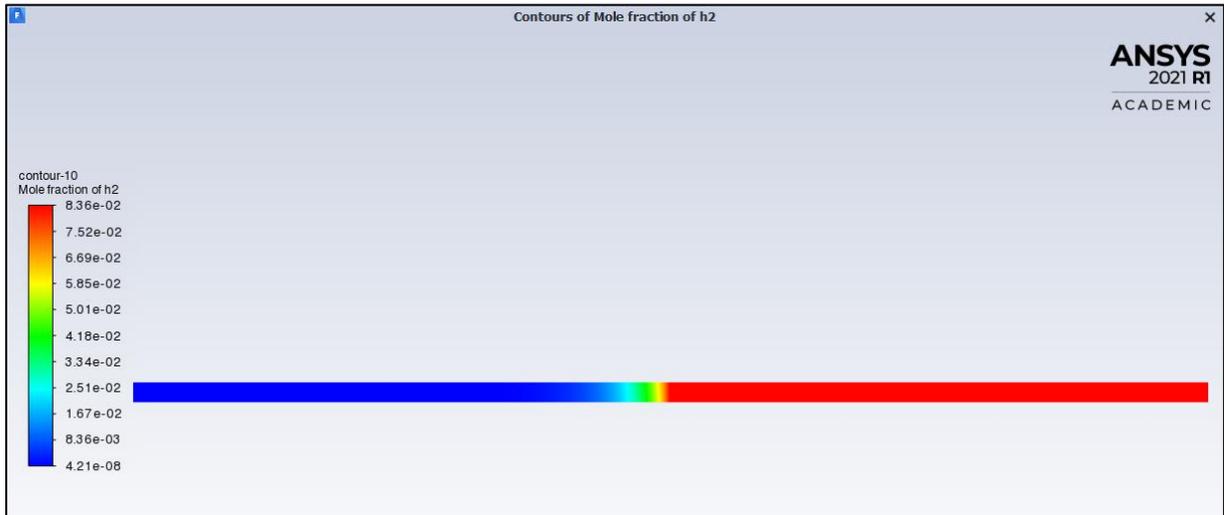


Figura 20 : Contour della frazione molare dell'idrogeno,  $k_0 = 3.5E+13$ ,  $T = 1173K$

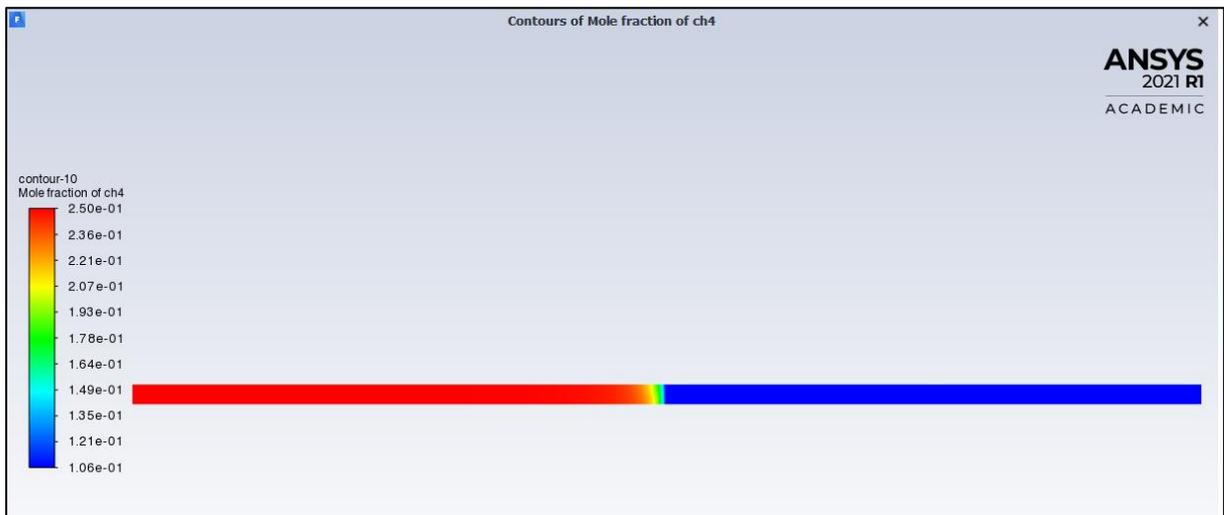


Figura 21 : Contour della frazione molare del metano,  $k_0 = 3.5E+13$ ,  $T = 1173K$

