

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e
dei Processi Sostenibili



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Analisi CFD di flusso e dispersione in reattori a letto impaccato: ottimizzazione e scale-up

Relatore

Prof. Daniele MARCHISIO

Co-relatori

Prof. Gianluca BOCCARDO

Dott. Diego FIDA

Candidato

Alice DE MATTEIS

Dicembre 2024

Sommario

In questo elaborato l'attenzione è focalizzata su di un reattore a letto impaccato adibito sulla produzione di idrogeno mediante il processo di Aqueous Phase Reforming (APR) del glicerolo. La tecnologia mira a produrre molecole ad alto valore aggiunto a partire dai flussi di scarto generati, come sottoprodotti, dalle bioraffinerie dedicate alla produzione di biodiesel. L'impaccamento catalitico è generalmente trattato come un sistema multi-scala; per questo motivo, è stato analizzato inizialmente alla microscala per poi procedere al successivo up-scaling finalizzato a valutarne le prestazioni in ambito industriale. L'apparato sperimentale, considerato in questa fase iniziale non reattivo, viene studiato tramite simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD) basate su di una riproduzione accurata della geometria, in grado di catturare le caratteristiche che contraddistinguono l'impaccamento reale, evitandone eccessive semplificazioni. Questo è il punto di partenza per valutare le proprietà fluidodinamiche del letto impaccato, sia all'interno del dispositivo di laboratorio che in un volume elementare rappresentativo. Attraverso il confronto tra parametri geometrici e fluidodinamici è stata evidenziata una significativa differenza tra la riproduzione fedele appena descritta ed un impaccamento di sfere, comune approssimazione della complessità geometrica di questi reattori. Porosità, tortuosità e permeabilità hanno assunto valori notevolmente differenti nei due casi, confermando così la necessità di una ricostruzione accurata della geometria oggetto di studio. Per caratterizzare il sistema alla macroscala e portarne a termine lo scale-up, viene valutata la dispersione e la velocità effettiva all'interno del mezzo. A tal proposito è stato sviluppato un solver dedicato alla risoluzione delle equazioni caratteristiche alla base della Mean Age Theory. Attraverso questa metodologia è possibile descrivere e riprodurre fedelmente la tecnologia testata in laboratorio, individuando potenziali ottimizzazioni per definirne il design ideale finalizzato ad un trasferimento tecnologico efficace.

Indice

Elenco delle tabelle	v
Elenco delle figure	vi
Lista dei Simboli	viii
1 Introduzione	1
2 Elementi Teorici	7
2.1 Up-scaling	7
2.1.1 Equazioni alla microscala	8
2.1.2 Equazioni alla macroscale	9
2.1.3 Up-scaling basato su assunzioni	11
2.1.4 Up-scaling teorico	14
2.2 Applicazione al caso studio	15
2.2.1 Simulazioni transitorie	16
2.2.2 Mean Age Theory	17
2.3 Validazione del modello alla macroscale	22
2.4 Ricostruzione geometrica	22
2.4.1 Approccio sperimentale	23
2.4.2 Modelli di ricostruzione tridimensionale	25
2.5 Ricostruzione RBD di frammenti da immagini 2D	25
2.5.1 ImageJ	26
2.5.2 Blender	27
2.5.3 Cell Fracture	28
2.5.4 Rigid Body Dinamics (RBD)	30
3 Metodi Computazionali	35
3.1 Metodo dei Volumi Finiti	35
3.1.1 Discretizzazione spaziale	38
3.2 Impostazione FoamCases	41

3.2.1	Pre-processing	42
3.2.2	Solver	43
3.2.3	Post-processing	44
4	Set-up numerico	47
4.1	Ricostruzione geometrica	47
4.1.1	Set-up del software ImageJ	48
4.1.2	Set-up del software Blender	51
4.1.3	Struttura del codice	55
4.2	Risultati Preliminari	57
4.2.1	Grid Independence	57
4.2.2	Volume elementare rappresentativo	59
4.3	Set-up simulazioni OpenFoam	60
4.3.1	Risoluzione del campo di moto	62
4.3.2	Risoluzione dell'equazione di trasporto	64
5	Analisi dei risultati	67
5.1	Ricostruzione geometrica	67
5.2	Confronto tra geometrie alla microscala	71
5.3	Confronto tra geometrie alla macroscala	74
5.3.1	Modello macroscopico	78
5.3.2	Strategie di ottimizzazione proposte	80
5.4	Design dell'impaccamento	81
6	Conclusioni	88
A	Codici Python	90
A.1	Riproduzione geometrica	90
A.1.1	Codice generativo	90
A.1.2	Codice lanciatore	91
A.1.3	Codice di avvio Post-Process	92
A.1.4	Post-Process	93
	Bibliografia	97

Elenco delle tabelle

4.1	Input fissi nelle simulazioni Blender	52
4.2	Dimensioni letti impaccati oggetto di analisi	60
5.1	Errori attribuiti ai parametri ottimizzati	69
5.2	Parametri ottimizzati	69
5.3	Prove ripetute sul risultato ottimale	71
5.4	Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume a	72
5.5	Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume b	72
5.6	Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume c	72
5.7	Valori dei parametri ϵ , k e τ nell'intero reattore	73
5.8	Velocità effettiva normalizzata nel volume a	75
5.9	Velocità effettiva normalizzata nel volume b	75
5.10	Velocità effettiva normalizzata nel volume c	75
5.11	Velocità effettiva normalizzata per la velocità nella direzione principale del flusso: confronto tra reattori ad impaccamento differente	77
5.12	Permeabilità in impaccamenti di sfere con diversi diametri medi	86
5.13	Permeabilità in impaccamenti di cilindri di diametro 1 <i>mm</i>	86
5.14	Permeabilità in impaccamenti di anelli Rsching di diametro 1 <i>mm</i>	86

Elenco delle figure

1.1	Schematizzazione processo APR [5]	4
2.1	Materiale periodico: confronto tra microscala e macroscala	14
2.2	Campo di moto all'interno di una lastra	18
2.3	Età media del fluido all'interno di una lastra	19
2.4	Source limit: a) 10, b) 100, c) 400	28
2.5	Frattura con noise: a) livello 0, b) livello 1	28
2.6	Diagramma di Voronoi bidimensionale	29
2.7	a) Timestep 1 b) Timestep 2 c) Timestep 3	30
3.1	Schematizzazione della suddivisione del dominio computazionale con il metodo dei volumi finiti	36
3.2	Discretizzazione Upwind	38
3.3	Discretizzazione Linear Upwind	40
4.1	Campioni di carbone attivo	48
4.2	Immagini dei campioni sperimentali a seguito della segmentazione .	49
4.3	Immagini binarie dei campioni sperimentali	49
4.4	Distribuzioni dei dati sperimentali	50
4.5	Costo computazionale del processo di frammentazione	51
4.6	Valutazione del volume in Blender	54
4.7	Analisi della grid independence	58
4.8	Griglia computazionale	59
4.9	Volume elementare rappresentativo	60
4.10	Impaccamenti di sfere	61
4.11	Impaccamenti di frammenti	61
4.12	Geometrie reattori: a) impaccamento di frammenti, b) Impaccamen- to di sfere	62
5.1	Distribuzione dell'errore totale in impaccamenti differenti: frammenti di icosfere a), frammenti di cilindri b), frammenti di cubi c)	68
5.2	Geometrie corrispondenti alle simulazioni migliori	69

5.3	Istogrammi caso ottimale: a) confronto morfologico, b) confronto dimensionale	70
5.4	Campo di moto: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)	73
5.5	Dispersione normalizzata: caso a), caso b), caso c)	76
5.6	Dispersione normalizzata: confronto reattori ad impaccamento differente	77
5.7	Mean Age: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)	79
5.8	Sezione del reattore con zona stagnante: campo di moto a), età media del fluido b)	79
5.9	Breakthrough curve: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)	80
5.10	Esempi di impaccamenti di: sfere a), cilindri b), anelli Raschig c)	82
5.11	Dispersione in impaccamenti di pellets sferici	83
5.12	Dispersione in impaccamenti di pellets cilindrici	84
5.13	Dispersione in impaccamenti di anelli Raschig	85

Lista dei Simboli

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
ϵ	Porosità	-
μ	Viscosità dinamica	kg/ms
ν	Viscosità cinematica	m^2/s
ϕ	Generica grandezza soggetta ai fenomeni di trasporto nella trattazione FVM	-
π	Pi greco	-
ρ	Densità	kg/m^3
k	Permeabilità	m^2
Re	Numero di Reynolds	-
x	Coordinata lungo l'asse delle ascisse	-
y	Coordinata lungo l'asse delle ordinate	-
z	Coordinata lungo l'asse delle altezze	-
g	Accelerazione gravitazionale	m/s^2
γ	Coefficiente d'attrito	-
D_m	Diffusività molecolare	m^2/s
D_{disp}	Componente dovuta al flusso della dispersione idrodinamica	m^2/s
\mathbb{D}	Dispersione idrodinamica	m^2/s
D_{micro}	Dimensioni alla microscala	-
D_{macro}	Dimensioni alla macroscala	-
Δp	Perdite di carico	Pa
p	Pressione	Pa
d	Diametro caratteristico dei pellets	m
Pe	Numero di Peclét	-
α	Fattore di rilassamento	-
d_{eq}	Diametro equivalente	m
n	Numero totale di osservazioni	-
j	Classi dell'istogramma	-
a	Età media del fluido	s
C_1	Costante di integrazione	s

M_1	Primo momento della curva di Breakthrough	s
M_2	Secondo momento della curva di Breakthrough	s^2
Pe_c	Numero di Peclét di cella	—
Γ	Coefficiente di diffusione molecolare generico	m^2/s
L	Lunghezza caratteristica alla macroscale	m
n	Costante arbitraria	—
V_v	Volume di vuoto	m^3
V_t	Volume totale	m^3
t	Variabile temporale generica	s
\mathbf{v}	Vettore velocità alla microscala	m/s
\mathbf{V}	Vettore velocità alla macroscale	m/s
K	Costante di permeabilità	-
l	Dimensione caratteristica alla microscala	m
u_x	Velocità nella direzione x	m/s
u_y	Velocità nella direzione y	m/s
u'	Componente fluttuante della velocità	m/s
c'	Componente fluttuante della concentrazione	kg/m^3
\bar{u}	Velocità media	m/s
\bar{c}	Concentrazione media	kg/m^3
u'_f	Componente fluttuante della velocità, approccio micro-continuo	m/s
c'_f	Componente fluttuante della concentrazione, approccio micro-continuo	kg/m^3
\mathbf{u}_f	Velocità, approccio micro-continuo	m/s
\bar{c}_f	Concentrazione media, approccio micro-continuo	kg/m^3
\mathbf{D}^*	Dispersione idrodinamica, approccio micro-continuo	m^2/s
L_{reale}	Lunghezza effettiva della traiettoria percorsa dal fluido	m
$L_{teorica}$	Lunghezza teorica della traiettoria percorsa dal fluido	m
u_n	Velocità normale	m/s
u_t	Velocità tangenziale	m/s
f_n	Forza normale	N
f_t	Forza tangenziale	N
e_n	Coefficiente di restituzione normale	-
e_t	Coefficiente di restituzione tangenziale	-
m	Massa	kg
U	Velocità del fluido alla macroscale	m/s

v	Velocità del fluido nella direzione principale del flusso	m/s
U_{mag}	Velocità assoluta del fluido	m/s
t_f	Età media all'uscita dal dominio	s
c	Concentrazione alla microscala	kg/m^3
C	Concentrazione alla macroscala	kg/m^3
d_f	Lunghezza caratteristica del flusso	m
A	Superficie che delimita il volume di controllo	m^2
n_i	Versore normale alla superficie i -esima	-
Δx	Dimensione della cella	m
X	Dimensione caratteristica alla macroscala	m
Ω	Dominio alla microscala	m
x_n	Coordinata generica	m
I	Integrale del termine di accumulo, mean age theory	s
w	Rapporto tra dimensioni caratteristiche	-
a_j	Primo momento al punto di arrivo del dominio	s
b_j	Secondo momento al punto di arrivo del dominio	s^2
A_j	Punti discreti, inlet	-
B_j	Punti discreti, outlet	-
p_{ijk}	Probabilità	-
Q_{oi}	Quantità di interesse	-
\dot{U}	Variazione della velocità	m/s^2
$\dot{\omega}$	Variazione della velocità angolare	rad/s^2
\vec{F}	Forza dovuta all'urto	N
\vec{F}_{ext}	Forze esterne	N
M	Momento dovuto all'urto	$N \cdot m$
M_{ext}	Momenti esterni	$N \cdot m$
G	Matrice relativa alle informazioni delle particelle adiacenti a quella di interesse	-
\mathbf{v}_1	Versore direzione x	-
\mathbf{v}_2	Versore direzione y	-
\mathbf{v}_3	Versore direzione z	-

Capitolo 1

Introduzione

L'applicazione dei mezzi porosi sia in ambito industriale che nella vita quotidiana, ad oggi, risulta sempre più frequente ed indispensabile. Si tratta di strutture molto versatili e personalizzabili, tendenzialmente caratterizzate da un'elevata area superficiale frutto dell'alternarsi, all'interno di una matrice solida, di pori ed interstizi a formare cavità chiuse o più spesso interconnesse tra loro. Generalizzando, è possibile distinguerli in due categorie: mezzi porosi naturali e mezzi porosi sintetici. Esempi rilevanti relativi alla prima classe sono i giacimenti petroliferi, in quanto gli idrocarburi sono spesso intrappolati all'interno delle cavità rocciose studiate in modo da massimizzarne l'estrazione, i tessuti quali ossa, legno e sughero, le rocce e il suolo. Quest'ultimo, in base al suo grado di porosità e permeabilità è in grado di influenzare significativamente le pratiche agricole in quanto determina fenomeni ambientali quali il drenaggio dell'acqua o il grado di ritenzione del terreno, il trasporto dei nutrienti alla vegetazione, la crescita e lo sviluppo delle radici. I mezzi porosi sintetici invece, sono strutture progettate dall'uomo in modo da ottenerne caratteristiche precise in termini di porosità e permeabilità, che soddisfino il più possibile le esigenze umane e di mercato. I tessuti, le strutture polimeriche o ceramiche, le schiume sono solo alcuni esempi che si sono rivelati soluzioni particolarmente promettenti in ambito medico, tecnologico ed ingegneristico.

Si può intuire la molteplicità dei settori in cui queste strutture sono applicabili, a partire da quello ambientale. [1] Oltre all'ambito geologico già citato in precedenza, la purificazione dei fluidi contaminati, spesso coinvolge l'utilizzo di carboni attivi, materiali porosi in grado di adsorbire inquinanti e sostanze nocive presenti nel flusso, contribuendo a preservare l'ambiente e la salute umana. Nello specifico ci si riferisce al trattamento delle acque di scarto o dei fumi di scarico sia a livello industriale che quotidiano, ne sono un chiaro esempio le marmitte catalitiche delle automobili. In ambito biomedico, come dimostra il progetto HYMADE dell'Unione Europea, colloidali mesoporosi ingegnerizzati, permettono il rilascio graduale di medicinali consentendone una somministrazione costante nel tempo al paziente. [2]

Per la ricostruzione ossea vengono proposti gli scaffold, materiali biocompatibili la cui struttura consente in un primo momento l'adesione cellulare e successivamente lo sviluppo del tessuto osseo e la diffusione dei vasi sanguigni, capaci nel tempo di sostituire la struttura porosa artificiale. Il tutto avviene grazie all'elevata ed uniforme porosità del materiale che consente l'approvvigionamento dei nutrienti alle cellule e contemporaneamente il rilascio di sostanze di scarto. Nel campo energetico la presenza di cavità vuote all'interno del materiale viene sfruttata per favorire il recupero e l'accumulo di energia termica, date le ottime prestazioni in termini di fenomeni di trasporto di calore. Totalmente analogo è l'uso di elettrodi porosi all'interno di batterie o celle a combustibile i quali grazie alle loro caratteristiche, influenzano positivamente il passaggio di ioni ed elettroni ottimizzando le prestazioni del sistema. Infine, i mezzi porosi sono sicuramente centrali nell'ingegneria chimica, un utilizzo frequente coinvolge i fenomeni di filtrazione e le membrane oltre che i reattori catalitici a letto impaccato.

Data la vastità dei possibili utilizzi di tali materiali, risulta decisamente stimolante lo studio di modelli che ne possano descrivere il comportamento da ogni punto di vista. Questa tesi si focalizza sull'ambito dell'ingegneria chimica e nello specifico sullo studio di mezzi porosi adibiti alla realizzazione di reattori a letto impaccato. Tipicamente utilizzati per condurre reazioni di idrogenazione, deidrogenazione o addizione, si sono rivelati sistemi multifase adatti anche al trattamento di sostanze tossiche e particolarmente nocive come gli ossidi di azoto nei fumi di scarico. Definiti anche reattori a letto fisso, si tratta di colonne riempite con pellets di forma, materiale e dimensione variabile in base alle esigenze, accuratamente impaccati tra specifici supporti. La caratteristica peculiare di questi dispositivi è infatti la possibilità di massimizzare l'area superficiale del solido disponibile ad interagire con la corrente fluida in ingresso. [3] L'apparecchiatura viene attraversata dal fluido reagente che si converte nei prodotti desiderati grazie all'interazione con gli elementi solidi costituenti il letto impaccato. Quest'ultimi spesso sono catalitici ovvero su di essi vengono depositati cluster di principio attivo in grado di promuovere la reazione diminuendone l'energia di attivazione. Tra i principali vantaggi di questa soluzione reattoristica si riscontrano i bassi costi operativi, un'elevata conversione per unità di massa del catalizzatore e la possibilità di operare in continuo dal punto di vista del fluido. Occorre infatti evidenziare che, se è previsto l'utilizzo di pellets catalitici, questi andranno periodicamente sostituiti in caso di disattivazione generando quindi una discontinuità nel processo. Tra gli aspetti negativi si evidenzia inoltre, la difficoltà nel controllare la temperatura nell'apparecchiatura con conseguente rischio di generazione di gradienti termici e hot-spots indesiderati. Per questo motivo risulta usuale la seguente distinzione:

- **Reattori a letto impaccato adiabatici:** comuni nel caso di limitati calori di reazione, il catalizzatore in questo caso si deve distinguere per omogeneità

e uniformità ed il reattore verrà corredato di un rivestimento isolante comunemente noto come camicia, al fine di impedire il trasporto di calore dall'interno del serbatoio all'esterno e viceversa.

- **Reattori a letto impaccato non adiabatici:** in questo caso il calore di reazione coinvolto non è trascurabile, motivo per cui si utilizzano scambiatori di calore integrati al letto in grado di asportare parte del calore se il sistema è esotermico o di fornirlo se si tratta di reazioni endotermiche. Questo è possibile grazie all'implementazione di acqua, vapore, olio termico o più generalmente di fluidi termovettori.

Frequenti anomalie nel funzionamento riguardano la formazione di cammini preferenziali che diminuiscono l'efficienza di conversione e la selettività del processo reattivo, o l'aumento delle perdite di carico nel sistema dovuto alla presenza dell'impaccamento il quale, in alcuni casi, può ostacolare i fenomeni di diffusione del fluido tra le particelle solide, creando volumi inerti o stagnanti. Per questi motivi, risulta necessaria una progettazione attenta e scrupolosa dell'apparato spesso condotta tramite procedure sperimentali affiancate a simulazioni CFD (computational fluid dynamics) al fine di prevedere le dinamiche del processo al variare delle condizioni operative. La modellazione infatti, è un ottimo strumento per indagare nel dettaglio il comportamento dei fluidi all'interno di materiali porosi anche a livello microscopico sul quale risulta arduo eseguire una caratterizzazione di tipo sperimentale. Nel caso in oggetto, il punto di partenza consiste in prove sperimentali effettuate in un piccolo reattore a letto impaccato per lo studio del processo di Aqueous Phase Reforming (APR). Si tratta di una tecnologia non ancora consolidata a livello industriale, risulta quindi interessante indagarne il sistema catalitico multifase microscopico per la sua ottimizzazione e successivo scale-up. La reazione prevede l'utilizzo di catalizzatori metallici per convertire composti organici ossigenati, sottoprodotti o prodotti di scarto industriale, in molecole ad alto valore aggiunto. Il prodotto principale del processo è l'idrogeno che, negli ultimi vent'anni, è stato spesso oggetto di discussioni nei settori energetici ed ambientali. Consapevoli delle conseguenze dovute al consumo crescente di combustibili fossili sul nostro pianeta, sempre più esperti propongono l'idrogeno come valida alternativa dato che il suo utilizzo comporta solamente emissioni di acqua, evitando quindi un ulteriore aumento della concentrazione di gas serra nell'atmosfera terrestre. La molecola presenta un potere calorifico lordo a 298 K pari a 141,8 MJ/kg e un potere calorifico netto pari a 120 MJ/kg. Questi valori si possono ritenere notevoli se confrontati ai combustibili convenzionali come il diesel e la benzina che, a pari condizioni operative, si collocano nell'intervallo 44-47 MJ/kg.[4] Pur essendo tra gli elementi più abbondanti sul nostro pianeta, la sua produzione a livello industriale è indispensabile in quanto la domanda risulta in continuo aumento: da 70-80 milioni di tonnellate nel 2021, l'incremento raggiungerà le 120 milioni di tonnellate entro la

fine del 2024.[4] Tradizionalmente viene prodotto attraverso lo steam reforming del metano, una tecnologia ormai consolidata che, date le stringenti condizioni operative (temperature $>673\text{ }^{\circ}\text{C}$), comporta elevati costi oltre che significative emissioni di CO_2 . La transizione energetica porta a concentrarsi su soluzioni alternative basate sull'utilizzo di risorse rinnovabili che migliorino la sostenibilità ambientale e l'efficienza energetica dello stato dell'arte attuale. Da questo punto di vista l'APR sembra essere una tecnologia molto promettente. Il processo viene schematizzato nella figura 1.1 e di seguito ne vengono descritte le caratteristiche peculiari.

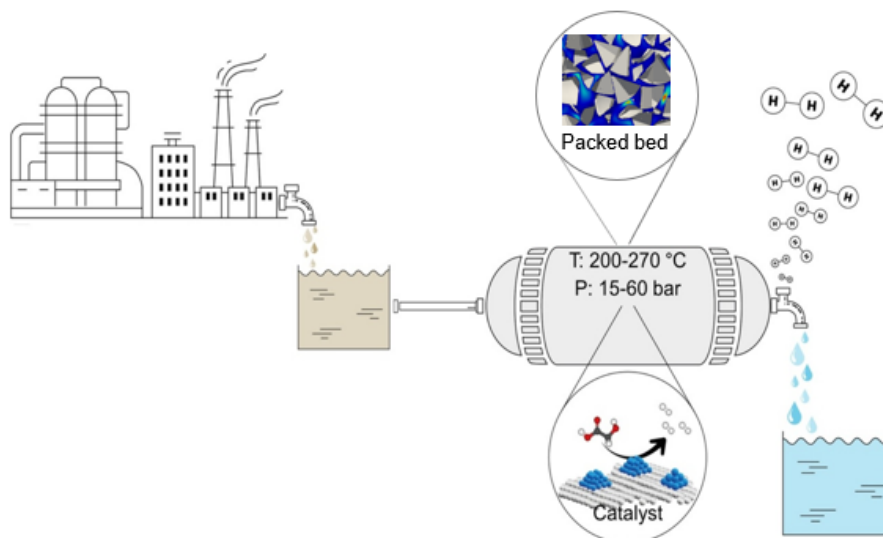


Figura 1.1: Schematizzazione processo APR [5]

- **Moderate condizioni operative:** non necessita elevate temperature in quanto la reazione viene condotta in fase acquosa, tipicamente si opera a $200\text{-}270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Evitare la vaporizzazione dei reagenti permette di limitare i consumi energetici necessari all'impianto, ridurre i costi operativi ed incrementarne l'efficienza anche dal punto di vista ecologico. Temperature inferiori consentono, inoltre, di limitare il cracking termico tipico dei processi tradizionali aumentando la resa e la selettività verso l'idrogeno. In termini di pressione, il processo viene condotto solitamente a $15\text{-}60\text{ bar}$, il che facilita decisamente la fase finale di trattamento dei prodotti ottenuti in quanto la miscela gassosa potrà essere separata tramite PSA (Pressure Swing Adsorption) recuperando l'idrogeno e l'anidride carbonica in flussi separati.[5]
- **Feedstock biologico:** L'APR risulta una valida alternativa sostenibile per il recupero e la valorizzazione di rifiuti biologici in linea con il dodicesimo obiettivo dell'Agenda 2030 per uno sviluppo globale più sostenibile. La

reazione utilizza glicerolo ($C_3H_8O_3$) disciolto in acqua ad una concentrazione pari circa al 5%. Questa soluzione acquosa è facilmente reperibile in quanto sottoprodotto delle bioraffinerie adibite alla produzione di biodiesel a partire da biomassa lignocellulosica. Alimentazione decisamente meno impattante se paragonata ai tradizionali combustibili fossili. Ogni 10 *kg* di biodiesel si producono fino a 3 *kg* di glicerolo.[6]

- **WGS ed emissioni di CO_2 :** A differenza dello steam reforming, in questo processo non risultano necessarie apparecchiature aggiuntive all'interno delle quali condurre la reazione di water gas shift (WGS) attua a convertire il monossido di carbonio, sottoprodotto della reazione, in CO_2 e acqua. Siccome l'APR è termodinamicamente favorito alle condizioni operative riportate in precedenza, la conversione del CO avviene in situ aumentando la selettività nei confronti del prodotto desiderato in modo da renderlo sufficientemente puro per, ad esempio, l'utilizzo all'interno di celle a combustibile PEM (Proton Exchange Membrane).[7]

L'interesse verso questa tecnologia sembra quindi inevitabile se pur ne risulta complicato lo studio. Si riscontrano difficoltà nell'individuare con precisione il meccanismo cinetico, ad oggi ancora oggetto d'indagine. Operare a relativamente basse temperature, infatti, favorisce le reazioni esotermiche indesiderate che consumando idrogeno producono alcani a catena corta ($C_1 - C_6$), diminuendo la selettività verso il prodotto desiderato. In aggiunta, a seguito della conversione dei reagenti il sistema diventa trifasico: una fase liquida, la cui composizione dipende dall'alimentazione in ingresso al reattore, affiancherà la fase gassosa costituita principalmente da idrogeno, anidride carbonica, tracce di monossido di carbonio ed idrocarburi leggeri. Analogamente complessa risulta la caratterizzazione microscopica del sistema dato l'utilizzo di un reattore a letto fisso contenente un impaccamento poroso irregolare. L'obiettivo del presente lavoro di tesi consiste nel prevedere le prestazioni di un reattore a letto impaccato adibito alla realizzazione del processo di APR su scala industriale. Lo studio può essere suddiviso in 4 steps successivi:

- Accurata ricostruzione geometrica dell'apparecchiatura utilizzata in sede di laboratorio per testare le prestazioni del processo di APR.
- Analisi fluidodinamica alla microscala del sistema, mirata a caratterizzare il letto impaccato in termini di porosità, tortuosità e permeabilità.
- Scale-up del processo a partire dall'analisi microscopica al fine di caratterizzare un futuro reattore industriale in termini di velocità effettiva e dispersione.
- Ottimizzazione e design del reattore industriale.

Capitolo 2

Elementi Teorici

2.1 Up-scaling

L'Aqueous phase reforming del glicerolo ad oggi è un processo testato e condotto solo su scala di laboratorio. Dato il suo potenziale ruolo nell'ambito energetico ed ambientale, è molto interessante studiarne l'up-scaling nell'ottica di renderlo una realtà industriale vera e propria. In ambito ingegneristico è usuale visualizzare l'impaccamento catalitico come un sistema multi-scala e quindi distinguerne l'analisi in due differenti approcci: alla microscala (o pore scale) e alla macroscala. Con il primo termine si intende l'analizzare una geometria le cui dimensioni siano sufficientemente piccole da poterne riconoscere le dinamiche dovute alla distribuzione casuale dei pori nel mezzo, con il secondo si intende una scala sufficientemente grande da far apparire il sistema come omogeneo. L'up-scaling è la procedura attuata a valutare, attraverso metodologie specifiche, quali dovrebbero essere i parametri caratterizzanti il sistema macroscopico al fine di renderlo semplice ed adatto alle esigenze, pur mantenendone le caratteristiche che lo contraddistinguono a livello microscopico. Le proprietà del sistema infatti possono variare notevolmente all'aumentare della scala di riferimento. Nello specifico, nel caso di reattori a letto fisso, si possono riscontrare differenze significative in termini di diffusione dei reagenti e conseguente conversione degli stessi, formazione di sottoprodotti indesiderati o runaway termici significativi. Una predizione accurata delle caratteristiche del sistema macroscopico, permette di valutare con sufficiente anticipo le prestazioni del reattore industriale consentendo una conseguente analisi economica e di impatto ambientale, favorendo quindi un trasferimento tecnologico efficace. Il modello numerico può fornire dati relativi alla configurazione del reattore, alla resa del processo e al consumo energetico relativo all'apparecchiatura, suggerendo strategie di ottimizzazione volte ad eliminare eventuali limitazioni al trasferimento di massa o di calore.

All'interno di questa tesi si è scelta la fluidodinamica computazionale per realizzare la modellazione del sistema a livello microscopico tramite la quale dedurre successivamente una caratterizzazione alla macroscale. In ambito CFD l'analisi di scale-up risulta necessaria per almeno due motivi:

- Dal punto di vista pratico, data l'irrefrenabile esigenza di progresso, dettata dalla società attuale, avere risposte rapide alle domande di mercato risulta indispensabile. Simulare sistemi di grandi dimensioni interamente a livello microscopico, comporterebbe elevati costi computazionali e tempi di simulazione insostenibili, motivo per cui risulta utile una valutazione approssimativa del sistema macroscopico.
- Spesso le simulazioni pore scale dell'intero processo non forniscono informazioni di interesse a livello pratico e industriale. Un attento scale-up permette di caratterizzare e progettare al meglio le apparecchiature, prevedendone eventuali criticità prima della costruzione dell'impianto.

All'interno di questo capitolo vengono riassunte le principali tecniche di up-scaling fornendo una panoramica delle metodologie ad oggi disponibili. Nessun metodo risulta migliore rispetto agli altri, si tratta di schemi ed algoritmi differenti progettati in base alle esigenze del problema, a cui si attribuiscono diversi livelli di rigore e complessità. La scelta della metodologia più adatta dipende dal contesto applicativo e dalle conoscenze pregresse relative allo stesso.

2.1.1 Equazioni alla microscala

Come accennato in precedenza, il punto di partenza per la progettazione di una realtà su grande scala sono le equazioni che definiscono il sistema microscopico. Nel caso in oggetto si tratta di un'analisi precisa delle dinamiche a cui il fluido è soggetto all'interno del reattore a letto impaccato utilizzato in sede di laboratorio. Le equazioni che descrivono il comportamento del fluido nella matrice porosa microscopica sono essenzialmente tre e vengono brevemente descritte di seguito. L'equazione di continuità permette di valutare l'evoluzione temporale della densità del fluido al variare del gradiente di flusso. Dato che nel caso in analisi è possibile assumere il fluido incomprimibile, per garantire il principio di conservazione della massa è sufficiente porre la divergenza del campo di velocità pari a zero:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \tag{2.1}$$

dove \mathbf{v} è la velocità alla scala microscopica.

Il moto del fluido viene descritto dall'equazione di Navier-Stokes:

$$\underbrace{\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}}_{\text{Accumulo}} + \underbrace{\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}}_{\text{Trasporto convettivo}} = \underbrace{\nu \nabla \cdot (\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)}_{\text{Trasporto diffusivo}} - \underbrace{\frac{\nabla p}{\rho}}_{\text{Generazione}} + \mathbf{g} \tag{2.2}$$

dove p è la pressione, ρ è la densità, $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ è la viscosità cinematica, μ è la viscosità dinamica e \mathbf{g} l'accelerazione gravitazionale. Si tratta di un'equazione non lineare alle derivate parziali che consente di comprendere come il campo di velocità del fluido vari per effetto delle forze applicate. Viene ricavata a partire dal bilancio di quantità di moto sul volume di controllo assumendo il fluido incomprimibile e Newtoniano, ovvero con coefficiente di viscosità dinamica indipendente dal gradiente di velocità. Come ogni bilancio consta di quattro componenti: l'accumulo, il trasporto diffusivo, il trasporto convettivo e in ultimo la generazione.

Infine, occorre indagare come i reagenti all'interno dell'impaccamento vengono trasportati dal flusso e dai fenomeni diffusivi. A questo scopo viene utilizzata l'equazione di advezione-diffusione che consente di calcolare la concentrazione del soluto, sotto condizioni di flusso, all'interno dell'impaccamento. Essa, assumendo per semplicità il sistema non reattivo quindi senza consumo o generazione di soluto, presenta la forma seguente:

$$\underbrace{\frac{\partial c}{\partial t}}_{\text{Accumulo}} + \underbrace{\mathbf{v} \cdot \nabla c}_{\text{Trasporto advettivo}} = \underbrace{\nabla \cdot (D_m \nabla c)}_{\text{Trasporto diffusivo}} \quad (2.3)$$

dove c è la concentrazione del soluto alla microscala e D_m è il coefficiente di diffusione molecolare. Si tratta di un'equazione differenziale che necessita di opportune condizioni al contorno. Ad esempio, se il solido è impermeabile e non soggetto a moto, la componente del flusso normale ad esso sarà impostata pari a zero. L'espressione consente di correlare la variazione dello scalare nel tempo ad un termine di diffusione dovuta al trasporto di natura molecolare descritto dalla legge di Fick ed un termine advettivo, dovuto al trasporto della specie conseguente al moto del fluido. Per comprendere quale dei due è maggiormente rilevante nel problema in analisi, è utile introdurre il numero di Péclet ($Pé$). Si tratta di una grandezza adimensionale molto comune in ambito fluidodinamico, definita come il rapporto tra i coefficienti del termine advettivo e i coefficienti del termine diffusivo dell'equazione, moltiplicati per una lunghezza caratteristica d :

$$Pé = \frac{vd}{D_m} \quad (2.4)$$

Si può quindi facilmente intuire che per $Pé$ elevati il fenomeno dominante nel sistema sarà l'advezione, viceversa, la diffusione.

2.1.2 Equazioni alla macroscala

Le equazioni che descrivono il sistema macroscopico vanno ricavate e validate tramite il processo di up-scaling. Per problemi semplici può essere utile ipotizzarne comunque la struttura matematica a priori tramite equazioni semi-empiriche, in

modo da avere un punto di partenza successivamente verificabile attraverso il modello. Generalmente le equazioni su grande scala sono il risultato di procedure di mediazione delle corrispettive su piccola scala. Nel caso in oggetto, trattandosi di un mezzo poroso ipotizzato non reattivo, possono essere assunte come segue.

Equazione di continuità:

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0, \quad (2.5)$$

Equazione del momento:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla (\epsilon \mathbf{V}) = -\frac{\nabla p}{\rho} + \mathbf{g} - \gamma \mathbf{V}, \quad (2.6)$$

dove γ è il coefficiente d'attrito. Per basse velocità superficiali lo si può assumere costante $\gamma = \mu/\rho k$. In questo caso, trascurando la derivata temporale e il termine inerziale, considerando un sistema monodimensionale, si riconosce la legge sperimentale Henry Darcy, ricavata attraverso studi fenomenologici condotti osservando il comportamento di un flusso di acqua attraversante un letto di sabbia.[8]

$$\epsilon \mathbf{v} = -K \frac{\nabla p}{l} \quad (2.7)$$

dove ϵ è la porosità del mezzo, \mathbf{v} la velocità di flusso, K è la costante di proporzionalità definita come coefficiente di permeabilità di Darcy e l lo spessore del letto. Attraverso questa legge si introduce il concetto di velocità superficiale o di Darcy. Dal punto di vista fisico, essa permette di conoscere la velocità apparente con cui il fluido attraversa il mezzo se considerato privo di complessità microscopiche ed uniforme, nel caso in cui il flusso sia laminare. Dall'equazione si deduce che il flusso all'interno di un mezzo poroso aumenta all'aumentare del gradiente di pressione applicato, procedendo da zone a pressione maggiore verso zone a pressione minore. Il coefficiente moltiplicativo può essere esplicitato sia in funzione delle proprietà del fluido che del mezzo poroso.[9] La velocità di Darcy deriva quindi dal prodotto tra la velocità reale e la porosità del mezzo. La velocità reale sarà maggiore, rispetto alla precedente, in quanto tiene in considerazione il percorso effettivo che compie il fluido attraverso l'eterogeneità dei canali microporosi, causa di traiettorie molto tortuose ed irregolari che si discostano notevolmente da quella uniforme assunta da Darcy.

Equazione di advezione-dispersione:

$$\frac{\partial(C\epsilon)}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C = \nabla \cdot (\epsilon \mathbb{D} \nabla C), \quad (2.8)$$

dove C è la concentrazione di soluto alla scala macroscopica, ϵ è la porosità del mezzo e \mathbf{V} è la velocità di Darcy. La variabile \mathbb{D} compare nel termine dispersivo moltiplicata per il gradiente di concentrazione secondo la legge di Fick. Si tratta del

tensore della dispersione, definito anche come *dispersione idrodinamica*, il suo valore può cambiare al variare della direzione, della porosità del mezzo, della tortuosità e del numero di Péclet. Valutarlo risulta spesso complicato, generalmente è espresso come somma del coefficiente di diffusione longitudinale D_L e trasversale D_T dovuti alle variazioni di velocità generate dall'eterogeneità del mezzo poroso nelle due direzioni. I due contributi dipendono fortemente dal tipo di fluido trattato, liquido o gas. Essi assumono valori pressoché identici per bassi numeri di Reynolds mentre per Re superiore a 10 generalmente il contributo longitudinale supera quello in direzione radiale di un fattore pari a 5.[10] A questi viene ulteriormente addizionata la diffusione efficace macroscopica D_0 la quale descrive il trasporto molecolare a grandi scale ed è quindi rilevante, a differenza delle due precedenti, anche quando il fluido non è in moto. La dispersione idrodinamica è il parametro utilizzato in questo studio per descrivere il sistema a livello macroscopico e valutare le prestazioni del reattore industriale.

2.1.3 Up-scaling basato su assunzioni

Nei casi in cui è possibile conoscere la struttura delle equazioni macroscopiche, dopo averne identificato i parametri incogniti, è possibile procedere nella loro stima attraverso due metodologie principali: il fitting e l'integrazione delle equazioni.

Il fitting si basa sul fare una regressione utilizzando le equazioni note alla microscala e quelle ipotizzate valide per la macroscala, con l'obiettivo di determinare i parametri incogniti per quest'ultima. Il confronto può avvenire in 3 modi differenti:

- **Fitting delle equazioni 3D - 3D:** il primo metodo consiste nel confrontare entrambi i sistemi in tre dimensioni, procedendo iterativamente finché i parametri ipotizzati per l'equazione alla macroscala consentono di ottenere un'interpolazione sufficientemente accurata delle leggi microscopiche.

$$3D_{micro} = 3D_{macro}(\mathbb{D}; U; K) \quad (2.9)$$

dove \mathbb{D} , U , K sono le ipotetiche incognite del modello su larga scala. Si tratta di una tecnica molto onerosa dal punto di vista computazionale e per questo spesso viene semplificata.

- **Fitting delle equazioni 3D - 1D:** la prima semplificazione proposta consiste nel paragonare il sistema microscopico tridimensionale ad uno macroscopico monodimensionale. Affinché l'uguaglianza sia verificata, occorre integrare in due dimensioni il modello microscopico come riportato nell'equazione seguente:

$$\int 3D_{micro} dydz = 1D_{macro}(\mathbb{D}; U; K) \quad (2.10)$$

Lavorare con un sistema monodimensionale semplifica notevolmente le equazioni e ne velocizza la risoluzione. Se pur si tratti di un'approssimazione, in

molti casi applicativi risulta sufficientemente valida in quanto le dinamiche di interesse all'interno del mezzo poroso si sviluppano in un'unica direzione. Nel reattore a letto impaccato, ad esempio, interessa principalmente l'evolversi dei fenomeni di trasporto relativi ai reagenti lungo della direzione principale del flusso, dall'ingresso all'uscita dell'apparecchiatura.

- **Fitting dei risultati:** in alternativa, è possibile adattare i parametri incogniti basandosi su variabili calcolate dai due modelli e non sulle equazioni che li descrivono. Il numero di variabili considerate sarà almeno pari al numero di incognite del modello macroscopico, è importante che siano grandezze non troppo specifiche in modo che il modello finale risulti generalizzabile.

L'integrazione delle equazioni, invece, è una metodologia valida per lo più per sistemi semplici. Essa consiste nell'integrare le leggi microscopiche in due direzioni mantenendone fissa la terza effettuando quindi una media di superficie per ottenere la velocità macroscopica di Darcy media nella direzione principale del flusso e la concentrazione media di soluto macroscopica. Di fatto si tratta nuovamente di un'approssimazione ad un sistema monodimensionale.