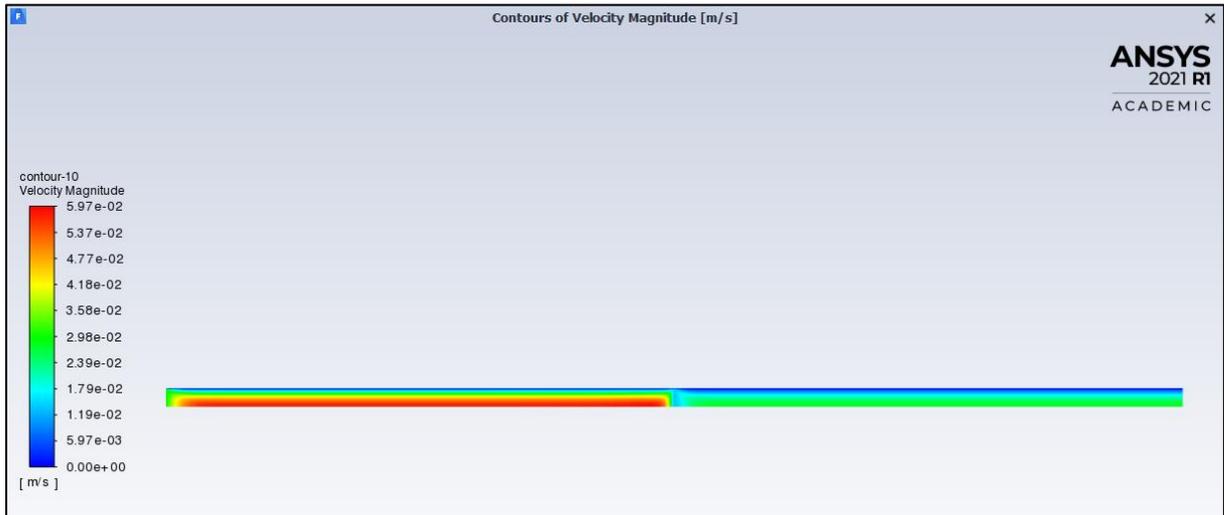


Figura 22 : Contour della velocità del fluido,  $k_0 = 3.5E+13$ ,  $T = 1173K$

Per quanto riguarda il profilo di velocità, si può notare dalla Figura 22 che esiste un'evidente differenza con la velocità del fluido visualizzata nel flusso freddo. Il profilo di velocità non è più speculare rispetto al centro del condotto, ma risulta essere modificato dall'influenza della reazione chimica.

La velocità del fluido tende a diminuire dopo aver oltrepassato il reattore, e tale comportamento si può spiegare osservando contemporaneamente la Figura 23 che rappresenta la temperatura del sistema.

La reazione chimica, provoca un abbassamento della temperatura perché il processo di decomposizione del metano è endotermico. Quando la reazione avviene, il sistema tende ad assorbire energia dall'ambiente, che in questo caso è proprio il fluido che scorre nel condotto.

La diminuzione di velocità in uscita è legata alla diminuzione di temperatura dalla densità del gas.

La riduzione di temperatura comporta un'inevitabile diminuzione della densità del gas provocando un ulteriore abbassamento della velocità del fluido.

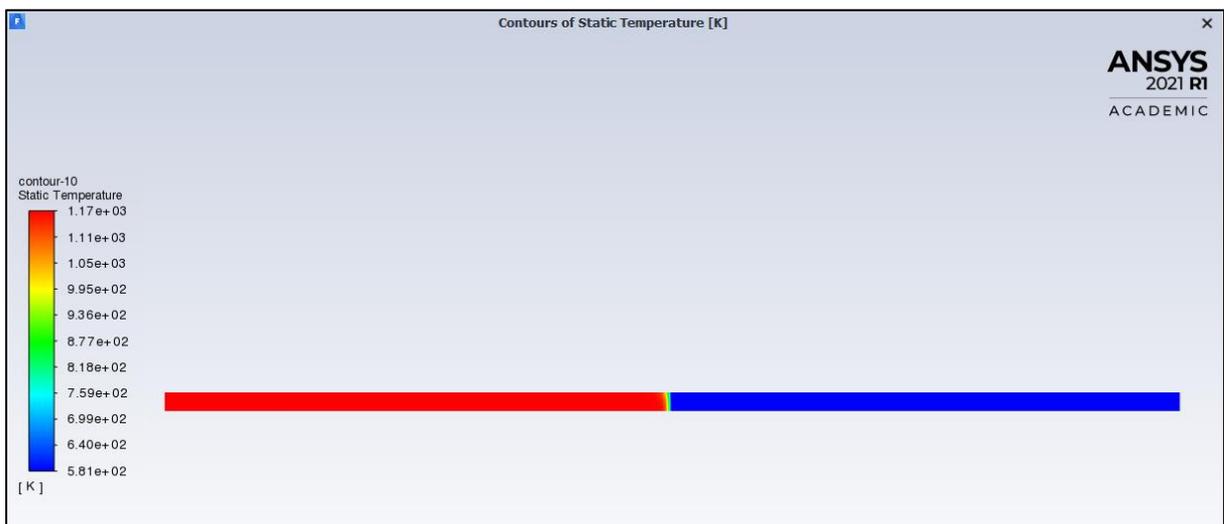


Figura 23 : Contour della temperatura del fluido,  $k_0 = 3.5E+13$ ,  $T = 1173K$

Per effettuare la taratura del modello a 1173K, è necessario raccogliere i dati delle grandezze all'outlet, al variare del parametro  $k_0$ , generando dei grafici che risultino essere più immediati nel confrontare i valori ottenuti dalla simulazione CFD con quelli reali dell'esperimento.

Tale studio, sarà approfondito in sede di discussione del lavoro, in quanto al momento della scrittura del rapporto, è ancora in corso.

# 1 Conclusioni

In conclusione, il lavoro svolto ha permesso di raccogliere un numero elevato di dati ed informazioni, riguardanti il processo di decomposizione catalitica del metano. L'argomento proposto ha richiesto un'importante studio di alcuni aspetti specifici, utili alla comprensione del processo fisico. In particolare, sono stati analizzati gli esperimenti citati nelle fonti [3] e [5], raccogliendo e calcolando tutti i parametri necessari alla riproduzione degli esperimenti tramite una simulazione CFD. Il modello 2D generato risulta essere estremamente semplice e permette di simulare il processo reale con un costo computazionale discreto.

Nella scrittura del rapporto sono stati evidenziati alcuni problemi riscontrati, relativi ai modelli di reazione forniti da Fluent. La risoluzione di tali problematiche si è svolta mediante lo studio delle guide emesse da ANSYS e dalla messa in atto di svariate prove, modificando i parametri e i modelli di reazione. La ricerca del modello adeguato, per simulare il processo, ha allungato i tempi dedicati alla taratura del modello, che è risultata essere la parte centrale del lavoro.

Il risultato finale, offre un modello CFD che svolge correttamente il processo fisico di decomposizione catalitica del metano, anche se ancora nelle ultime fasi di taratura.

Seppur non tutti gli obiettivi prefissati, siano stati portati a termine, il lavoro svolto ha contribuito ad esaminare il processo di decomposizione catalitica del metano, fornendo un insieme di dati e di modelli pronti per effettuare degli ulteriori approfondimenti in seguito. Tramite il modello tarato, sarà possibile infatti svolgere uno studio sulla resa del reattore al variare di alcuni parametri che possono essere sia geometrici, che fisici.