Si riporta di seguito un esempio semplificato relativo ad un sistema bidimensionale dove è stata integrata la sola variabile y .

$$\int (\partial_t c + \nabla \cdot (\mathbf{v}c - D_m \nabla c)) dy = 0 \quad (2.11)$$

$$\epsilon \partial_t \int c dy + \int \partial_x (u_x \cdot c - D_m \partial_x c) + \partial_y (u_y \cdot c - D_m \partial_y c) dy = 0 \quad (2.12)$$

$$\epsilon \partial_t \bar{c} + \partial_x (\overline{u_x \cdot c} - \epsilon D_m \partial_x \bar{c}) + 0 = 0 \quad (2.13)$$

dove c è la concentrazione di soluto, D_m la diffusione molecolare, \mathbf{v} il vettore velocità alla microscala, u_x la velocità lungo la direzione x , u_y la velocità lungo la direzione y e \bar{c} la concentrazione media. Nei casi analizzati le condizioni al contorno nella direzione y del flusso sono o di simmetria o di periodicità, motivo per cui compare un termine nullo corrispondente all'integrale della derivata in y .

$$\overline{u_x \cdot c} = \overline{(\bar{u} + u')(\bar{c} + c')} = \overline{\bar{u}\bar{c}} + \overline{\bar{u}c'} + \overline{u'\bar{c}} + \overline{u'c'} = \overline{\bar{u}\bar{c}} + \overline{u'c'} \quad (2.14)$$

Come si può notare, nella derivazione compare un termine che necessita di chiusura. Esso è dovuto alle fluttuazioni del campo di moto generate dall'eterogeneità del mezzo poroso. Se queste sono indipendenti e gaussiane, è possibile approssimarne il termine in analogia alla legge di Fick, come riportato di seguito:

$$\overline{u'c'} \approx -\epsilon D_{isp} \partial_x \bar{c} \quad (2.15)$$

$$\epsilon \partial_t \bar{c} + \partial_x (\overline{\bar{u}\bar{c}} - \epsilon D_{isp} \partial_x \bar{c} - \epsilon D_m \partial_x \bar{c}) = 0 \quad (2.16)$$

$$\epsilon \partial_t \bar{c} + \partial_x (\bar{u} \bar{c} - \epsilon \underbrace{(D_{isp} + D_m)}_{\text{Dispersione idrodinamica}} \partial_x \bar{c}) = 0 \quad (2.17)$$

L'equazione presenta una struttura molto simile all'equazione di advezione-diffusione microscopica ma differisce a conferma del fatto che, su larga scala, non è possibile considerare il termine di trasporto diffusivo come dipendente solo dalla diffusione molecolare ma è necessario parlare di dispersione idrodinamica.

Tuttavia, la chiusura del termine può avvenire anche attraverso la risoluzione di equazioni specifiche che lo contengono come incognita, si riporta di seguito un esempio. Utilizzando l'approccio del micro-continuo ovvero mantenendo i dettagli microstrutturali anche a livello macroscopico, in un caso stazionario si ottiene un'equazione analoga alla precedente ma derivata integrando sia in y che in z :

$$\epsilon \mathbf{u}_f \cdot \nabla c'_f + \epsilon \mathbf{u}'_f \cdot \nabla \bar{c}_f = \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{D}^* \nabla c'_f) + \nabla (\epsilon \mathbf{D}^*) \cdot \nabla \bar{c}_f \quad (2.18)$$

dove \mathbf{D}^* espresso in m^2/s è il tensore di dispersione efficace alla scala del micro-continuo e \mathbf{u}_f e c_f la velocità e la concentrazione alla stessa scala. Anche in questo caso compare un termine che necessita di chiusura. Esso viene riformulato in funzione di una variabile f definita *variabile di chiusura* per la quale è stata ricavata una relazione specifica (2.19).

$$c'_f = f \cdot \nabla \bar{c}_f \quad (2.19)$$

Separando le scale è possibile dimostrare che:

$$\nabla c'_f = \nabla f \cdot \nabla \bar{c}_f \quad (2.20)$$

Sostituendo l'equazione (2.20) in (2.18) si ottiene:

$$\epsilon \mathbf{u}_f \cdot \nabla f + \epsilon \mathbf{u}'_f = \nabla \cdot (\epsilon \mathbf{D}^* \nabla f) + \nabla (\epsilon \mathbf{D}^*) \quad (2.21)$$

Attraverso quest'ultima equazione si può calcolare il termine f che consente di chiudere l'equazione di bilancio. La procedura necessita quindi della risoluzione di due equazioni, (2.18) e (2.21) e non una soltanto come avviene comunemente.[11] Affinché i modelli risultino robusti ed affidabili, occorre che siano *scale-independent* ovvero ugualmente accurati al variare delle dimensioni del sistema. Indipendentemente dalla tecnica scelta, è opportuno studiare i fenomeni di trasporto fin da subito all'interno di un *volume elementare*, scelto arbitrariamente, ma sufficientemente ampio da rendere i parametri caratteristici del sistema indipendenti dalla scala. Variabili tipicamente utilizzate per il confronto sono la permeabilità o la costante cinetica ma anche parametri puramente geometrici come porosità, area superficiale e tortuosità. Se al termine della procedura di up-scaling la loro invarianza verrà confermata, allora il volume potrà essere definito elementare e rappresentativo (REV).

$$nl < \text{REV} < \frac{1}{n}L \quad (2.22)$$

dove n è una costante arbitraria, l è la dimensione caratteristica alla microscala e L è la dimensione caratteristica alla macroscala.

2.1.4 Up-scaling teorico

Occorre evidenziare che in casi più complessi l'utilizzo di equazioni macroscopiche ipotizzate risulta fuorviante ed è consigliato procedere matematicamente considerando le equazioni alla macroscala come completamente ignote. Esempi rilevanti sono i problemi multifase, i mezzi porosi particolarmente eterogenei, ad esempio se presenti fratture o multiporosità, casi a numero di Péclet particolarmente elevato, in cui si ha la compresenza all'interno del sistema di particelle che si muovono a velocità elevatissime e particelle, che data l'irregolarità del mezzo poroso, sono unicamente soggette a moto diffusivo. Analoghe criticità si possono riscontrare quando si desidera indagare tempi di simulazione precisi o molto brevi o particolarmente lunghi, ad esempio la prima o l'ultima bolla formatasi nel volume di controllo a seguito di un processo reattivo.

In questi casi si opta per un up-scaling teorico che consenta di ricavare le equazioni alla macroscala senza prevederne la struttura. Esso consta di due tecniche principali: omogenizzazione e volume averaging.

L'omogenizzazione si applica tipicamente ad equazioni alle derivate parziali con coefficienti che oscillano velocemente al variare della scala.

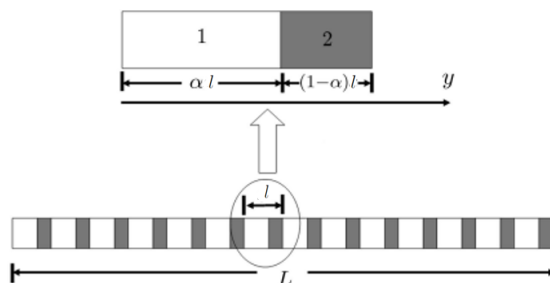


Figura 2.1: Materiale periodico: confronto tra microscala e macroscala

La tecnica rappresenta i campi incogniti attraverso serie di espansioni asintotiche rispetto ad un piccolo parametro tendente a zero $w = l/L \ll 1$, dove l è la scala di lunghezza associata all'eterogeneità microscopica e L è la dimensione macroscopica del materiale.[12] Per applicare il metodo occorre che il mezzo poroso venga assunto periodico, ovvero che possa essere generato dalla traslazione in direzioni indipendenti di un'unica unità ripetitiva, come rappresentato in figura 2.1.

$$y = \boxed{y_0 + w \cdot y_1} + w^2 y_2 + \dots \quad (2.23)$$

Solitamente per determinare il modello macroscopico l'espansione della variabile generica di interesse y (2.23) viene troncata al primo ordine. Il termine y_0 viene definito arbitrariamente e non dipende più dal punto originale alla microscala. Definendo x come variabile alla microscala e X la variabile alla macroscala, l'omogenizzazione si propone di esplicitare le variabili incognite solo in funzione di X . Proseguendo nella derivazione, è possibile definire il secondo termine come prodotto di una funzione di x e una di X .

$$y = y_0(X) + w\chi(x) \cdot \nabla y_0(X) \quad (2.24)$$

La dipendenza dal parametro alla microscala è generalmente semplice e spesso uguale in casi differenti, per eliminarla sarà sufficiente integrare in dx , ricavando dunque un'equazione per il valore medio della variabile incognita dipendente solo da X .

$$\int y dx = \int y_0(X) + w\chi(x) \cdot \nabla y_0(X) dx \quad (2.25)$$

Nell'integrazione è necessario conoscerne comunque il valore medio di $\chi(x)$. Questo prende il nome di *cell problem* e viene calcolato all'interno del REV assumendo la microscala come mezzo poroso periodico.

In alternativa all'omogenizzazione si propone l'approccio volume averaging. Esso prevede la definizione di una grandezza macroscopica media data dall'integrazione della stessa definita alla microscala su un dominio variabile dipendente da X .

$$\bar{y}(X) = \int_{\Omega(X)} y(x) dx \quad (2.26)$$

Per ogni valore di X si identifica un $\Omega(X)$ ovvero un dominio ad esso associato individuato alla microscala. Il valore della funzione incognita calcolata in X sarà semplicemente il suo valore medio all'interno del dominio specifico. Procedendo per tutti i valori di X si esegue una *sliding averaging* ovvero una convoluzione.

2.2 Applicazione al caso studio

L'obiettivo di questa tesi consiste nel fornire un modello di scale-up del reattore a letto impaccato utilizzato in sede di laboratorio per lo studio della reazione di Aqueous Phase Reforming. Trattandosi di un mezzo poroso, tra le tecniche suggerite nel paragrafo precedente, è possibile focalizzare l'attenzione sullo scale-up basato su assunzioni. Un approccio tipicamente utilizzato in questo ambito, prevede l'utilizzo di simulazioni di fluidodinamica computazionale transitorie che valutino nel tempo come un quantitativo di tracciante inserito all'interno del dominio computazionale venga trasportato attraverso il letto impaccato fino a giungere all'uscita dello stesso. Il risultato è una *distribuzione dei tempi di permanenza* indice della probabilità che

il volume di fluido sia uscito dal dominio dopo un certo intervallo di tempo. Ad essa verrà di seguito affiancata la *Mean Age Theory* che, valutando il tempo medio di permanenza del fluido nel volume computazionale, consente di ottenere i medesimi parametri caratteristici del sistema macroscopico, diminuendo i costi computazionali delle simulazioni. Come accennato nelle sezioni precedenti, l'obiettivo è determinare la velocità effettiva a cui è soggetto il fluido e la dispersione all'interno del mezzo poroso. Assumendo il sistema non reattivo e monofase, nei paragrafi successivi si riporta una descrizione dettagliata delle metodologie appena citate.

2.2.1 Simulazioni transitorie

Le equazioni caratteristiche relative al sistema macroscopico a cui fa riferimento l'approccio utilizzato ((2.5), (2.6), (2.8)), sono state descritte nel paragrafo precedente.

Il mezzo viene assunto a porosità costante. Se si focalizza l'attenzione sull'equazione relativa al trasporto del soluto all'interno del mezzo poroso, è possibile ricavarne una soluzione analitica dell'equazione (2.8) per un dominio macroscopico monodimensionale:

$$C_{[-\infty, \infty]}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathbb{D}t}} \exp\left(-\frac{(x - Ut)^2}{4\mathbb{D}t}\right) \quad (2.27)$$

dove \mathbb{D} è la dispersione idrodinamica, t una generica variabile temporale, x la coordinata spaziale generica e U la velocità di Darcy. La soluzione è una *distribuzione gaussiana* rispetto ad x definita su un dominio infinito. L'applicazione oggetto del presente studio, prevede l'analisi di un letto impaccato di dimensioni finite. Per questo motivo è necessario modificare la soluzione precedente imponendo nuove condizioni al contorno. Per l'estremo destro è possibile assumere che le particelle uscite dal dominio computazionale non tornino nuovamente al suo interno. Questo corrisponde ad una condizione al contorno di Neumann omogenea. Per l'estremo sinistro, invece, è possibile lasciare l'estensione invariata fino a meno infinito assumendo un impulso relativo alla concentrazione del soluto nel punto di inizio vero e proprio del dominio che comporta quindi, un valore nullo della variabile sulla parte restante. Questa variante delle condizioni al contorno porta ad una nuova soluzione dell'equazione (2.8):

$$C_{[-\infty, L]}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\mathbb{D}t}} \left(\exp\left(-\frac{(x - Ut)^2}{4\mathbb{D}t}\right) - \exp\left(\frac{UL}{D_m} - \frac{(x - 2L + Ut)^2}{4\mathbb{D}t}\right) \right) \quad (2.28)$$

Non si tratta più di una distribuzione dalla cui somma si ottiene 1 come nel caso precedente, in quanto la massa non è più conservata dato che si considerano le particelle uscenti dal volume finito.

Nota la concentrazione in un certo punto x ad un determinato istante t , è possibile fare un'analogia in termini probabilistici. Valutando l'integrale della funzione (2.28) lungo la direzione principale del sistema, si determina la *probabilità di sopravvivenza*. Essa esprime la probabilità che ad un certo istante la particella sia ancora nel dominio computazionale e consente di ricavare la *probabilità complementare*, ovvero la probabilità che la particella sia uscita dal dominio prima del tempo t . Quest'ultima è una funzione cumulativa che tende ad 1 quando tutto ciò che è stato iniettato nel dominio fuoriesce dallo stesso. La derivata di questa funzione è pari alla distribuzione dei tempi di permanenza ovvero la probabilità che nell'istante temporale infinitesimo la particella esca dal dominio. Tipicamente, generalizzando a qualsiasi tipo di iniezione nel sistema (impulso, gradino, ecc), la distribuzione dei tempi di permanenza prende il nome di *breakthrough curve* ed è possibile ottenerla valutando come la media di flusso della concentrazione nella faccia d'uscita del dominio vari nel tempo attraverso una simulazione CFD transitoria. Se il sistema è monodimensionale, la distribuzione è definita *inverse gaussian distribution*, riportata di seguito:

$$f(t) = t \left(1 - \int_{-\infty}^L C_{[-\infty, L]}(x, t) dx \right) = \frac{x}{\sqrt{4\pi\mathbb{D}t^3}} \exp\left(-\frac{(x - Ut)^2}{4\mathbb{D}t}\right) \quad (2.29)$$

Questa è una probabilità che mantiene la massa quindi somma a 1 se normalizzata. I momenti di questa distribuzione possono essere collegati ai parametri dell'equazione macroscopica : velocità, dispersione, lunghezza del dominio.

$$\mu_f = \frac{L}{U} = \frac{\epsilon L}{V}, \quad \sigma_f^2 = \frac{2\mathbb{D}L}{U^3} = \frac{2\epsilon^2\mathbb{D}_\epsilon L}{V^3}. \quad (2.30)$$

dove L è la lunghezza del dominio, \mathbb{D}_ϵ è la dispersione idrodinamica moltiplicata per la porosità, U la velocità di Darcy, V la velocità nella direzione principale del flusso e ϵ la porosità del mezzo. μ_f corrisponde al primo momento della distribuzione dei tempi di permanenza mentre σ_f^2 alla varianza calcolata come differenza tra il secondo momento della curva ed il quadrato del primo momento. Le equazioni (2.30) vengono quindi utilizzate per definire il legame tra il sistema alla microscala e lo stesso alla macroscala. L'analogia con i momenti è però valida solo se le equazioni supposte sono esattamente quelle che descrivono il sistema perciò è possibile ottenere parametri che si discostano largamente da quelli reali nel caso di sistemi la cui breakthrough curve non sia descrivibile con l'equazione (2.29).

2.2.2 Mean Age Theory

La *Mean Age Theory* viene proposta in questo lavoro come un'alternativa alla valutazione della distribuzione dei tempi di permanenza, la quale può risultare eccessivamente onerosa se eseguita all'interno di volumi computazionali di grandi

dimensioni. Nel metodo tradizionale, infatti, la distribuzione viene calcolata attraverso simulazioni transitorie, i cui costi computazionali e tempi di esecuzione possono aumentare considerevolmente in relazione alla complessità del sistema in analisi. L'approccio che si è deciso di utilizzare consiste nel valutare l'età media delle particelle o dei volumi di fluido all'interno del sistema. Con età media si intende il tempo medio necessario affinché l'elemento di fluido in ingresso al volume computazionale superi un determinato punto del dominio. Essa corrisponde al primo momento della distribuzione dei tempi di permanenza se mediata rispetto al flusso nella faccia di uscita.

Per comprenderne al meglio il significato, si riporta un esempio molto semplice. La geometria consiste in una lastra caratterizzata da una base a gradino. Quest'ultimo, ostacolando il moto rettilineo del fluido, ne varia la velocità all'interno del sistema. L'inlet viene impostato sul lato sinistro mentre l'outlet sul lato destro. Le condizioni al contorno impostate per la velocità sono: all'ingresso e all'uscita *zeroGradient*, sull'ostacolo *no slip* mentre per tutte le altre superfici *symmetry*. Per la pressione in ingresso e in uscita *fixedValue*, sull'ostacolo *zeroGradient* mentre sulle restanti superfici *symmetry*. Al sistema viene infatti applicato un gradiente di pressione al fine di generare il campo di moto riportato di seguito. Si nota chiaramente come nella parte superiore della lastra il fluido si muove con una velocità più elevata, nella parte inferiore il moto rallenta generando un pennacchio a minor velocità.

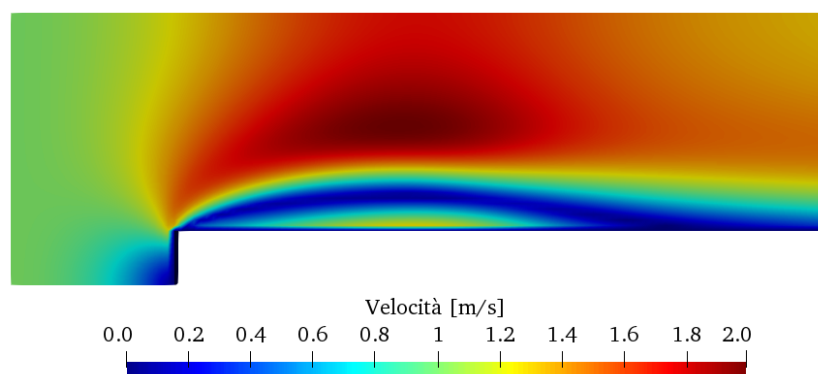


Figura 2.2: Campo di moto all'interno di una lastra

Questo è esattamente il punto di partenza per la simulazione relativa all'età media del fluido. Dal risultato ottenuto, riportato nella figura 2.3, si nota che il valore della grandezza in analisi aumenta in corrispondenza delle zone a minor velocità. Le zone a minor velocità sono infatti quelle dove il fluido impiega il maggior tempo per attraversarle, per questo motivo, la sua età aumenta come si può notare della regione in rosso nell'immagine sottostante. L'area a velocità elevata invece, prevede un fluido con età media inferiore in quanto verrà facilmente trasportato

all'uscita del dominio computazionale permanendo all'interno del sistema per un minor lasso di tempo. Si può facilmente intuire che questa variabile è notevolmente influenzata dalla geometria del sistema e dai fenomeni di trasporto che prevalgono nel volume indagato.

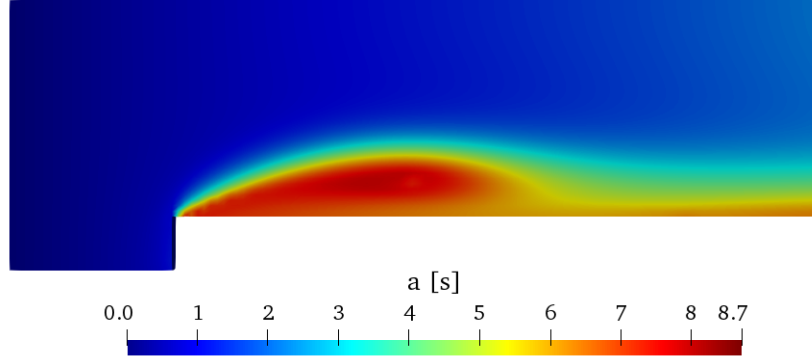


Figura 2.3: Età media del fluido all'interno di una lastra

Dal punto di vista matematico l'età media del fluido viene descritta con la formula seguente:

$$a(\mathbf{x}) = \frac{\int_0^\infty tc(\mathbf{x}, t) dt}{\int_0^\infty c(\mathbf{x}, t) dt} \quad (2.31)$$

La teoria è il risultato di una derivazione matematica di cui di seguito si riportano i passaggi principali.

Considerando un sistema chiuso laminare e con un campo di moto stazionario, analogo al caso studiato in questa tesi, l'equazione di trasporto relativa al reagente in ingresso è stata già descritta nella sezione precedente (2.3). Questa va moltiplicata per il tempo ed integrata su tutto il volume nella stessa variabile:

$$\int_0^\infty t \frac{\partial c}{\partial t} dt + \int_0^\infty \nabla \cdot (t\mathbf{v}c) dt = \int_0^\infty \nabla \cdot (D_m \nabla(tc)) dt \quad (2.32)$$

La grandezza temporale t , siccome indipendente dalla posizione, può essere inserita all'interno delle derivate parziali. Il termine di accumulo viene risolto attraverso l'integrazione per parti ottenendo il risultato seguente:

$$\int_0^\infty t \frac{\partial c}{\partial t} dt = tc \Big|_0^\infty - \int_0^\infty c dt \quad (2.33)$$

Si assume il secondo contributo indipendente dalla coordinata spaziale e quindi costante.

$$I = \int_0^\infty c dt \quad (2.34)$$

Affinché l'integrale converga ad un valore finito e quindi che l'equazione sia consistente dal punto di vista fisico, occorre che il primo termine a destra dell'uguale si annulli. Questo si verifica solo se la concentrazione tende a zero più velocemente di quanto la variabile temporale aumenti per $t \rightarrow \infty$. Nel caso studiato, mentre t tende ad infinito linearmente, la concentrazione di un flusso con sia fenomeni diffusivi che convettivi tende a 0 esponenzialmente, permettendo così di considerare nullo questo contributo.

Per procedere nella derivazione occorre sostituire l'equazione (2.33) in (2.32) e dividere per l'integrale della concentrazione nel tempo su tutto il dominio:

$$-1 + \nabla \cdot \left[\mathbf{v} \left(\frac{\int_0^\infty tc \, dt}{\int_0^\infty c \, dt} \right) \right] = \nabla \cdot \left[D_m \nabla \left(\frac{\int_0^\infty tc \, dt}{\int_0^\infty c \, dt} \right) \right] \quad (2.35)$$

Durante questo passaggio la velocità e il coefficiente di diffusione sono considerati indipendenti dal tempo e I indipendente dallo spazio. Tra le parentesi quadre risulta esplicitata l'età media del fluido. Sostituendo la variabile in modo da compattare l'espressione ottenuta, si ricava una legge di trasporto analoga a quelle viste in precedenza, avente un termine sorgente pari a 1:

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}a) = \nabla \cdot (D_m \nabla a) + 1 \quad (2.36)$$

Quest'ultima può essere ulteriormente semplificata se si considera il fluido all'interno del sistema è incomprimibile:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla a = \nabla \cdot (D_m \nabla a) + 1 \quad (2.37)$$

All'equazione differenziale vengono attribuite le condizioni al contorno riassunte nel sistema seguente:

$$\begin{cases} a = 0 & \text{inlet} \\ \frac{\partial a}{\partial x_n} = 0 & \text{sulle pareti solide} \\ \frac{\partial a}{\partial x_n} = 0 & \text{outlet} \end{cases} \quad (2.38)$$

Per ottenere una caratterizzazione più completa che permetta di valutare i fenomeni di trasporto nel dominio e di derivare i parametri necessari per lo scale-up senza svolgere simulazioni transitorie, è indispensabile conoscere anche il secondo momento della curva di distribuzione.

$$M_2 = \frac{\int_0^\infty t^2 c(\mathbf{x}, t) \, dt}{\int_0^\infty c(\mathbf{x}, t) \, dt} \quad (2.39)$$

Per questa variabile, seguendo una procedura analoga a quella descritta per l'età media, è possibile ricavare un'equazione di trasporto. La struttura si riconferma

uguale ma in questo caso il termine sorgente è pari al doppio del primo momento della distribuzione.

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}M_2) = \nabla \cdot (D_m \nabla M_2) + 2a \quad (2.40)$$

Ripetendo la procedura, si possono determinare anche i momenti di ordine superiore e quindi descrivere con maggiore precisione la funzione $c(\mathbf{x}, t)$. [13] I momenti del primo e del secondo ordine, sono il punto di partenza per il calcolo di un'ulteriore variabile definita varianza:

$$\sigma_f^2 = \frac{\int_0^\infty (t - a)^2 c(\mathbf{x}, t) dt}{\int_0^\infty c(\mathbf{x}, t) dt} = M_2 - a^2 \quad (2.41)$$

L'utilità di questa derivazione consiste nel poter utilizzare simulazioni stazionarie di trasporto dei momenti M_1 e M_2 per determinare la media e la varianza, pesate sul flusso di massa, dell'età delle particelle all'uscita del volume computazionale attraverso cui definire la dispersione e la velocità effettiva esattamente come avveniva utilizzando le simulazioni transitorie di trasporto dello scalare, descritte nella sezione 2.2.1.

$$M_1 = \frac{L}{U} = \frac{\epsilon L}{V}, \quad \sigma_f^2 = M_2 - M_1^2 = \frac{2\mathbb{D}L}{U^3} = \frac{2\epsilon^2 \mathbb{D}_\epsilon L}{V^3}. \quad (2.42)$$

Si riscontra infatti un'analogia totale tra i momenti calcolati a posteriori dalla distribuzione dei tempi di permanenza e quelli ottenuti dalla media di flusso in uscita della mean age theory. Questa la si può dimostrare tramite l'analisi di un caso discreto. In ingresso si suppongono una serie di punti distinti A_i con peso uguale, ed un numero discreto di punti di arrivo B_j all'uscita. Il primo momento della curva di breakthrough può essere espresso come la sommatoria delle probabilità che una particella iniettata in uno dei punti in ingresso giunga ad uno dei punti di uscita in un determinato tempo t_k . Esprimendo il concetto attraverso formule matematiche si ottiene:

$$\bar{t} = \sum_i w_i \sum_j \sum_k p_{ijk} t_k = \sum_j \sum_k t_k \sum_i w_i p_{ijk} = \sum_j \sum_k t_k c(x_j, t_k) = \sum_j a_j \quad (2.43)$$

dove si assume $\sum_i w_i p_{ijk} \approx c(x_j, t_k)$ e l'età media $a_j = \sum_k t_k c(x_j, t_k)$ al punto di arrivo B_j . Con ragionamenti analoghi è possibile dimostrare l'analogia che per il secondo momento della curva:

$$\bar{t}^2 = \sum_i w_i \sum_j \sum_k p_{ijk} t_k^2 = \sum_j \sum_k t_k^2 c(x_j, t_k) = \sum_j b_j \quad (2.44)$$

dove $b_j = \sum_k t_k^2 c(x_j, t_k)$ è il secondo momento nel punto di arrivo B_j . Calcolando la media dell'età al punto di uscita è quindi possibile valutare il primo e il secondo momento della curva di breakthrough ottenendo una caratterizzazione del sistema macroscopico analoga a quella ricavata attraverso le simulazioni transitorie di trasporto dello scalare.

2.3 Validazione del modello alla macroscale

In generale, per la validazione completa del modello ottenuto, occorre verificare che le quantità di interesse siano uguali alla microscala e alla macroscale:

$$Q_{oi(\text{micro})} = Q_{oi(\text{macro})} \quad (2.45)$$

La loro scelta non è banale, è importante infatti che siano coerenti alle specifiche progettuali ovvero che riflettano in modo appropriato gli obiettivi del sistema ma non troppo precise e puntuali, in modo da garantire al modello sufficiente flessibilità al variare delle condizioni operative. Un'ulteriore aspetto importante consiste nel verificare che le assunzioni fatte nella procedura di modellazione siano rispettate. Ognuna delle tecniche proposte, infatti, viene sviluppata sulla base di assunzioni che riducono la complessità del sistema reale, se al termine della procedura queste non sono rispettate il modello rischia di perdere credibilità e affidabilità. Un'alternativa è la validazione attraverso l'utilizzo di dati sperimentali. La metodologia in questo caso può rivelarsi fuorviante in quanto è complicato definire il grado di errore a cui sono soggetti i dati sperimentali e quindi con che margine considerare validi i risultati teorici ottenuti. Inoltre, testare il sistema in condizioni reali comporta spesso costi elevati, vanificando l'obiettivo delle simulazioni stesse.

2.4 Ricostruzione geometrica

Le simulazioni fluidodinamiche alla microscala utilizzate nel processo di up-scaling e caratterizzazione del reattore a letto impaccato, vengono sviluppate all'interno della riproduzione digitale del sistema indagato dalla quale risultano inevitabilmente influenzate. Per ottenere previsioni affidabili sul comportamento dei mezzi porosi è importante distinguerne le microstrutture in modo quantitativo. Il comportamento del fluido tra le cavità del mezzo sia in termini reattivi che di trasporto diffusivo, è molto influenzato dalla morfologia dei canali e quindi dalla geometria caratteristica dei pellets che li generano. Per comprenderlo è sufficiente considerare come varino, in base alla tipologia di impaccamento, parametri quali porosità, tortuosità e permeabilità del letto.

La porosità di un reattore corrisponde al rapporto tra il volume vuoto e il volume totale dello stesso, somma del volume di vuoto e del volume occupato dal catalizzatore:

$$\epsilon = \frac{V_v}{V_t} \quad (2.46)$$

La grandezza è determinata dai canali all'interno del mezzo di ampiezza e regolarità variabile. Si tratta di una caratteristica peculiare che identifica il grado di vuoto all'interno della struttura solida e determina, unita ad altri parametri, la facilità

con cui i fluidi si trasportano o vengono immagazzinati all'interno del mezzo poroso. Essa può essere omogenea o eterogenea a seconda che si mantenga costante o vari all'interno del materiale, motivo per cui spesso si parla di REV ovvero del volume elementare rappresentativo per il quale i parametri che identificano la distribuzione delle fasi sono statisticamente rilevanti.[14] Si tratta di un valore sempre compreso tra zero ed uno.

La tortuosità viene definita attraverso la seguente equazione:

$$\tau = \frac{L_{reale}}{L_{teorica}} \quad (2.47)$$

dove con L_{reale} si intende l'effettiva lunghezza del percorso che il fluido deve compiere per attraversare il mezzo poroso e con $L_{teorica}$ si intende la lunghezza ideale del tratto nel caso in cui ogni particella potesse muoversi lungo la linea retta che congiunge il punto di partenza al punto di arrivo. La tortuosità nei mezzi porosi è sempre maggiore di uno.

La permeabilità invece, definisce la difficoltà con cui il fluido riesce ad attraversare il mezzo poroso e quanto questo oppone resistenza al flusso. Compare come coefficiente nella legge di Darcy e dipende dalla linearità dei canali, dalla presenza di porosità chiuse e dall'eterogeneità della struttura porosa. Inoltre, il flusso viene influenzato anche dalle proprietà del fluido stesso, se il mezzo viene permeato da sostanze particolarmente viscosi infatti, lo sforzo alla parete aumenterà rendendone la penetrazione molto più lenta.

L'influenza della variazione di questi parametri sull'evoluzione dei fenomeni di trasporto all'interno del mezzo poroso risulta cruciale poiché incide direttamente sull'efficienza e sulle prestazioni del processo. Per questo motivo, una corretta analisi multi-scala richiede una ricostruzione geometrica accurata del sistema, in grado di catturare fedelmente le caratteristiche strutturali del letto impaccato. Tale approccio, infatti, diventa essenziale non solo per simulare con precisione il comportamento del sistema su scala microscopica, ma anche nel successivo scale-up ed ottimizzazione del reattore su scala industriale.

2.4.1 Approccio sperimentale

La creazione di modelli geometrici capaci di realizzare una replica virtuale dell'oggetto in questione avviene, nella maggior parte dei casi, a partire da dati sperimentali relativi alla topologia del campione, ricavati tramite specifiche tecniche di laboratorio in grado non solo di definire la porosità del letto, ma anche le specifiche microporosità dei pellets catalitici.[15] Le distribuzioni porosimetriche sono dati complicati da convertire in ricostruzioni 3D del mezzo poroso a meno di assunzioni stringenti come, ad esempio, l'interconnessione tra i pori o la morfologia costante degli stessi. Per evitarle, si preferisce utilizzare l'*imaging* ovvero la riproduzione del

campione a partire da immagini sperimentali dello stesso, ottenute tramite tecniche di cui di seguito viene riportata una breve descrizione:

- **X-ray computed micro-tomography (micro-CT)**: si tratta di una metodologia non distruttiva, consiste nel far ruotare uno scanner attorno al campione in modo da ricavarne radiografie trasversali indici del grado di assorbimento dei raggi X incidenti in ogni voxel (piccolo elemento della struttura). La risoluzione dipende dall'intensità del raggio e dalle dimensioni del materiale. Generalmente l'analisi risulta più accurata per campioni piccoli e conseguentemente più ostica nella caratterizzazione di intere regioni di bulk. Analoghe complicazioni si possono riscontrare in caso di rumorosità nel segnale o diffusione del raggio con conseguenti imprecisioni nella successiva ricostruzione geometrica tridimensionale del mezzo poroso.
- **Scanning electron microscopy (SEM)**: si tratta di una tecnica poco costosa che fornisce esclusivamente immagini bidimensionali che rendono più complicata la ricostruzione tridimensionale dell'interconnessione tra le porosità. Nella pratica consiste nell'utilizzare un fascio di elettroni primari altamente focalizzato, le particelle interagiscono con la superficie generando elettroni secondari ad energia inferiore. Quest'ultima risulta legata alla topografia del materiale e capace di fornire dettagli sulla struttura del campione.
- **Microscopia confocale a scansione laser (LSMC)**: l'analisi viene condotta su piccole porzioni di campione alla volta, utilizzando un fascio incidente a forma di clessidra. Questa tecnica permette di ottenere una migliore risoluzione laterale se paragonata alla tradizionale microscopia laser in quanto, la luce proveniente dai piani al di fuori di quello focale viene trascurata grazie alla presenza di un'apertura a foro confocale presente sulla traiettoria di ritorno. Siccome il laser garantisce un elevato grado di monocromaticità e bassa divergenza, con questa tecnica è possibile ottenere una migliore risoluzione. Scansionando gli oggetti in ogni loro sezione questa tipologia di test permette la ricostruzione di modelli tridimensionali degli stessi.[16]
- **Risonanza magnetica nucleare (NMR)**: la metodologia si basa sulla valutazione dell'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche nella regione delle radiofrequenze. I nuclei degli atomi, sottoposti alla radiazione o al campo magnetico, passano da uno stato a bassa energia ad uno ad alta energia. Cessato l'impulso, essi emettono l'energia assorbita tornando allo stato iniziale. Questo fenomeno può essere trasformato in un segnale utile a generare immagini tridimensionali dell'oggetto. La tecnica risulta vantaggiosa in quanto non distruttiva seppur necessita di strumentazioni molto costose.[17]

Il vantaggio dei metodi tomografici è che sono in grado di riconoscere qualsiasi forma geometrica, d'altra parte, l'elevato tempo necessario alla scansione accurata dei campioni, ne rappresenta il principale limite.

2.4.2 Modelli di ricostruzione tridimensionale

Nonostante la molteplicità di dati a disposizione, la ricostruzione geometrica tridimensionale del mezzo poroso può rivelarsi complicata se la si vuole estendere a volumi ampi come l'intero reattore. Essenzialmente sono due gli approcci possibili: diretto o statistico. Nel primo caso si utilizzano esclusivamente le immagini 2D di sottili sezioni del campione, la ricostruzione spesso necessita di numerosi dati sperimentali risultando particolarmente lunga ed onerosa. Per questo motivo, spesso ci si avvale di tool più potenti e versatili capaci di trovare una corrispondenza tra la microstruttura reale riportata dalle immagini e le proprietà statistiche di un modello tridimensionale. Queste possono essere riassunte con funzioni di correlazione del primo ordine, che definiscono la probabilità di trovare il punto nella regione di vuoto o nella regione solida, ovvero ad una determinata distanza dal punto di riferimento, e funzioni del secondo ordine, che definiscono la probabilità che due pori si trovino ad una determinata distanza tra di loro. Se quest'ultima viene combinata con una distribuzione dei percorsi lineari nel mezzo, è possibile ottenere informazioni aggiuntive. Ad esempio, se la funzione così ottenuta risulta decrescente significa che la dimensione dei pori analizzati decresce, più essi sono piccoli infatti più la probabilità che siano interconnessi a distanze elevate è minima. In sostanza, stocasticamente si è in grado di determinare la distribuzione spaziale dei pori e la loro interconnessione. Tuttavia, occorre evidenziare che per avere ricostruzioni più fedeli, è necessario valutare il sistema anche tramite funzioni di ordine superiore incrementando la complessità della procedura. [18]

2.5 Ricostruzione RBD di frammenti da immagini 2D

Nel caso trattato in oggetto, viene proposta una metodologia di ricostruzione geometrica del mezzo poroso reale a partire da immagini 2D delle particelle catalitiche utilizzate in laboratorio. Per questo motivo, si è scelto di analizzarle tramite l'applicativo *ImageJ* al fine di estrarne i parametri fisici necessari per verificarne la similarità con gli oggetti tridimensionali realizzati utilizzando il software di modellazione geometrica *Blender*. Si è deciso di trascurare le microporosità dei pellets per soffermarsi unicamente sulle proprietà del letto catalitico.

2.5.1 ImageJ

ImageJ è un software opensource creato per l'analisi di immagini di natura scientifica ed utilizza come linguaggio di programmazione Java.[19] Può supportare vari formati di immagini tra cui .JPEG, .PNG e .TIFF e risulta molto flessibile in quanto capace di elaborare raffigurazioni 2D, 3D o insiemi delle stesse. Per comprenderne a pieno i principi alla base, occorre ricordare che ogni immagine è generata dall'unione di pixels. Ad ognuno di essi viene associato un certo numero di bits equivalente al numero di colori che possono comparire in quella minima regione di immagine. Tra le molteplici funzioni a disposizione, per questo lavoro è stata utilizzata la *segmentazione d'immagine*. Essa consente di separare l'immagine in due componenti distinte, tipicamente viene utilizzata per distinguere gli oggetti di interesse dallo sfondo su cui sono rappresentati. La distinzione è resa possibile grazie alla diversa intensità dei pixels che costituiscono le due zone, per questo motivo risulta conveniente utilizzare immagini il cui sfondo crea un forte contrasto con gli oggetti di interesse in primo piano. Questo consentirà all'applicativo di riconoscere più precisamente l'area da analizzare e restituire i risultati della caratterizzazione con maggiore precisione. Dal punto di vista pratico occorre fissare un valore di soglia, se l'intensità del pixel sarà uguale o maggiore verrà attribuito ad un gruppo altrimenti all'altro. L'immagine così ottenuta sarà costituita da pixels di due soli valori 0 e 255, per questo motivo viene definita *immagine binaria*.

Nel caso in oggetto, è stato sufficiente impostare un solo valore di soglia in quanto i frammenti di catalizzatore, analizzati in questo studio, sono di colore nero posizionati su di uno sfondo bianco. Questa tipologia di raffigurazione può essere analizzata utilizzando la scala di grigi anziché quella a colori. Per la prima è sufficiente un solo valore di soglia mentre per la seconda l'analisi può risultare più complessa in quanto ad ogni pixel vengono attribuiti tre valori di intensità, uno per il rosso, uno per il verde ed uno per il blu. Questo fa sì che risultino potenzialmente necessari più di un valore di soglia per avere una chiara distinzione tra gli elementi.

Il valore di soglia viene calcolato di default attraverso il metodo `Isodata`. Si tratta di una procedura iterativa che consiste nell'ipotizzare un valore di soglia T , calcolare la media dell'intensità di pixel sullo sfondo e in primo piano sulla base di T , confrontarla con il parametro ipotizzato ed in base a quanto il risultato si discosta da esso, si ripete la procedura con una nuova iterata, variando T fino a completa convergenza. L'immagine ora presenterà gli oggetti in primo piano di colore rosso, il passaggio successivo prevede la creazione di un'immagine binaria dove gli oggetti di interesse appariranno di colore bianco su sfondo nero.