Seppur il processo di produzione dell'idrogeno tramite decomposizione catalitica del metano non sia ancora commercializzato, otterrà sempre maggior importanza nei prossimi anni.

Le problematiche relative al processo sono costantemente in fase di studio, e riguardano principalmente la breve durata di vita dei catalizzatori e la loro resa in termini di conversione delle specie chimiche. Le sfide che riguardano la commercializzazione del processo sono molte, ma sono accelerate dalla ricerca di vettori energetici sempre più puliti.



## Bibliografia

- [1] Y. A. Çengel ,Termodinamica e trasmissione del calore - 4th ed, McGraw Hill, 2016, pp. A38-A39.
- [2] T. Poinsot, D. Veynante,Theoretical and Numerical Combustion - 2<sup>nd</sup> ed, 2005 R.T. Edwards.Inc, pp. 1-26.
- [3] Y. Kameya, K. Hanamura, Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition, Chemical Engineering Journal 173, 2011, pp. 627-635.
- [4] F. Contestabile, L. Cornolti, S. Zavattoni, M.C. Barbato, An advanced wall treatment for a 1D model of packed bed thermal energy storage systems, Journal of Energy Storage 26, 2019.
- [5] H. Nishiia, D. Miyamotoa, Y. Umedab, H. Hamaguchic, M.Suzukic, T. Tanimotoa, T. Harigaia, H. Takikawaa, Y.Sudaa, Catalytic activity of several carbons with different structures for methane decomposition and by-produced carbons, Applied Surface Science 473, 2019, pp. 291-297
- [6] Z. Fan, W. Weng, J., Dong Gu, W. Xiao, Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review, Journal of Energy Chemistry 58, 2021, pp.415-430.
- [7] ANSYS,Inc. ANSYS Fluent Theory Guide, pp. 207-222, 2020.
- [8] ANSYS,Inc. ANSYS Fluent User's Guide, pp. 894-908, pp.1670-1718, 2020.
- [9] Nield, Bejan, Convection in porous media - 3rd ed, 2006, pp. 10-14.
- [10] [https://www.asahicarbon.co.jp/global\\_site/product/technology/sb\\_physics.html](https://www.asahicarbon.co.jp/global_site/product/technology/sb_physics.html)
- [11] <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440440&Mask=1&Type=JANAFG&Table=on>
- [12] <https://www.nuclear-power.com/Carbon-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/>
- [13] [https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\\_black](https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_black)
- [14] [https://www.engineersedge.com/heat\\_transfer/thermal-conductivity-gases.htm](https://www.engineersedge.com/heat_transfer/thermal-conductivity-gases.htm)
- [15] [https://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d\\_1888.html](https://www.engineeringtoolbox.com/gases-absolute-dynamic-viscosity-d_1888.html)
- [16] <https://www.osti.gov/biblio/6297285>
- [17] [https://it.wikipedia.org/wiki/Impacchettamento\\_casuale](https://it.wikipedia.org/wiki/Impacchettamento_casuale)