Per ottenere un'analisi quantitativa occorre selezionare l'area di interesse, nota tipicamente come ROI. A questo scopo esistono diverse funzioni in base alla forma dell'oggetto: rettangoli, ovali, poligoni, o tracciati liberi nel caso in cui l'area da indagare sia particolarmente irregolare. Nella sezione `Analyze | Set`

Measurements è possibile impostare quali parametri calcolare sugli oggetti ora identificati e selezionati. Di seguito vengono elencati i più comuni:

- **Area:** si intende l'area dell'oggetto in primo piano essa potrà essere espressa in pixels oppure in metri nel caso in cui il software venga tarato. Per farlo occorre utilizzare l'opzione `set-scale`, tramite la quale, se presente una scala di misura nell'immagine, è possibile valutare l'equivalenza tra la lunghezza di riferimento ed il numero di pixels corrispondenti.
- **Perimetro:** corrisponde alla lunghezza che determina il confine tra l'oggetto in analisi e lo sfondo.
- **Circolarità:** si tratta di un valore compreso tra 0 e 1. Se la morfologia dell'oggetto è comparabile a quella di un cerchio allora il parametro tende ad 1 altrimenti più si avvicina ad un poligono irregolare più la circolarità si avvicina allo 0.

$$\text{Circolarità} = \frac{4 * \pi * \text{Area}}{\text{Perimetro}^2} \quad (2.48)$$

- **Centroide:** il parametro corrisponde alle coordinate X e Y del baricentro dell'oggetto assumendo che esso presenti una densità omogenea in tutta la sua superficie.
- **Diametro di Ferret:** esso rappresenta la misura della distanza massima tra due punti della proiezione di un oggetto su di un piano bidimensionale.

2.5.2 Blender

Il software opensource Blender è stato utilizzato per ricreare una replica tridimensionale della geometria da indagare. Su di un'unica piattaforma consente di eseguire la modellazione, l'analisi e il rendering del sistema generato. È adatto a diversi ambiti applicativi per la modellazione digitale di oggetti bidimensionali o tridimensionali. Viene utilizzato per la produzione di film, cortometraggi e videogiochi fino all'uso in campo medico o biologico, un esempio è la ricostruzione geometrica di strutture proteiche. Esso consente di esportare i file generati in formato `.stl`, perfettamente compatibili con **OpenFoam**, l'applicativo utilizzato per condurre simulazioni di fluidodinamica computazionale. Il software è particolarmente versatile in quanto attraverso la funzionalità di scripting consente di fornire i comandi per la realizzazione della geometria attraverso un codice in linguaggio **Python** in modo da diminuire notevolmente i tempi di impostazione del caso studio, accelerando la fase di pre-processing di ogni simulazione.

In questa trattazione, gli oggetti vengono realizzati utilizzando una mesh superficiale definita attraverso superfici generate in modo da unire l'insieme di vertici che ne definiscono il contorno.

2.5.3 Cell Fracture

Volendo riprodurre fedelmente i pellets di catalizzatore utilizzati in laboratorio, essendo questi di forma piuttosto irregolare si è ritenuto procedere con la realizzazione di un impaccamento di sfere un approccio troppo approssimativo. Per ottenere una replica accurata e fedele, si è optato per la funzione **Cell fracture** presente nel software. Essa consente all'utente di riprodurre sugli oggetti creati il fenomeno della frattura casuale degli stessi, in modo da ridurli ad elementi di dimensione inferiore e forma disomogenea.[20] Realizzare la frattura manualmente richiederebbe molto tempo e non consentirebbe di riprodurre il fenomeno più volte in modo rigoroso. Utilizzando il tool invece, l'utente può impostare una serie di parametri che definiscono le caratteristiche della frattura stessa, rendendola riproducibile similmente infinite volte. Di seguito se ne riporta un breve elenco:

- **Source limit:** di default è impostato pari a 100, si tratta del numero di elementi che si vogliono generare a seguito della rottura dell'oggetto.

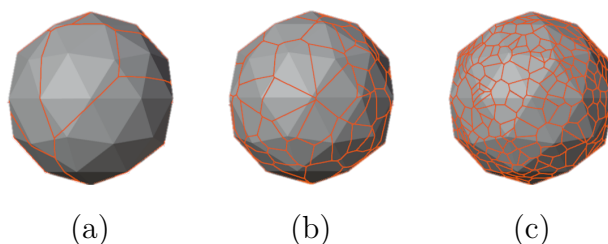


Figura 2.4: Source limit: a) 10, b) 100, c) 400

- **Noise:** il suo valore è compreso tra 0 e 1, definisce il grado di casualità con cui vengono tracciate le linee di separazione tra gli elementi generati. Un noise pari ad uno porta ad elementi molto diversi tra di loro, delimitati da contorni piuttosto irregolari, se pari a zero si ottiene un risultato più uniforme.

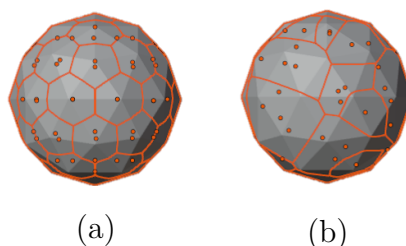


Figura 2.5: Frattura con noise: a) livello 0, b) livello 1

- **Margin:** il parametro consente di definire la distanza tra i frammenti al termine della fase generativa, è importante non diminuire troppo questo valore per evitare compenetrazioni tra i corpi generati.
- **Recursion:** definisce quante volte gli elementi generati da una prima frattura vengono nuovamente suddivisi, può essere applicato ai corpi più grandi, ai più piccoli oppure su di una serie scelta casualmente. Attraverso l'opzione **Clamp Recursion** è possibile impostare una soglia massima di elementi generabili.

Il meccanismo che genera la frattura all'interno degli oggetti si basa sull'*algoritmo di Voronoi*. Utilizzando diagrammi specifici, il software delimita le regioni di spazio che andranno a definire il frammento generato a partire da dei punti generatori. Ogni cella ne presenta uno e la frattura avviene verificando che l'area da attribuire al frammento corrisponda all'intera regione la cui distanza dall'origine di quella cella sia inferiore rispetto alla distanza da qualsiasi altra origine presente nel sistema. Il concetto viene riportato nella figura 2.6 dove si rappresenta un diagramma di Voronoi su di una geometria bidimensionale. Chiaramente si può notare come le linee in arancione definiscano la regione con origine P_5 e rappresentano il confine che delimita i punti più vicini a P_5 che a qualsiasi altro punto generatore. Questo tipo procedura in Blender risulta particolarmente valida in quanto gli oggetti creati sono sempre delimitati da superfici convesse che consentono di evitare le difficoltà di applicazione del metodo dovute alla presenza di concavità nella struttura geometrica degli oggetti stessi. Il grado di casualità con cui avviene il fenomeno di frantumazione dipende dalla regolarità con cui vengono posizionati i punti generatori all'interno dell'oggetto.

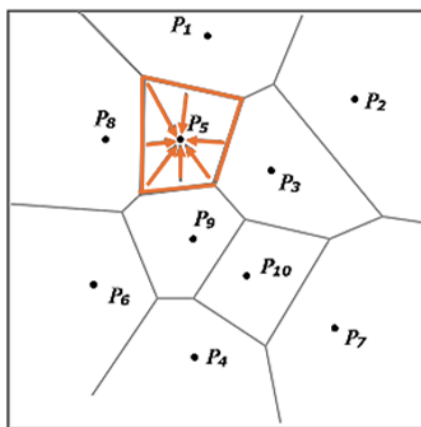


Figura 2.6: Diagramma di Voronoi bidimensionale

2.5.4 Rigid Body Dynamics (RBD)

Per passare dai singoli elementi all'impaccamento vero e proprio occorre effettuare una simulazione di corpi rigidi, ovvero una sotto-categoria delle simulazioni multi-corpo che valuta l'evolversi delle dinamiche relative al moto di corpi indeformabili soggetti a forze esterne.

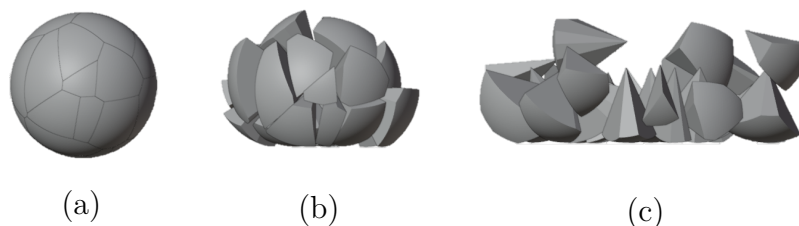


Figura 2.7: a) Timestep 1 b) Timestep 2 c) Timestep 3

Nel caso in analisi, la simulazione consente di creare gli oggetti ad una determinata altezza dal suolo, generare all'interno di essi il meccanismo di frattura visto precedentemente ed infine, tramite il tool di corpo rigido, farli precipitare su di una superficie apposita. Nel caso del reattore la superficie corrisponde alla base del cilindro che lo simula. L'oggetto a causa dell'urto si disgrega decomponendosi nei frammenti che lo costituiscono. Nella figura 2.7 si riportano tre steps successivi della simulazione.

I metodi disponibili per la riproduzione delle dinamiche legate alle leggi fisiche del fenomeno sono svariati e possono essere classificati in: *algoritmi di deposizione sequenziale(SD)*, *algoritmi di riarrangiamento collettivo(CR)*, *metodi basati sulla fisica*. [21] Nel primo caso, le particelle si posizionano in base alle interazioni con gli elementi già stabilizzati e non più in movimento, nel secondo si utilizza un approccio **Monte Carlo** ovvero gli elementi continuano a muoversi casualmente fino a che le sovrapposizioni degli stessi nel dominio si riducono a zero. Questo richiede elevati costi computazionali e non consente di ottenere una rappresentazione fisica dell'evolversi del processo di impaccamento. Nel caso in oggetto, viene utilizzata la terza metodologia che mira a rappresentare realisticamente le interazioni tra particelle e particelle o tra particelle e pareti, considerando ogni corpo come indeformabile. A questo scopo Blender si avvale della *Bullet Physics Library*, una libreria ricca di algoritmi capaci di replicare le interazioni in base al contatto rigido tra le superfici della mesh e determinare la velocità e la posizione dei corpi tramite la risoluzione delle leggi del moto di Newton-Eulero, capaci di valutare sia le dinamiche dei moti traslazionali che rotazionali. Il solutore si sviluppa su tre step successivi che vengono ripetuti ciclicamente. In un primo momento vengono individuati i corpi in collisione, successivamente risolte le forze normali, le forze

d'attrito e i momenti su di essi ed in ultimo avviene un'integrazione temporale attraverso la quale viene aggiornata la posizione e la velocità dei corpi per procedere alla simulazione dell'istante di tempo successivo. Questa metodologia viene definita *collision detection* e come si è accennato non si focalizza sul contatto in se tra le particelle ma si propone di determinare le condizioni del sistema dopo la collisione a partire da quelle note relative all'istante precedente al contatto tra i corpi. Di seguito se ne riporta una breve descrizione.

Considerando due oggetti generici i e j , mantenendosi ad una distanza positiva essi non sviluppano un contatto tra di loro, quando però questo parametro diventa negativo si può considerare avvenuta la collisione e si sviluppa una forza nel punto di contatto che corrisponde all'incognita da valutare attraverso la metodologia in oggetto.

$$\begin{cases} u_n > 0 & \implies f_n = 0 \\ u_n = 0 & \implies f_n \geq 0 \end{cases} \quad (2.49)$$

dove u_n è la velocità normale nel punto di contatto e f_n la forza normale nello stesso punto. Un analogo sistema può essere definito per le componenti tangenziali:

$$\begin{cases} u_t > 0 & \implies f_t = -\mu f_n \\ u_t = 0 & \implies f_t = -\mu f_n \leq f_t \leq \mu f_n \\ u_t < 0 & \implies f_t = \mu f_n \end{cases} \quad (2.50)$$

dove u_t è la velocità tangenziale mentre f_t , la forza tangenziale nel punto di contatto. Considerando la velocità come costituita da due componenti relative rispettivamente alla fase precedente (u^-) e successiva (u^+) alla collisione, è possibile esprimere le due componenti della velocità di collisione come media ponderata di queste.

$$u_n = \frac{u_n^+ + e_n u_n^-}{1 + e_n} \quad (2.51)$$

$$u_t = \frac{u_t^+ + e_t u_t^-}{1 + e_t} \quad (2.52)$$

dove e_n è il coefficiente di restituzione normale e e_t il coefficiente di restituzione tangenziale. L'energia viene dissipata a causa del moto locale relativo tra gli oggetti e la resilienza degli stessi a seguito dell'urto. Le equazioni del moto riferite ad una singola particella in un sistema bidimensionale, sono sintetizzabili con segue:

$$m\dot{\vec{U}} = \vec{F} + \vec{F}_{\text{ext}} \quad (2.53)$$

$$I\dot{\omega} = M + M_{\text{ex}} \quad (2.54)$$

dove m è la massa, I il momento di inerzia, $\dot{\vec{U}}$ la variazione della velocità e $\dot{\omega}$ la variazione della velocità angolare. Le somme riportate a destra delle equazioni

corrispondono all'insieme di forze o momenti che agiscono dall'esterno sui corpi in oggetto e le analoghe a cui i corpi stessi sono soggetti a causa dell'urto con le particelle adiacenti ad essi. La velocità U , se valutata in un preciso istante di tempo, può essere espressa in funzione delle componenti u^+ e u^- citate in precedenza. Dalle equazioni di moto delle particelle vengono definite le equazioni per il contatto tra queste:

$$\mathbf{u} = G\mathbf{U} \tag{2.55}$$

$$\mathbf{F} = G^T \mathbf{f} \tag{2.56}$$

dove G è una matrice che fornisce le informazioni relative alle particelle vicine a quella di interesse e viene aggiornata ad ogni iterata. Queste relazioni consentono di raggiungere l'obiettivo dell'analisi, ovvero determinare la forza di contatto per ogni urto. Come accennato in precedenza, essa sarà costituita da una componente normale ed una tangenziale e corrisponderà alla somma tra la forza dovuta al moto della particella e le forze determinate tra l'oggetto di interesse e i corpi confinati con lo stesso. Risulta facilmente intuibile che più aumenta il numero di elementi e più questi presentano forme e caratteristiche disomogenee più la complessità nella risoluzione delle equazioni di moto aumenta. Nella libreria `Bullet` il problema viene risolto applicando il metodo risolutivo di *Gauss-Seidel*. [22] Tra gli svantaggi del tool comunemente si riscontra la complessità nel valutare i fenomeni di attrito statico nel sistema in analisi e i tempi di simulazione molto estesi necessari per riprodurre impaccamenti costituiti da un elevato numero di elementi. Nel caso in oggetto, trattandosi di un reattore di piccole dimensioni e non dovendo considerare superfici inclinate o corpi soggetti ad accelerazioni improvvise che rendono l'attrito statico rilevante, i due aspetti negativi evidenziati si sono ritenuti poco significativi e di conseguenza trascurabili.

A livello pratico questa tipologia di simulazione offre l'opportunità di impostare diversi parametri al fine di rendere la riproduzione il più realistica possibile. La prima distinzione tra gli oggetti avviene impostando il tipo di corpo rigido. Una configurazione `passive` viene attribuita a quei corpi che resteranno immobili durante tutta la simulazione ma con i quali gli elementi `active` possono interagire. Quest'ultimi sono quelli effettivamente soggetti al campo di forze presente nel sistema, col passare del tempo dall'istante iniziale a quello finale, assumono posizioni diverse. Oltre alla massa, è inoltre possibile impostare un fattore d'attrito per definire quanto facilmente gli oggetti scorrono sulle superfici ed un fattore di elasticità o restituzione per determinare quanto gli elementi rimbalzano a seguito dell'urto con altri corpi. Per permettere la risoluzione iterativa delle dinamiche della scena è inoltre necessario definire la `Collision Shape` degli oggetti, ovvero la forma che viene attribuita all'oggetto nell'istante in cui avviene la collisione. Tra le alternative proposte si ha la configurazione `Convex Hull` attraverso la quale il software approssima i corpi a gusci convessi. Si tratta di un'approssimazione in

certi casi anche considerevole tuttavia, può essere valida se è necessario risolvere la dinamica in tempi ragionevolmente brevi. Se si opta per la configurazione **Mesh** infatti, Blender utilizza una forma dettagliata dell'oggetto basandosi sulla mesh dello stesso, questo fa sì che il costo computazionale aumenti notevolmente e che le simulazioni risultino decisamente più onerose. Nel caso di geometrie regolari infine, è possibile impostare la configurazione **Sphere**, **Cylinder** o **Box** a seconda che siano coinvolti oggetti sferici, cilindrici o cubici. Riassumendo, il software è capace di caratterizzare qualsiasi tipo di corpo: leggero, pesante, caratterizzato da superfici lisce oppure ruvide, è però significativa l'abilità dell'utente nel determinare la combinazione corretta di parametri che renda la replica fedele e realistica.

L'attenzione alla metodologia utilizzata per generare il mezzo poroso è necessaria in quanto le proprietà del letto non solo vengono influenzate dalla morfologia dei pellets, ma anche dal metodo di deposizione al quale si attribuisce un ruolo cruciale della determinazione dei vuoti del mezzo. Per questo motivo, anche nei casi reali, si cerca di evitare una caduta degli elementi troppo veloce, che genererebbe un impaccamento caotico ed irregolare, per prediligere l'utilizzo di procedure lente spesso correlate da vibrazioni del sistema. La frequenza e l'ampiezza delle vibrazioni vanno scelte opportunamente in modo da evitare fenomeni di attrito eccessivi capaci di corrodere i pellets e modificarne quindi la forma.

Nel capitolo successivo si riporta una descrizione del tool utilizzato per condurre l'analisi fluidodinamica multi-scala del sistema.

Capitolo 3

Metodi Computazionali

Con l'obiettivo di indagare l'evolversi dei fenomeni di trasporto all'interno del letto impaccato, sono state implementate le equazioni di governo, descritte precedentemente, all'interno della geometria tridimensionale utilizzando il software **OpenFOAM** (Open Field Operation and Manipulation), versione 8. Essendo opensource, l'applicativo risulta particolarmente versatile, consente infatti di modificare le librerie e i solver rendendoli capaci di adattarsi il più possibile alle esigenze dello studio. Il *toolbox*, per risolvere le leggi alla base dei fenomeni di trasporto, utilizza il metodo dei volumi finiti e come linguaggio di programmazione **C++**. Il software consente di eseguire sia la fase di pre-processing, tramite la quale viene definito il volume su cui eseguire l'analisi e la griglia con cui trattarlo, sia la fase di post-processing avvalendosi dell'applicativo **ParaView**, anch'esso opensource.

3.1 Metodo dei Volumi Finiti

OpenFOAM come schema di discretizzazione utilizza il metodo dei volumi finiti (FVM). Rispetto alle differenze finite e agli elementi finiti, esso sembra essere più flessibile e particolarmente adatto alla risoluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali simili a quelle che descrivono i fenomeni di trasporto di cui di seguito si riporta la forma generica:

$$\underbrace{\rho \frac{\partial \phi}{\partial t}}_{\text{accumulo}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho U_i \phi)}_{\text{convezione}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right)}_{\text{diffusione}} + \underbrace{S_\phi}_{\text{termine sorgente}} \quad (3.1)$$

dove ρ è la densità, ϕ è la grandezza soggetta al fenomeno di trasporto e Γ il coefficiente di diffusione molecolare misurato in m^2/s . A causa della dipendenza da derivate temporali e spaziali e non essendo lineari, questo tipo di espressioni necessita una metodologia di risoluzione numerica e non analitica. Il metodo dei

volumi finiti prevede la divisione del dominio computazionale in celle delimitate da facce piane, non sovrapponibili, caratterizzate da strutture regolari senza alcun tipo di intersezione. Di seguito si riporta, a titolo di esempio, la suddivisione di un generico dominio.[23]

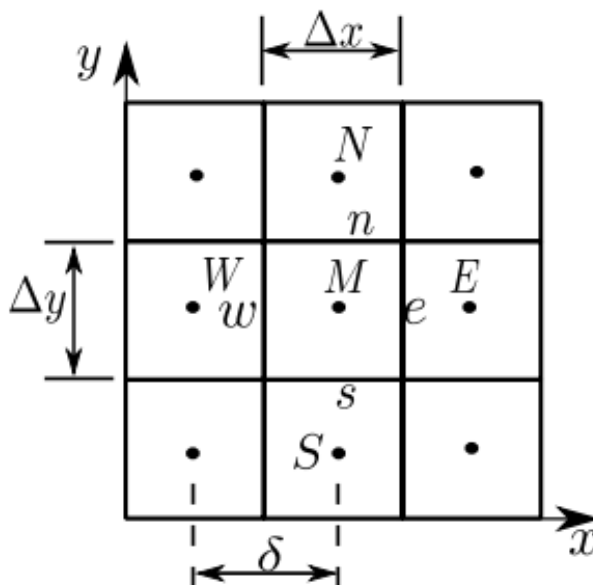


Figura 3.1: Schematizzazione della suddivisione del dominio computazionale con il metodo dei volumi finiti

Le lettere maiuscole **S,N,W,E** e **M** indicano il punto centrale della cella, **M** corrisponde al volume principale le altre rappresentano i volumi che lo circondano. Le lettere minuscole indicano le facce del volume principale. Ogni faccia è condivisa con un'unica altra cella del dominio. La somma di tutte le celle generate deve essere coincidente all'intero volume del fluido che si vuole simulare. Il flusso numerico viene conservato tra celle confinanti in quanto il metodo utilizza come approccio il bilancio, infatti per ogni cella in cui è suddiviso il dominio computazionale, definita *volume di controllo*, viene risolto un bilancio locale preservando di conseguenza la conservazione globale delle proprietà del fluido in analisi. Il metodo prevede che le grandezze rimangano costanti all'interno della cella e che il valore della proprietà ϕ venga definito e risolto al centro della stessa. L'obiettivo della metodologia consiste nel trasformare le equazioni alle derivate parziali in equazioni algebriche generando un'insieme di valori corrispondenti alla soluzione delle equazioni in un preciso punto all'interno del dominio computazionale.

Il procedimento utilizzato per la risoluzione delle equazioni prevede inizialmente la

loro integrazione su tutto il volume di controllo:

$$\int_{c.v.} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{c.v.} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho U_i \phi) dV = \int_{c.v.} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) dV + \int_{c.v.} S_\phi dV \quad (3.2)$$

Occorre trasformare gli integrali di volume in integrali di superficie per il termine diffusivo ed il contributo convettivo dell'equazione. Questo è possibile applicando il teorema di Gauss come riportato di seguito:

$$\int_{c.v.} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho U_i \phi) dV = \int_{c.s.} \rho U_i \phi n_i dA \quad (3.3)$$

$$\int_{c.v.} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} \right) dV = \int_{c.s.} \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} n_i dA \quad (3.4)$$

dove A è la superficie che delimita il volume di controllo e n_i il vettore normale ad ogni i -esima faccia della cella. Sostituendo nell'equazione (3.2), assumendo il sistema stazionario, si ottiene:

$$\int_{c.s.} \rho U_i \phi n_i dA = \int_{c.s.} \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i} n_i dA + \int_{c.v.} S_\phi dV \quad (3.5)$$

La valutazione del termine convettivo richiede di conoscere il valore al centro della faccia ma risulta noto solamente il valore al centro della cella. Per questo motivo viene approssimato attraverso un bilancio integrale che per una generica cella cubica assume la forma seguente:

$$\int_{c.s.} \rho U_i n_i \phi dA = \rho [(AU\phi)_w - (AU\phi)_e + (AV\phi)_s - (AV\phi)_n + (AW\phi)_t - (AW\phi)_b] \quad (3.6)$$

dove U, V, W sono le velocità nelle tre direzioni degli assi cartesiani e gli indici w, e, s, n, t, b sono i versori delle facce del cubo: ovest, est, sud, nord, top, bottom. Per ogni traiettoria del moto viene valutato il contributo entrante al volume di controllo a cui verrà sottratta la componente uscente nella stessa direzione. Analogamente, il termine diffusivo richiede di conoscere il valore del gradiente della proprietà al centro della faccia, tuttavia essendo noto soltanto il valore al centro della cella, esso presenta la forma seguente:

$$\int_{c.s.} \rho U_i \phi n_i dA = - \left[\left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w + \left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e + \left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s + \left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n + \left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_t + \left(A\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_b \right] \quad (3.7)$$

Il termine sorgente viene assunto pari al suo valore medio sul volume di controllo:

$$\int_{c.v.} S_\phi dV \approx \bar{S}_\phi V \quad (3.8)$$

Si sono in questo modo ottenute delle equazioni algebriche facilmente risolvibili (3.6), (3.7), (3.8). Per procedere nella risoluzione occorre conoscere i valori delle variabili sulle facce delle celle, a questo scopo vengono utilizzate tecniche di interpolazione riportate nella sezione seguente.

3.1.1 Discretizzazione spaziale

Per ottenere il valore delle variabili al centro delle facce, considerando che il metodo dei volumi finiti permette di conoscere solo il valore al centro della cella, occorre adottare tecniche di interpolazione.[24] Uno degli schemi più comuni è l'Upwind. Esso permette di determinare il valore della variabile di interesse ϕ al centro della faccia tenendo in considerazione la direzione principale del flusso nel sistema.

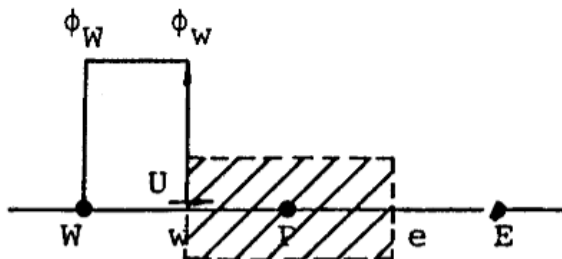


Figura 3.2: Discretizzazione Upwind

La metodologia consiste nell'assumere il valore sulla faccia della cella pari al valore che la variabile assume nel nodo al centro della cella precedente, ovvero la cella appena attraversata dal flusso.

$$\begin{aligned} \phi_w = \phi_W \quad \text{e} \quad \phi_e = \phi_P \quad (\text{U da ovest a est}) \\ \phi_w = \phi_P \quad \text{e} \quad \phi_e = \phi_E \quad (\text{U da est a ovest}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Considerando un caso semplificato, senza accumulo e generazione, in un dominio monodimensionale in cui il fluido si muove da ovest verso est, l'equazione di trasporto si semplifica notevolmente. Essa presenta solo il termine diffusivo e convettivo ed assume la forma seguente:

$$[(\rho U \phi)_e - (\rho U \phi)_w] = \left[\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] \quad (3.10)$$

Approssimando le derivate con il metodo delle differenze finite e sostituendo le equazioni (3.9), si ricava:

$$[(\rho U \phi)_P - (\rho U \phi)_W] = \left[\left(\Gamma \frac{\phi_E - \phi_P}{x_E - x_P} \right) - \left(\Gamma \frac{\phi_P - \phi_W}{x_P - x_W} \right) \right] \quad (3.11)$$

Moltiplicando i vari termini e mettendo in evidenza i valori della variabile ϕ nelle tre celle analizzate, è possibile ricavare:

$$a_P \phi_P = a_W \phi_W + a_E \phi_E \quad (3.12)$$

$$a_E = \frac{\Gamma}{x_E - x_P} \quad (3.13)$$

$$a_W = \frac{\Gamma}{x_P - x_W} + \rho U \quad (3.14)$$

$$a_P = \frac{\Gamma}{x_E - x_P} + \frac{\Gamma}{x_P - x_W} + \rho U \quad (3.15)$$

Occorre ora definire il numero di Péclet di cella attraverso l'equazione seguente:

$$Pe_c = \frac{\Delta x^2 / (\Gamma / \rho)}{\Delta x / U} = \frac{\rho U \Delta x}{\Gamma} \quad (3.16)$$

dove: Δx è la dimensione della cella, Γ è il coefficiente di diffusione, ρ è la densità del fluido e U è la velocità del fluido. Esso esprime il rapporto tra il tempo associato al fenomeno diffusivo e il tempo di permanenza all'interno della cella. Sostituendo il parametro all'interno dell'equazione (3.12) esplicitandone i coefficienti con le formule (3.13), (3.14) e (3.15), si ottiene:

$$(Pe_c + 1)\phi_W - (Pe_c + 2)\phi_P + (1)\phi_E = 0 \quad (3.17)$$

$$(Pe_c + 1)\phi_{i-1} - (Pe_c + 2)\phi_i + (1)\phi_{i+1} = 0 \quad (3.18)$$

Risolvere l'equazione ottenuta in ogni cella in cui è discretizzato il dominio computazionale, equivale alla risoluzione di un sistema lineare. Il metodo è del primo ordine e in quanto tale, risulta stabile ed incondizionatamente limitato. Considerando il valore sulla faccia pari a quello al centro della cella precedente, non garantisce l'accuratezza in caso di variazioni repentine delle variabili all'interno del volume costituente la cella. Questo può portare ad errori significativi se si utilizza il metodo in problemi caratterizzati da considerevoli gradienti delle grandezze fisiche o flussi variabili. L'errore numerico ad esso associato è lineare rispetto alla dimensione delle celle e viene definito *diffusione numerica*. Lo schema risulta adatto in sistemi dominati dalla convezione permeati da un flusso allineato alla griglia.

Per affinare il risultato una valida alternativa è il metodo **Linear Upwind**. [25]

Similmente al caso precedente, viene sviluppato in modo tale da tenere in considerazione la direzione del flusso, motivo per cui risulta adatto a sistemi dominati dalla convezione. È meno robusto del precedente e non limitato. Si tratta di uno schema del secondo ordine e, in quanto tale, permette di ottenere soluzioni più accurate. Occorre fare però attenzione alla realizzazione della griglia, se non risulta sufficientemente fitta anche in questo caso è possibile riscontrare errori dovuti alla diffusione numerica. L'errore sarà proporzionale al quadrato della dimensione delle celle. Il metodo differisce da quello descritto in precedenza in quanto i valori sulla faccia non vengono determinati uguagliandoli a quelli valutati al centro della cella a monte, ma tramite un'interpolazione di cui di seguito si riportano le equazioni:

$$\frac{\phi_e - \phi_P}{x_e - x_P} = \frac{\phi_P - \phi_W}{x_P - x_W} \quad (3.19)$$

Nel caso di griglia regolare si ottiene:

$$\begin{aligned} \phi_e &= 1.5\phi_P - 0.5\phi_W \\ \phi_w &= 1.5\phi_W - 0.5\phi_{WW} \end{aligned} \quad (3.20)$$

dove, come riportato nella figura 3.3, ϕ_W corrisponde al centro della cella a ovest rispetto a quella considerata, mentre ϕ_{WW} al centro della cella ancora precedente.

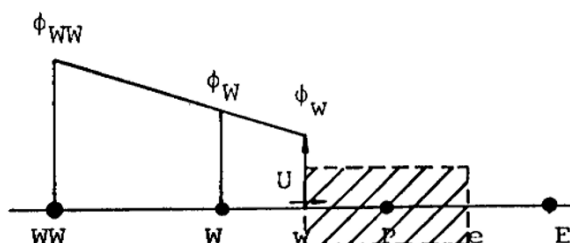


Figura 3.3: Discretizzazione Linear Upwind

I metodi del secondo ordine sono maggiormente accurati ma richiedono tempi computazionali maggiori. Per ovviare a questa complicazione spesso li avviano le simulazioni con metodi del primo ordine e se ne utilizza la soluzione per inizializzare i metodi nel secondo. Se si necessita di una maggiore precisione è possibile utilizzare metodi del terzo ordine, un esempio è il metodo QUICK. Nel caso di simulazioni transitorie sarà necessaria una discretizzazione spaziale ed una temporale.

3.2 Impostazione FoamCases

Ogni simulazione si sviluppa attraverso un numero minimo di file organizzati all'interno di specifiche cartelle e sottocartelle la cui struttura tipica viene descritta di seguito:

- **0:** all'interno di questa cartella viene inserito un file per ogni variabile di interesse. A sua volta esso contiene la definizione della grandezza in termini di unità di misura, condizioni iniziali e condizioni al contorno applicabili sia a campi scalari che vettoriali. Alcuni esempi sono la condizione *fixedValue* che specifica il valore sulla superficie del dominio, *zeroGradient* che impone un gradiente nullo della grandezza nella direzione normale alla faccia di confine o *symmetry* per cui la soluzione dell'equazione al contorno del dominio viene riflessa esattamente sul lato opposto dello stesso.
- **constant:** in essa viene inserita la cartella *polyMesh* all'interno della quale si riporta una descrizione completa di tutte le informazioni relative alla generazione della griglia, ordinate in file denominati ad esempio *boundary*, *faces*, *neighbour*, *owner*, *points*. In constant è possibile definire anche le proprietà fisiche del sistema come diffusività o conducibilità delle specie oltre che la tipologia di simulazione se laminare o turbolenta (Laminar, Reynolds-Average Navier-Stokes, Large Eddy Simulation).
- **system:** contiene almeno tre file: *controlDict* all'interno del quale vengono specificate tutte le informazioni sulla durata della simulazione, numero di time steps e la tipologia di iterata da cui proseguire nella risoluzione delle equazioni, *fvSchemes* in cui definire gli schemi di discretizzazione che il solver dovrà utilizzare in caso di divergenza, gradiente, laplaciano o qualsiasi altra operazione matematica necessaria ed *fvSolution* dove vengono impostati i solutori da richiamare, il grado di tolleranza da utilizzare per determinare la convergenza della simulazione e, se necessari, i fattori di rilassamento. Comunemente vengono aggiunti i files *blockMeshDict* e *snappyHexMeshDict* per definire il dominio dell'analisi e le specifiche sulla realizzazione della Mesh come il numero di discretizzazioni, il grado di raffinamento e i parametri con cui verificarne la qualità.
- **time directory:** in caso di simulazioni transitorie, è possibile salvare i file relativi alla soluzione di ogni timestep indagato. Per problemi stazionari invece, verranno salvati ad ogni iterata fino al raggiungimento della convergenza.[26]

3.2.1 Pre-processing

In questa fase l'utente deve definire il volume di controllo della sua simulazione tramite il file `blockMeshDict`. La struttura più semplice prevede l'utilizzo di un cubo ma aumentando il numero di vertici o utilizzando funzioni specifiche è possibile costruire volumi cilindrici, archi o strutture più complesse. Nello stesso file viene definito il numero di celle con cui si vuole discretizzare ogni lato del volume in oggetto e si associa ad ogni faccia dello stesso, il tipo di boundary corrispondente. Ad esempio, la faccia di ingresso del fluido viene comunemente denominata *inlet* mentre quella di uscita *outlet*, la nomenclatura non è fissa ma necessariamente va mantenuta coerente in ogni documento della simulazione.

Per definire la griglia computazionale viene utilizzato il tool `snappyHexMesh` il quale è in grado di leggere un file `.stl` inserito all'interno della sottocartella `constant/triSurface`.^[27] Questo definisce le superfici delimitanti il sistema reale e nel caso studiato in questa tesi, rappresenta l'impaccamento di pellets catalitici generato attraverso il software `Blender`. All'interno del file `snappyHexMeshDict` si inserisce con l'opzione `locationInMesh`, una generica coordinata contenuta all'interno del fluido. Un possibile metodo per determinarla consiste nel visualizzare il file `.stl` sull'applicativo `Paraview`. Utilizzando la funzione `slice` è possibile ricavare una superficie di spessore infinitesimo dell'impaccamento. In essa è facilmente distinguibile l'area adibita al fluido e l'area relativa ai pellets costituenti l'impaccamento. Per completare l'analisi, al sistema viene aggiunta una sfera, variandone le coordinate relative al suo centro è possibile posizionarla all'interno di una sezione adibita al passaggio del fluido ed ottenere quindi il dato necessario da inserire nella sezione `locationInMesh`. A questo punto, l'applicativo procederà nel realizzare una discretizzazione il più regolare possibile del volume tramite steps successivi di raffinamento impostati dall'utente. Nel caso più generico si distinguono 3 fasi:

1. *castellation phase*: in primo luogo, si adatta una griglia esaedrica alla superficie di interesse, tutte le celle esterne ad essa vengono eliminate.
2. *snap phase*: si tratta della fase di raffinamento, i vertici che dallo step precedente fuoriescono dalla linea di contorno definita dal file `.stl` vengono riposizionati ed iterativamente vengono modificate le celle che non soddisfano i criteri di qualità fino al raggiungimento di una griglia soddisfacente.
3. *layer addition phase*: si tratta di un raffinamento opzionale che consente di aggiungere sulla superficie ulteriori celle esaedriche. L'obiettivo è migliorare la qualità della griglia nelle zone dove gli effetti di bordo, dovuti alla presenza delle pareti, possono essere particolarmente rilevanti sui fenomeni di trasporto.

Giunto a questo punto, l'utente può verificare il risultato ottenuto tramite il comando `checkMesh`. Attraverso questo tool è possibile verificare che i parametri

relativi alla qualità della griglia computazionale siano rispettati, essi dipendono dalla natura di ogni singola cella. Valori troppo discostati potrebbero portare a risultati irrealistici o a difficoltà nella risoluzione delle equazioni da parte del solver. Alcuni esempi sono la *skewness* che indica quanto la cella risulta irregolare e si discosta dalla forma ideale che si era impostata o *aspect ratio* che identifica eventuali distorsioni o allungamenti nella forma della cella che ne potrebbero complicare la risoluzione in termini di gradienti o interpolazioni.[26]

3.2.2 Solver

Con il termine **solver** si intende un pacchetto di codici adibiti alla risoluzione di un problema specifico. I solver più semplici trattano problemi monofase isotermi in cui sono coinvolti fluidi incomprimibili, casi più complessi riguardano sistemi reattivi o multifase. L'applicativo contiene metodi di risoluzione del campo di moto sia per sistemi laminari che turbolenti. In questo studio è stato utilizzato il solver stazionario `simpleFoam`. Esso si avvale dell'algoritmo **SIMPLE** (SemiImplicit Method for Pressure Linked Equations) per risolvere il problema dell'accoppiamento pressione velocità. Utilizzare unicamente l'equazione di Navier-Stokes e la legge di continuità non è infatti sufficiente al fine di ricavare sia la pressione che il campo di moto.[28] Questo è dovuto al fatto che la pressione compare come termine incognito solo nel bilancio di quantità di moto e non in entrambe. Se il fluido è comprimibile, è possibile risolvere il problema introducendo una legge di stato che a partire dalla densità ottenuta dall'equazione di continuità, permetta di calcolare il campo di moto con l'equazione di Navier-Stokes. Spesso però si ha a che fare con fluidi incomprimibili, per i quali l'algoritmo esegue un calcolo iterativo, ne vengono riportati gli steps di seguito:

1. ipotizzato un valore di pressione viene risolto il campo di moto attraverso l'equazione di Navier-Stokes
2. il campo di moto verrà quindi utilizzato per ricavare la nuova pressione attraverso l'equazione di Poisson riportata in notazione indiciale di seguito. Questa viene ricavata applicando la divergenza al bilancio di quantità di moto e sostituendo l'equazione di continuità.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right) = - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \rho U_i U_j}{\partial x_j} \right) \quad (3.21)$$

3. i due valori di pressione, quello ipotizzato al primo punto e quello calcolato al secondo, vengono confrontati. Se non sono sufficientemente simili, si procede con una nuova iterata rivalutando il campo di moto con la nuova pressione calcolata al punto due, interrompendo la procedura raggiunta la convergenza.

Il secondo solver utilizzato permette di risolvere il bilancio relativo all'età media del fluido all'interno del mezzo poroso. Esso è stato sviluppato appositamente in quanto non disponibile tra i solver forniti da `OpenFoam`. L'elaborazione richiede una cartella denominata `make` all'interno della quale sono contenuti due file: in `options` sono definite le librerie e le cartelle da richiamare in quanto necessarie per la corretta compilazione del solutore e in `files` vengono elencati i files sorgenti da compilare. A questo materiale si aggiungono due documenti: `createFields.H` ed uno scelto arbitrariamente a nome del solver stesso, nel caso specifico, `meanAgeTransportFoam.C`. L'algoritmo di calcolo è stato concepito per la risoluzione, ad ogni iterata, delle due equazioni riportate di seguito:

$$\nabla \cdot (\phi_f \cdot M_1) - \nabla \cdot (D_m \nabla M_1) = 1 \quad (3.22)$$

$$\nabla \cdot (\phi_f \cdot M_2) - \nabla \cdot (D_m \nabla M_2) = 2 \cdot M_1 \quad (3.23)$$

dove M_1 corrisponde al primo momento della curva di *breakthrough*, mentre M_2 al secondo momento. Completata l'impostazione, il solver andrà compilato utilizzando il comando `wmake`.

3.2.3 Post-processing

Per le simulazioni svolte all'interno di questo lavoro l'attività di *post processing* è stata eseguita attraverso un codice Python che riassume in un unico file di output tutti i risultati di interesse avvalendosi dell'utilizzo di `function objects`. Si tratta di funzioni inserite al fondo del file `system/controlDict` attraverso le quali è possibile ottenere un feedback immediato al termine della simulazione senza modificare il codice del solver. Per le funzioni utilizzate in questo lavoro è stato necessario definire la tipologia della funzione e la libreria che ne contiene la definizione, la regione del dominio computazionale su cui si desidera svolgere l'analisi e la grandezza fisica da indagare. Le tipologie implementate nel presente lavoro sono le seguenti:

- `volAverage`: consente di calcolare il valore medio di un campo scalare o vettoriale sul volume d'interesse, è stata utilizzata per valutare la media volumetrica della velocità nel dominio.
- `areaAverage`: analoga alla precedente, consente di ottenere il valore medio della grandezza su di una superficie, è stata valutata per ottenere il campo di moto medio in ingresso ed in uscita al volume di controllo.