## **Allegati**

**D1 – Calcolo delle proprietà dell'Argon**

**D2 – File case e data della simulazione CFD in Fluent**

**D3 – Caratteristiche del catalizzatore**

**D4.0 – Pianificazione del progetto**

**D4.1 – Durata dei lavori del progetto**

**D5 – Calcolo del comportamento del flusso**

**D6 – Interpolazione lineare**

**D7 – Calcolo  $K_p$  e  $K_0$**

**D8 – Conversione delle grandezze all'outlet**

**D9 – Quaderno dei compiti**

**D10 – Configurazioni CFD dei casi non tarati**



## Lista dei simboli

### Caratteri latini

$N$	–	numero totale di specie
$Y$	–	frazione massica
$m$	$kg$	massa
$p$	$Pa$	pressione
$R$	$J/mol\ K$	costante dei gas perfetti
$W$	$g/mol$	massa atomica
$V$	$m^3$	volume
$T$	$K$	temperatura
$c$	$kJ/kg$	calore specifico
$h$	$kJ/kg$	entalpia
$C$	$mol/m^3$	concentrazione molare
$r$	$\frac{mmol}{min \cdot g}$	velocità di decomposizione
$F$	$mol/min$	portata molare
$k_p$	–	costante di velocità
$k_0$	–	fattore pre esponenziale
$E_a$	$kJ$	energia di attivazione
$d_p$	$nm$	diametro dei pori
$A_s$	$m^2/g$	area superficiale specifica
$L$	$m$	lunghezza
$D_{in}$	$mm$	diametro interno del condotto
$VHSV$	$L/hg_{CB}$	velocità spaziale oraria volumetrica
$\dot{V}$	$m^3/s$	portata volumetrica
$\dot{m}$	$kg/s$	portata massica
$SV$	$h^{-1}$	space velocity
$A$	$m^2$	area
$n$	–	numero di un certo elemento
$Re$	–	numero di Reynolds
$v$	$m/s$	velocità oraria
$k_{f,r}$	–	costante di velocità
$D$	$m$	diametro
$X$	–	frazione molare
$Re_K$	–	numero di Reynolds per mezzi porosi
$K$	$m^2$	permeabilità del mezzo poroso
$A_r$	–	fattore di Arrhenius
$E_r$	$J$	energia di attivazione della reazione
$C_{visc}$	$m^{-2}$	fattore di resistenza viscoso nei mezzi porosi
$C_{inerz}$	$m^{-1}$	fattore di resistenza inerziale nei mezzi porosi
$SVR$	$m^{-1}$	surface to volume ratio
$\dot{m}ol$	$mol/min$	portata molare

### Caratteri greci

$\rho$	$kg/m^3$	densità
$u$	$m/s$	campo di velocità
$\Delta$	–	differenziale
$\beta_{CH_4}$	–	tasso di conversione del metano
$\alpha$	–	ordine della reazione
$\chi$	–	variabile di integrazione
$\varphi$	–	porosità
$\mu$	$Pa \cdot s$	viscosità dinamica
$\nu$	$m^2/s$	viscosità cinematica
$\beta$	–	fattore di forma del mezzo poroso
$\beta_r$	–	esponente di temperatura

## Apici / Pedici

<i>k</i>	riferimento alla specie k
<i>tot</i>	grandezza totale
<i>i</i>	elemento i-esimo
<i>f</i>	riferimento ad una grandezza di formazione
0	riferimento a zero
<i>CH4</i>	riferimento ad una grandezza del metano
<i>H2</i>	riferimento ad una grandezza dell'idrogeno
<i>CB</i>	riferimento al carbon black
<i>cat</i>	riferimento al catalizzatore
<i>solido</i>	riferimento allo stato solido
<i>p</i>	riferimento ai pori di carbonio
<i>gas</i>	riferimento alla miscela di gas
<i>Ar</i>	riferimento all'argon
<i>convertito</i>	riferimento ad una grandezza convertita in unità di misura
<i>superficial</i>	riferimento al modello di velocità "superficial" nei mezzi porosi
<i>physical</i>	riferimento al modello di velocità "physical" nei mezzi porosi
<i>in</i>	riferimento ad una grandezza entrante nel sistema
<i>out</i>	riferimento ad una grandezza uscente dal sistema

## Abbreviazioni

<i>CDM</i>	decomposizione catalitica del metano
<i>SRM</i>	steam reforming
<i>DRM</i>	dry reforming
<i>AC</i>	carbone attivo
<i>CB</i>	carbon black
<i>CNTs</i>	nanotubi di carbonio
<i>MC</i>	carbonio mesoporoso
<i>CFD</i>	fluidodinamica computazionale
<i>STD</i>	condizioni standard