In aggiunta alle precedenti sono state utilizzate due `codedFunctionObject` per valutare la tortuosità all'interno del mezzo poroso ed i momenti nelle simulazioni relative al trasporto dello scalare. Queste funzioni sfruttano le librerie dell'applicativo per ottenere i dati necessari alla valutazione di parametri più complessi che

richiedono alcuni passaggi matematici aggiuntivi assenti nelle funzioni proposte dal software. Per la tortuosità viene valutato il rapporto tra la velocità nella direzione principale del flusso integrata su tutta la griglia, rispetto alla velocità assoluta U_{mag} anch'essa valutata su ogni cella. Nel caso dei momenti la funzione consente di comprenderne il loro valore medio sulla superficie di uscita del dominio e mediarlo sul flusso che l'attraversa.

Il codice valuta inoltre, la porosità del mezzo tramite il rapporto tra il volume riportato nel file `checkMesh`, somma del volume di ogni singola cella generata, e il volume totale del dominio definito nel `BlockMesh`. Utilizzando la velocità media nella direzione principale del flusso, moltiplicandola per la porosità del mezzo, viene calcolata la velocità di Darcy. Quest'ultima, inserita nella formula seguente, restituisce la permeabilità che consente di completare la caratterizzazione del sistema.

$$k = \frac{U * d * \nu}{\Delta p} \quad (3.24)$$

dove d è il diametro caratteristico dei pellets costituenti il mezzo poroso, ν la viscosità cinematica del fluido permeante e Δp la differenza di pressione tra l'uscita e l'ingresso del sistema.

Valutazioni più qualitative sono state dedotte avvalendosi dell'applicativo `ParaView` tramite il quale è possibile visualizzare, attraverso un'interfaccia grafica, il flusso ed il fenomeno di trasporto dello scalare all'interno del letto impaccato ad ogni timestep della simulazione salvato. Leggendo i dati della simulazione esso fornisce un modo alternativo per condurne l'analisi, ad esempio sezionando il volume computazionale ed analizzando i risultati ottenuti su di superfici, punti, linee o piani specifici, scelti e creati appositamente dall'utente. Queste funzioni sono definite `filters`. Tra i più comuni si riscontrano le `slices` utilizzate per generare sezioni del dataset, le `clip` utilizzate per eliminare sezioni intere di dati che si trovano all'esterno di una geometria specifica (cubica o sferica) e lo `stream tracer` capace di visualizzare le linee di flusso di un campo vettoriale evidenziandone l'intensità e la direzione.

Capitolo 4

Set-up numerico

All'interno di questo capitolo vengono descritte con precisione le procedure utilizzate per eseguire l'analisi geometrica del reattore a letto impaccato nonché l'impostazione delle simulazioni effettuate in `OpenFoam` al fine di caratterizzare un analogo reattore industriale.

4.1 Ricostruzione geometrica

Il reattore utilizzato in sede di laboratorio per effettuare prove sperimentali sulla reazione di Aqueous Phase Reforming presenta un diametro pari a 9 mm ed un'altezza pari a 20 mm . Al suo interno vengono inseriti i pellets catalitici costituenti l'impaccamento. Siccome questi presentano un diametro medio in prima approssimazione pari ad 1 mm , il rapporto tra diametri caratteristici è circa pari a 9. Questo valore fa sì che il caso in analisi risulti piuttosto critico per quanto riguarda gli effetti di bordo.[29] Tipicamente infatti, i reattori a letto fisso possono essere particolarmente influenzati dalla presenza della parete la quale può ostacolare il moto del fluido, lo scambio termico o il trasporto dei reagenti, favorendo la formazione di zone stagnanti. In letteratura queste conseguenze sono ritenute trascurabili per rapporti di diametri caratteristici uguali o superiori a 9.[30] Nonostante si tratti di una regola empirica, che può variare in base alle condizioni operative o alle specificità del sistema, viene comunemente utilizzata per stimare la complessità del comportamento del fluido all'interno del reattore, motivo per cui le simulazioni effettuate hanno richiesto un'analisi accurata e precisa.

Come accennato in precedenza, al fine di ottenere una caratterizzazione realistica del sistema in oggetto e superare le criticità appena riportate, si è deciso di riprodurre la morfologia accuratamente considerando trascurabili le microporosità all'interno delle particelle stesse. Questo è stato possibile realizzando un tool automatizzato costituito da tre codici Python in grado di confrontare i dati sperimentali ottenuti

con Imagej e le riproduzioni digitali tridimensionali realizzate utilizzando il software Blender. Nelle sezioni successive vengono riportati i passaggi chiave dello studio.

4.1.1 Set-up del software ImageJ

Le immagini riportate di seguito rappresentano i frammenti di carbone attivo utilizzati in laboratorio. Vengono inseriti all'interno del reattore a letto fisso in modo da costituirne la struttura catalitica necessaria alla conversione dei reagenti nel prodotto desiderato. Appare evidente, senza particolari analisi quantitative, che i frammenti sono particolarmente irregolari sia a livello morfologico che dal punto di vista dimensionale, motivo per cui si è ritenuta la tradizionale approssimazione con particelle sferiche eccessiva e poco accurata. Sono state quindi realizzate le seguenti fotografie prelevando per ognuna di esse un campione casuale di elementi casualmente disposti su di un supporto piano di colore bianco, facilmente distinguibile dal nero degli oggetti in analisi. Per garantire una caratterizzazione specifica di ciascuna particella, è stato fondamentale evitare sovrapposizioni tra le stesse assicurandosi che fossero intervallate da molteplici pixels chiari. Inoltre, i frammenti sono stati lasciati cadere sul supporto in modo da disporli nella configurazione che assumerebbero realmente con l'obiettivo di renderne la caratterizzazione il più accurata e veritiera possibile. I campioni analizzati sono tre per un totale di 156 elementi distinti.



Figura 4.1: Campioni di carbone attivo

Le immagini sono state sottoposte ad una fase di *pre-processing* analoga a quella descritta nel paragrafo 2.4. Dopo essere state caricate nel software si procede con la segmentazione della rappresentazione. Impostando l'immagine in 8 bits tramite la funzione `Image/type` è possibile procedere con il `Threshold` della stessa. La soglia di distinzione è stata determinata utilizzando la metodologia presente di default nel software in quanto la differenza tra gli elementi di interesse e lo sfondo era sufficientemente chiara da garantire risultati soddisfacenti e consentire l'analisi dell'immagine complessiva senza richiederne la suddivisione in ogni suo singolo

elemento. Determinare la soglia manualmente avrebbe compromesso l'uniformità dell'analisi dei dati, era infatti indispensabile che le tre immagini a disposizione venissero analizzate in maniera analoga così da ottenere risultati omogenei e confrontabili.



Figura 4.2: Immagini dei campioni sperimentali a seguito della segmentazione

Prima di procedere con la valutazione quantitativa di ogni frammento, occorre rendere l'immagine binaria attraverso i comandi `Process/Binary/makeBinary`. Il risultato, riportato nella figura 4.3, consiste in una raffigurazione chiara che evidenzia le particelle grazie al deciso contrasto con lo sfondo nero. Ora il software è in grado di proseguire con l'analisi in quanto capace di distinguere ogni pixel attribuendolo ad un oggetto se bianco, allo sfondo se nero. Siccome i dati vengono forniti in numero di pixels e non in unità di misura utilizzate nel Sistema Internazionale, si è valutata un'opportuna equivalenza. Data la presenza di un calibro in ognuna delle immagini intere, è stato possibile tramite la funzione `Set Scale` presente in ImageJ, valutare la corrispondenza tra 32 pixels ed un millimetro.

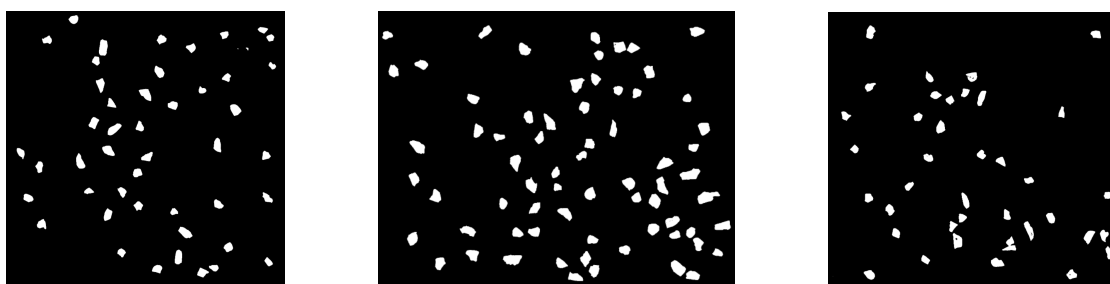


Figura 4.3: Immagini binarie dei campioni sperimentali

Tra tutti i parametri a disposizione per caratterizzare i frammenti si è scelto di descrivere le particelle tramite la circolarità delle stesse e il loro diametro

equivalente, ovvero il diametro del cerchio di area pari all'area del frammento.

$$\text{Circolarità} = \frac{4\pi \cdot \text{Area}}{\text{Perimetro}^2} \quad (4.1)$$

$$d_{eq} = \frac{2 \cdot \sqrt{\frac{\text{Area}}{\pi}}}{32} \quad (4.2)$$

Il valore di diametro equivalente viene diviso per 32 in modo da esprimerlo in *mm* e non in pixels. Poiché alla fine del processo è necessario confrontare elementi tridimensionali con corpi bidimensionali, è fondamentale una caratterizzazione morfologica e dimensionale dei frammenti. Pertanto, si è ritenuto indispensabile analizzare almeno due grandezze. Utilizzare esclusivamente la circolarità avrebbe garantito una sufficiente accuratezza nella riproduzione della forma degli oggetti ma probabilmente questi sarebbero risultati o troppo piccoli o troppo grandi se confrontati con i frammenti reali. Aggiungendo il diametro equivalente si vincola la riproduzione anche a livello dimensionale rendendo la caratterizzazione più completa. I valori numerici sono stati ottenuti tramite i comandi **Analyze/AnalyzeParticles** dopo essersi assicurati nella sezione **Set Measurements** che le variabili di interesse fossero selezionate. Il software fornisce la circolarità e l'area dei corpi. Il diametro equivalente è stato valutato a posteriori attraverso la formula inversa dell'area. Per facilitare l'analisi, tutti i dati sono stati raggruppati in un unico file di testo. Sono stati depurati di tre valori, si trattava di risultati la cui circolarità era esattamente pari ad uno, probabilmente un errore di risoluzione per il quale il software ha riconosciuto come particelle tre singoli pixels dell'immagine. Dopo questo accorgimento, si è valutata la distribuzione dei dati rappresentandoli attraverso gli istogrammi riportati di seguito.

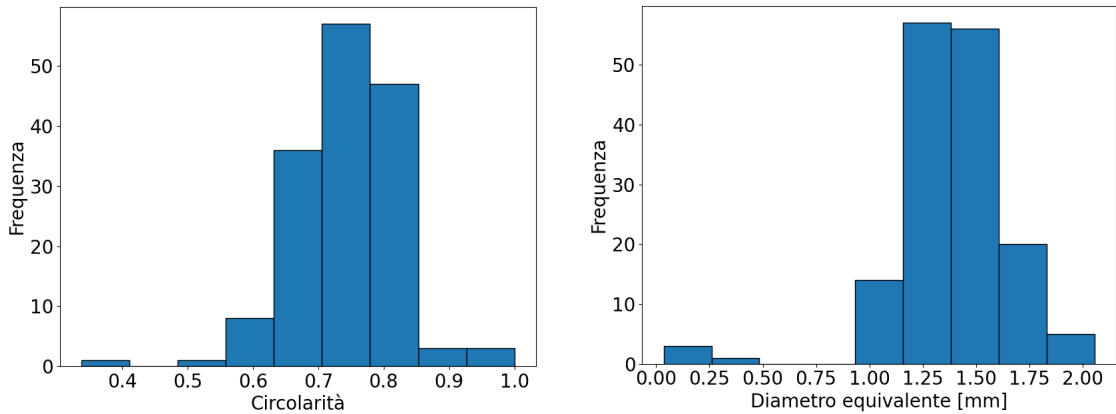


Figura 4.4: Distribuzioni dei dati sperimentali

La circolarità media risulta pari a 0.75 mentre il diametro medio a 1.4 *mm*.

4.1.2 Set-up del software Blender

Noti i parametri caratterizzanti i dati sperimentali, occorre impostare il set-up di Blender per riprodurre una replica fedele delle particelle a livello tridimensionale. Si è scelto di procedere con il tool `cell fracture` descritto nella sezione 2.5.3 in quanto data la circolarità media dei frammenti pari a 0.75, si è ritenuta l'approssimazione degli elementi con sfere aventi il medesimo diametro medio, eccessiva e poco realistica. Dovendo procedere attraverso numerosi tentativi di realizzazione dell'impaccamento affinché le particelle generate siano il più simili possibili a quelle reali, sono stati scelti due parametri da modulare in un intervallo specifico per ogni tentativo di riproduzione. Il grado di casualità con cui viene effettuata la frattura (degree of noise), il cui range di variazione viene definito dal software stesso tra 0 ed 1, e il numero di frammenti in cui suddividere l'oggetto iniziale. Per questo parametro è stata necessaria un'analisi più approfondita al fine di valutare l'impatto della sua modulazione sul costo computazionale della simulazione. Il risultato ottenuto viene riportato nella figura 4.5.

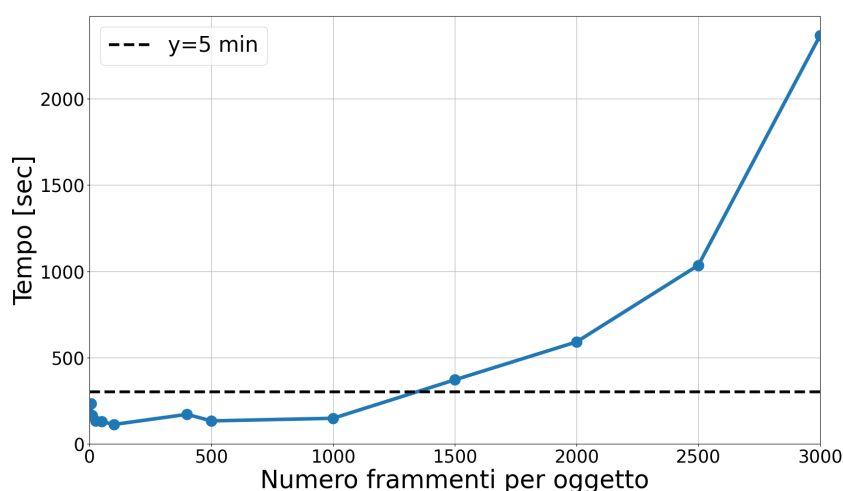


Figura 4.5: Costo computazionale del processo di frammentazione

Il grafico, in figura 4.5, raffigura il tempo necessario espresso in secondi per portare a termine la frammentazione di una singola sfera al variare del numero di frammenti desiderati. Appare evidente come superando i 1000 elementi per oggetto il costo computazionale aumenta notevolmente e risulterebbe insostenibile considerando la necessità di migliaia di simulazioni distinte per avere un quantitativo di dati sufficiente a validare la ricostruzione. Si è quindi deciso di sostenere prove con una durata del processo di frammentazione inferiore ai 5 minuti, che affiancata ad un'analisi qualitativa del risultato ha portato a definire l'intervallo di variazione

del secondo parametro in input al software tra 5 e 100. Trattandosi di una scelta piuttosto arbitraria è stata ritenuta valida anche per le altre forme geometriche indagate in modo da mantenere l'analisi coerente e i risultati confrontabili.

Le simulazioni effettuate sono 3000 in totale, suddivise in 3 parti uguali a seconda della tipologia di oggetto sottoposto a frantumazione: cubo, cilindro o sfera. In tutti i tre casi gli oggetti presentano lo stesso volume, le dimensioni inserite come input rimangono costanti in ogni prova e sono riportate di seguito:

Tabella 4.1: Input fissi nelle simulazioni Blender

Raggio sfera	2
Numero raffinamenti sfera	6
Lato cubo	3.22
Numero raffinamenti cubo	10
Raggio cilindro	2
Altezza cilindro	2.66
Numero raffinamenti cilindro	10

Affinché il processo risulti il più automatizzato e versatile possibile, è stato scritto un codice in Blender Python API da avviare nella sezione *scripting* di Blender. Il codice consente di realizzare e caratterizzare un impaccamento tramite una serie di steps successivi riportati di seguito:

1. Viene realizzata la struttura cilindrica che rappresenta le pareti del reattore. Le sue dimensioni, in termini di raggio ed altezza, vengono impostate come input dall'utente. Si è notato, a seguito di numerosi tentativi, che impostare l'altezza esatta del cilindro spesso porta a risultati poco soddisfacenti. Siccome il software nel gestire la dinamica degli urti tiene in considerazione vari fattori quali la massa, l'attrito e la velocità dei corpi, spesso può succedere che gli oggetti in modalità *active* rimbalzino sulla superficie del cilindro allontanandosi dallo stesso. Per garantire che tutti gli elementi generati contribuiscano alla formazione del letto catalitico, è opportuno impostare un'altezza del cilindro superiore per poi riportarla al valore esatto al termine del processo di generazione dell'impaccamento. Eliminata la superficie superiore del cilindro in modo da renderlo capace di contenere i frammenti, viene impostato nella sezione *Rigid Body* come *passive* di tipo *Mesh*. Questo garantisce che l'oggetto rimanga nella stessa posizione per tutta la durata della simulazione senza subire compenetrazioni da parte dei frammenti.
2. Generata la struttura, il codice prosegue ripetendo ciclicamente i seguenti passaggi. Ad ogni iterata viene creato un oggetto (sfera, cilindro o cubo) e posizionato lungo l'asse verticale della struttura principale ad una distanza

dal precedente prestabilita dall'utente. L'operazione viene ripetuta finché non si raggiunge un numero totale di oggetti, calcolato dal codice sulla base del rapporto tra i dati di input relativi al numero di frammenti totali che si vuole generare ed al numero di frammenti per oggetto impostato, arrotondandone il risultato con il comando `round`. Nel caso specifico ogni simulazione prevede la realizzazione di circa 1000 frammenti.

3. Selezionati tutti gli elementi, viene applicato il comando `cell fracture` ad ognuno di essi sulla base dei parametri di input scelti precedentemente (numero di frammenti per oggetto e grado di casualità della frattura). A questo punto sarà possibile eliminare tutti gli oggetti originali per lasciarne soltanto la versione fratturata.
4. I frammenti così ottenuti vengono impostati nella sezione `Rigid Body` come `active` con forma geometrica `Convex Hull`. Se pur si tratti della configurazione meno precisa la si è ritenuta valida in quanto l'utilizzo dell'opzione `Mesh` rendeva i frammenti troppo sensibili all'urto con le pareti portandoli al di fuori del volume desiderato. Un ultimo accorgimento consiste nell'impostare l'origine degli oggetti nella modalità `Set origin to geometry`. Questo risulta fondamentale in quanto uno dei parametri che utilizza il software per definire la dinamica dell'urto è la distanza tra l'origine dell'oggetto e la parete. Di default l'origine viene impostata al centro del sistema, occorre quindi modificarla per rendere la dinamica dell'urto il più realistica possibile.
5. Al fine di ottenere il risultato desiderato il codice calcola il diametro medio dei frammenti. A partire da questo, nota la grandezza analoga relativa ai dati sperimentali, viene valutato il fattore di scala definito dal rapporto tra il diametro medio reale, calcolato con ImageJ, e quello simulato. Questo valore verrà utilizzato per scalare gli oggetti in tutte le direzioni. Aggiornando la nuova posizione dei vertici, sarà possibile valutarne il volume e l'area superficiale per definire le grandezze di interesse definitive relative alla simulazione in oggetto. Nel caso analizzato si ottengono circa 1000 valori per parametro analizzato.
6. Il codice dopo avere eseguito l'analisi di ogni frammento generato in modo da ottenere due distribuzioni di variabili analoghe a quelle sperimentali, se necessario, permette inoltre di avviare la simulazione dinamica e riprodurre l'impaccamento.