## Indice delle figure

Figura 1 : Utilizzo dell'idrogeno nell'industria e crescita di domanda di idrogeno dal 1975 al 2018 [6]	11
Figura 2 : Relazioni fondamentali tra frazioni massiche e molari nelle miscele.....	17
Figura 3 : Forme di energie ed entalpia nei flussi reattivi. ....	17
Figura 4 : Apparato sperimentale CDM, esperimento 2011 [3].....	19
Figura 5 : Variazione nel tempo della velocità di decomposizione del metano a 1073 K [3].....	20
Figura 6 : Variazione nel tempo del rapporto di conversione del metano a 1173 K [5] .....	24
Figura 7 : Variazione della superficie specifica delle strutture nel tempo, reazione di decomposizione catalitica del metano a 1173 K [5] .....	24
Figura 8 : Interpolazione lineare della viscosità dinamica del metano .....	33
Figura 9 : Viscosità dinamica dell'argon in funzione della temperatura .....	34
Figura 10 : Mesh 2D del condotto, config.SB285_D7, con lunghezza del reattore arbitraria .....	39
Figura 11 : Aspect Ratio della mesh generata. ....	40
Figura 12 :Skewness della mesh generata. ....	40
Figura 13 : Display degli edges a cui sono state applicate le boundary conditions nel modello CFD ..	46
Figura 14 : Variazione nel tempo del rapporto di decomposizione del metano, SB285, a varie temperature, [3]. ....	48
Figura 15 : Variazione nel tempo del rapporto di decomposizione del metano, SB905, a varie temperature, [3]. ....	49
Figura 16 : Contour di velocità del fluido in assenza di reazioni, T = 1173 K .....	52
Figura 17 : Contour della pressione relativa in assenza di reazioni, T = 1173 K.....	52
Figura 18 : Contour di temperatura in assenza di reazioni, T = 1173 K .....	53
Figura 19 : Impostazioni relative alla miscela, Wall surface reactions .....	54
Figura 20 : Contour della frazione molare dell'idrogeno, $k_0 = 3.5E+13$ , T = 1173K.....	55
Figura 21 : Contour della frazione molare del metano, $k_0 = 3.5E+13$ , T = 1173K .....	55
Figura 22 : Contour della velocità del fluido, $k_0 = 3.5E+13$ , T = 1173K .....	56
Figura 23 : Contour della temperatura del fluido, $k_0 = 3.5E+13$ , T = 1173K .....	56



## Indice delle tabelle

Tabella 1 : Parametri estratti dall'esperimento del 2011, citato nel documento [3] .....	22
Tabella 2 : Caratteristiche delle strutture carboniose testate [5] .....	23
Tabella 3 : Parametri estratti dall'esperimento del 2019, citato nel documento [5] .....	25
Tabella 4 : Parametri del catalizzatore per ogni configurazione analizzata .....	29
Tabella 5 : Parametri del catalizzatore per ogni configurazione analizzata con densità imposta .....	30
Tabella 6 : Calcolo delle densità parziali e totali del gas all'inlet (cond. STD) .....	32
Tabella 7 : Valori di interpolazione per la viscosità dinamica del metano, estratti da [1] .....	32
Tabella 8 : Valori di viscosità dinamica dell'argon, estratti da [15] .....	34
Tabella 9 : Viscosità dinamiche calcolate e numero di Reynolds .....	35
Tabella 10 : Valori di interpolazione per la viscosità cinematica del metano, estratti da [1] .....	36
Tabella 11 : Parametri utili a stabilire la natura del flusso nel mezzo poroso .....	37
Tabella 12 : Parametri di reazione a $T = 1073\text{K}$ , $P = 101325\text{ Pa}$ .....	43
Tabella 13 : Valori dei coefficienti di resistenza del mezzo poroso, calcolati per ogni configurazione .	45
Tabella 14 : Valori di SVR delle diverse configurazioni .....	45
Tabella 15 : Valori di $r_{\text{CH}_4}$ estratti dal grafico in Figura 14 .....	49
Tabella 16 : Valori di $r_{\text{CH}_4}$ estratti dal grafico in Figura 15 .....	49
Tabella 17 : Valori delle frazioni molari delle specie all'outlet, $T = 1173\text{ K}$ .....	51



## Piani di lavoro

Il piano di lavoro iniziale e quello finale, sono forniti negli allegati D4.0 e D4.1 in formato .xlsx a causa dell'impossibilità di trasferirli sulla pagina corrente.