I parametri presi in considerazione in questo caso per caratterizzare i frammenti, sono la sfericità ed il diametro equivalente, ovvero il diametro di una sfera di pari volume. Essi sono stati scelti in modo che potessero essere facilmente comparabili

con le grandezze bidimensionali valutate sui dati sperimentali. Il confronto tra sfericità e circolarità è stato considerato valido poiché gli oggetti, durante l'esperimento, sono stati lasciati cadere secondo la loro direzione preferenziale, posizionandosi sul lato più lungo. Questo orientamento definisce la massima circolarità misurabile dell'elemento, che può essere confrontata con la sfericità calcolata sulla riproduzione tridimensionale della stessa particella.

Il software calcola automaticamente l'area superficiale dei frammenti sommando la superficie di ogni faccia dell'oggetto. Per il volume l'operazione risulta più complicata. Iterativamente vengono estratte le coordinate per ogni vertice delle superfici del frammento. Queste, unite all'origine degli assi (0; 0; 0), costituiscono un tetraedro il cui volume è facilmente calcolabile con la formula seguente:

$$\text{Volume} = \frac{\mathbf{v}_1 \cdot (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{v}_3)}{6} \quad (4.3)$$

dove $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3$ rappresentano i vettori delle coordinate dei vertici.

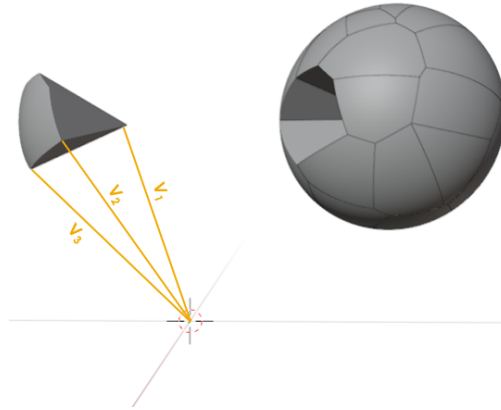


Figura 4.6: Valutazione del volume in Blender

Il prodotto vettoriale tra \mathbf{v}_2 e \mathbf{v}_3 genera il vettore perpendicolare alla faccia, tramite il prodotto scalare con \mathbf{v}_1 se ne comprende il contributo al volume. Per normalizzare il volume del tetraedro il tutto viene diviso per sei. Sommando il valore così ottenuto per ogni faccia si ottiene il volume del frammento utilizzato nelle formule seguenti per determinare i parametri di interesse citati precedentemente.

$$\text{Sfericità} = \frac{\pi^{\frac{1}{3}} \cdot (6 \cdot \text{Volume})^{\frac{2}{3}}}{\text{Area}} \quad (4.4)$$

$$d_{eq} = 2 \cdot \left(\frac{3 \cdot \text{Volume}}{4 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.5)$$

4.1.3 Struttura del codice

Definita la metodologia di analisi dei dati sperimentali e delle riproduzioni tridimensionali, si procede nell'ideazione di un codice in grado di automatizzare il processo di realizzazione e valutazione delle repliche digitali degli oggetti in analisi. La struttura del codice può essere definita gerarchica e prevede l'esecuzione di 3 script in successione.

Il primo di questi, riportato in appendice A.1.1, ha una funzione puramente organizzativa e di pre-processing, riceve in input il numero di prove totali che si vogliono realizzare e ciclicamente, crea tante cartelle quanti i tentativi impostati. In ognuna di esse, numerata con attenzione in modo da essere identificabile al termine della procedura, viene copiato il codice Blender descritto nella sezione precedente. Determinati negli intervalli prestabiliti due valori casuali per il numero di frammenti per oggetto e il grado di noise da attribuire alla prova, essi vengono trascritti nel codice e contemporaneamente salvati in un file di riepilogo. Al termine dello studio saranno utilizzati per attribuire all'errore minimo trovato, i parametri di input corrispondenti.

Si procede quindi con un secondo script, riportato nella sezione A.1.2, il cui obiettivo è lanciare le simulazioni impostate precedentemente. Il codice per la creazione e l'esecuzione della simulazione in Blender viene avviato per ciascuna prova, attendendo il completamento della simulazione precedente prima di passare alla successiva. All'interno di ogni cartella viene salvato un file di output dove sono elencati i valori di diametro equivalente e sfericità calcolati per ognuno dei frammenti generati nella simulazione.

Il terzo script in appendice A.1.3 consente di effettuare l'analisi dei dati ottenuti. La prima fase di controllo assicura l'utente della corretta realizzazione delle prove andando ad eliminare eventuali cartelle in cui la simulazione non è giunta correttamente a termine. In questi casi vengono eliminati anche nel file riassuntivo i parametri casuali di input relativi alla prova in oggetto. Inoltre, essendo simulazioni stocastiche, è possibile che in alcuni tentativi la valutazione della sfericità dei frammenti porti a risultati irrealistici quali numeri immaginari. Questo accade quando i frammenti sono così piccoli per cui la loro area tende a zero. Poiché l'area si trova al denominatore nella formula della sfericità, si generano singolarità che complicano l'analisi. In questi casi, il codice rileva i risultati e rimuove i dati irrealistici dal file di output generato da Blender. Terminata la fase di controllo, è possibile procedere con l'analisi quantitativa.

Il codice, integralmente riportato nella sezione A.1.4, copia in ogni cartella il file contenente i risultati ottenuti attraverso l'analisi ImageJ. In sintesi, a questo punto, ogni cartella conterrà, oltre al codice Blender, due file di risultati: uno relativo ai dati sperimentali e uno alla simulazione appena conclusa. In ciascuna prova viene richiamato un codice Python sviluppato per confrontare i risultati della

simulazione con i dati sperimentali, assegnando a ciascuna cartella, e quindi ad ogni combinazione di parametri di input, un valore di errore che indica quanto il risultato ottenuto si discosta dai dati sperimentali.

Andando più nel dettaglio del confronto, esso si basa sulla sovrapposizione degli istogrammi ricavati dalla distribuzione di dati sperimentali, con i corrispettivi generati da ogni simulazione digitale. Il numero di classi per istogramma è stato determinato tramite la regola di Sturges:

$$j = 1 + \log_2(n) \quad (4.6)$$

dove j sono le classi mentre n il numero totali di osservazioni. Siccome i dati di Blender per ogni simulazione sono circa 1000 mentre quelli sperimentali vengono riassunti in 156 valori, per procedere in modo cautelativo, viene considerato un numero di classi pari a 8, valutato con la formula (4.6) considerando n pari a 156. Per rendere le distribuzioni perfettamente sovrapponibili viene quindi eseguita la seguente proporzione:

$$8 : \text{ampiezza valori ImageJ} = x : \text{ampiezza valori totali} \quad (4.7)$$

Dove con ampiezza di ImageJ si intende la differenza tra il valore massimo del parametro in oggetto sperimentale e il valore minimo, con l'ampiezza dei valori totali la differenza tra il massimo ed il minimo in assoluto. In questo modo viene ricavata l'incognita x per ogni prova ed utilizzata, previo arrotondamento, per determinare le classi della coppia di istogrammi a confronto. I valori di diametro equivalente dei frammenti simulati vengono paragonati a quelli dei frammenti reali e, in modo analogo, le sfericità dei frammenti simulati vengono confrontate con le circolarità delle particelle reali. L'errore è valutato in base a quanto le distribuzioni di dati, normalizzate in modo tale che l'area sottesa al grafico sia sempre pari ad 1, si discostano tra di loro. A livello pratico si tratta di un errore quadratico medio mediato sul valore medio della grandezza in oggetto relativa ai dati sperimentali. Si è scelto di procedere in questo modo, in quanto mediare sulla frequenza sperimentale per ciascuna classe avrebbe portato a delle singolarità qualora, nella particolare classe in oggetto, non fossero presenti dati sperimentali e quindi l'errore andasse diviso per un termine nullo.

I due errori ottenuti vengono sommati a definire l'errore totale della prova. Per rendere più comprensibili i risultati, essi verranno visualizzati attraverso un grafico. Conoscendo la combinazione dei dati di input alla simulazione (grado di noise e numero di frammenti per oggetto), sarà possibile risalire all'errore totale corrispondente, che rappresenta la somma dello scostamento morfologico e dimensionale tra le due coppie di istogrammi analizzate.

La simulazione che ha portato ad un errore totale minore in assoluto è stata utilizzata come punto di partenza per la realizzazione del letto impaccato analizzato

nelle sezioni seguenti dal punto di vista fluidodinamico. Terminata la fase di ricostruzione geometrica infatti, si ottiene solamente il file `.stl`. Per procedere con l'analisi occorre impostare i casi studio utilizzando `OpenFoam`.

4.2 Risultati Preliminari

Nei successivi paragrafi vengono riportati i risultati necessari all'impostazione delle simulazioni. In particolare, viene descritta l'analisi della grid independence e la valutazione del volume elementare rappresentativo dei frammenti generati dalla ricostruzione geometrica appena descritta.

4.2.1 Grid Independence

L'analisi della *Grid Independence* consiste nel testare griglie differenti via a via più raffinate fino a che la proprietà di interesse risulta indipendente dalla discretizzazione stessa. A livello pratico lo studio consiste nel scegliere un volume di controllo e valutare al suo interno una proprietà del letto impaccato incrementando ad ogni simulazione il grado di raffinamento della griglia ovvero il numero di celle per grandezza caratteristica del sistema. Rapportare il numero di discretizzazioni ad una grandezza caratteristica permette di rendere indipendente dal volume il parametro scelto. Quando la proprietà non subisce più variazioni all'aumentare della densità della griglia, è possibile considerare la discretizzazione sufficientemente accurata per ottenere validi risultati. Il numero minimo di celle che assicura un valore stabile nelle prove successive, verrà selezionato come ottimale per le simulazioni fluidodinamiche del sistema. Utilizzare griglie troppo fitte non è necessario in quanto equivale solo ad un aumento considerevole del costo computazionale della prova senza aggiungere dettagli al risultato finale. Analogamente, l'utilizzo di griglie poco raffinate può generare dati affetti da considerevole errore o addirittura irrealistici.

Nel presente lavoro l'analisi è stata condotta realizzando più volte la discretizzazione del volume computazionale scelto pari ad una sezione del reattore impaccato di dimensioni fedeli al caso reale. Questo permette non solo di valutare le complessità dell'impaccamento reale ma anche, di assicurarsi il raggiungimento di una buona discretizzazione capace di valutare in modo accurato anche gli effetti di bordo dovuti alla presenza della parete cilindrica simulante il reattore. Si è ritenuta un'assunzione valida l'utilizzo della stessa griglia sia per l'impaccamento di sfere che di frammenti. Data la maggiore complessità della geometria riprodotta in questo studio, viene considerata questa per la valutazione della discretizzazione ottimale.

La griglia è stata realizzata con due livelli di raffinamento con l'obiettivo di descrivere i corpi in modo accurato. Per ogni livello di raffinamento, sulla superficie del fluido,

in corrispondenza delle particelle solide, vengono suddivise le celle in quattro elementi. Non sono stati aggiunti layers superficiali in quanto non forniscono informazioni aggiuntive dato che le celle che li costituiscono risulterebbero molto ravvicinate ed irregolari con conseguente aumento dell'instabilità numerica nelle zone di contatto tra i solidi. Questo potrebbe verificarsi soprattutto in casi in cui l'impaccamento si presenta molto compatto e a bassa porosità.

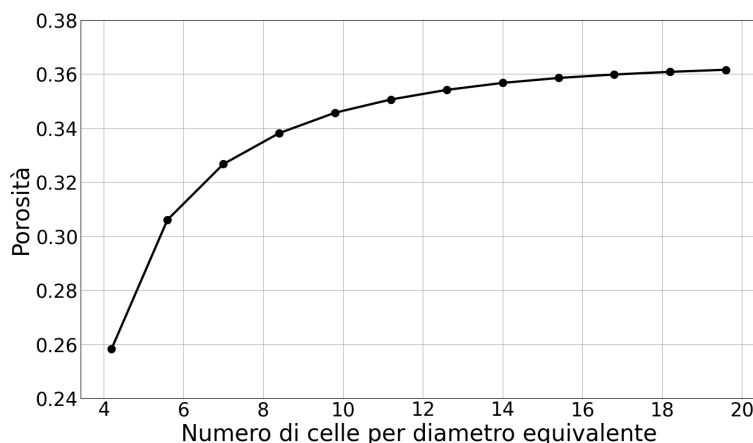


Figura 4.7: Analisi della grid independence

Tra le proprietà caratterizzanti l'impaccamento si è scelta la porosità come parametro oggetto di analisi. Nella figura 4.7 si riporta l'andamento della variabile all'aumentare del numero di celle per diametro medio dei frammenti.

Come ci si aspettava la porosità del mezzo all'aumentare della densità della griglia tende ad un valore costante. L'errore relativo tra i due punti finali della rappresentazione, considerando l'ultimo valore come esatto, risulta inferiore allo 0.2%. Per le simulazioni successive viene però adottato uno schema di discretizzazione a cui è associato un errore relativo pari a 2.06%. La scelta è dettata dal voler assicurare costantemente un buon compromesso tra il costo computazionale relativo alla realizzazione della griglia e l'accuratezza del risultato ottenuto. In questo modo, si ottiene una mesh realizzata suddividendo ogni diametro equivalente in 13 celle nelle regioni di bulk. Avendo aggiunto due livelli di raffinamento, in corrispondenza della superficie delle particelle solide la regione di fluido verrà suddivisa per il quadruplo delle celle.

La figura 4.8 rappresenta una minima sezione di impaccamento. Come si può notare, data l'irregolarità della geometria, ottenere una griglia strutturata risulta particolarmente complicato soprattutto nelle regioni curvilinee adiacenti alle particelle solide, nonostante l'aggiunta di due livelli di raffinamento. Nella maggior parte delle regioni, essendo molto sottili le cavità adibite al passaggio del fluido,

la griglia più fitta adibita al confine tra fluido e solido risulta presente nell'intero canale, come si può notare nell'angolo in basso a destra dell'immagine.

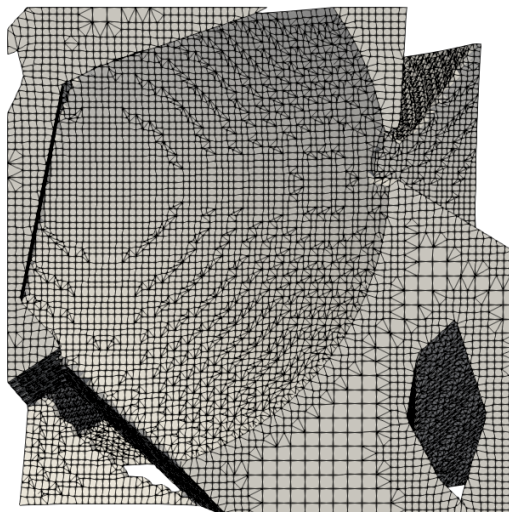


Figura 4.8: Griglia computazionale

4.2.2 Volume elementare rappresentativo

La determinazione del volume elementare rappresentativo (REV) relativo all'impaccamento di frammenti è avvenuta tramite simulazioni successive realizzate su di un volume crescente fino a che la porosità del mezzo non risulta sufficientemente costante al variare delle dimensioni del dominio computazionale. Per evitare che i risultati ottenuti venissero influenzati dall'effetto di bordo dovuto alla presenza delle pareti che delimitano la struttura in cui vengono impaccati gli oggetti, è stato necessario realizzare un impaccamento sufficientemente grande da garantire una distanza dal bordo minima di almeno 5 diametri equivalenti. Per questo motivo, l'analisi è stata condotta su di un impaccamento costituito all'incirca da 38000 frammenti realizzati applicando il comando `cell fracture` singolarmente su 1300 sfere. La geometria viene quindi analizzata realizzando volumi computazionali cubici posizionati al centro della struttura, valutandone la porosità analogamente al caso della `grid independence`. Su di essi viene realizzata una griglia con due livelli di raffinamento e 13 celle per diametro equivalente dei frammenti, esattamente come dedotto dall'analisi svolta della sezione precedente.

Il risultato ottenuto viene riportato nel grafico 4.9. Si assume un volume pari a $5.12e-07 \text{ m}^3$ come elementare e rappresentativo dato che, considerando l'ultimo punto come esatto, l'errore relativo tra i due è pari allo 0.054%. Esso risulta

costituito da circa 6 milioni di celle ed i tempi di calcolo necessari alla realizzazione della griglia possono ritenersi ragionevoli.

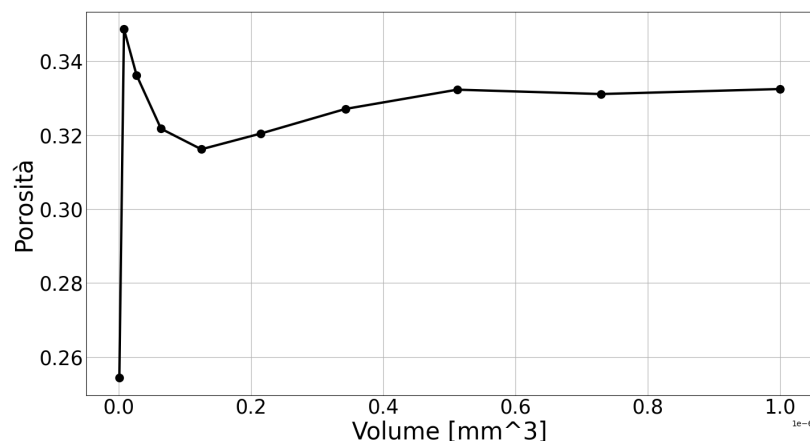


Figura 4.9: Volume elementare rappresentativo

4.3 Set-up simulazioni OpenFoam

Lo studio fluidodinamico si concentra sulla risoluzione del campo di moto e del trasporto di un soluto non reattivo, valutato in termini di tempo medio di permanenza del fluido nel sistema, come descritto nella sezione 2.2.2. Le analisi sono state eseguite su diversi domini di dimensioni variabili, includendo anche la simulazione dell'intero reattore.

Tabella 4.2: Dimensioni letti impaccati oggetto di analisi

REV caso a)	4x4x8 mm	
REV caso b)	4x4x12 mm	
REV caso c)	4x4x16 mm	
Reattore	D=9 mm	L=20 mm

Per ogni caso, sono state condotte simulazioni parallele per due configurazioni: un impaccamento di sfere e un impaccamento di frammenti, al fine di confrontare costantemente la geometria tradizionale con quella appositamente realizzata per il caso studio e valutarne le differenze. Gli impaccamenti di sfere sono stati realizzati creando oggetti di dimensione costante pari al diametro medio dei frammenti confrontati ad essi. Ogni analisi comprende due simulazioni, una per il campo di moto e una per il trasporto di un soluto non reattivo. Da quest'ultima verranno

ricavati i parametri macroscopici necessari per definire l'up-scaling del reattore utilizzato in sede di laboratorio. Siccome si assume che il trasporto di massa non influenzi significativamente il comportamento del flusso, le due tipologie di prove vengono eseguite in successione. Il sistema, in questa fase iniziale, viene considerato monofasico e non reattivo.

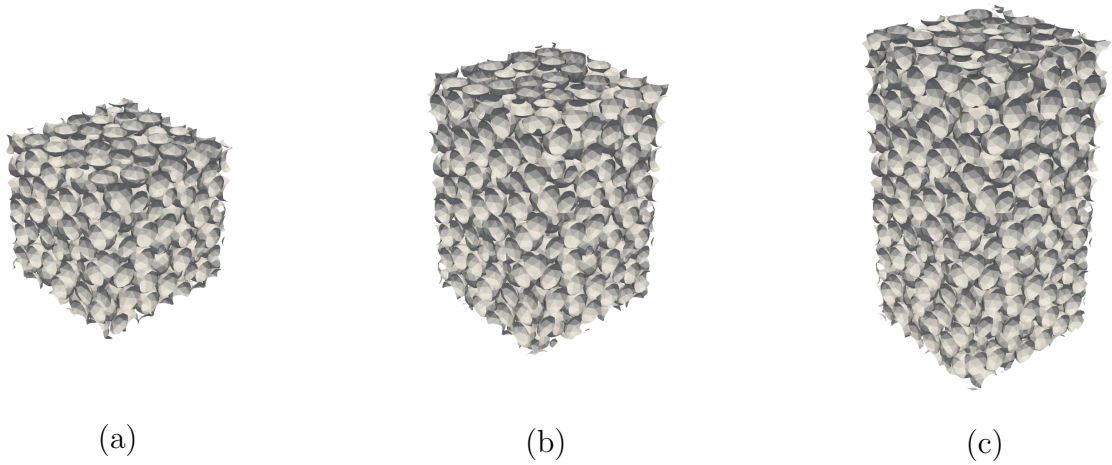


Figura 4.10: Impaccamenti di sfere

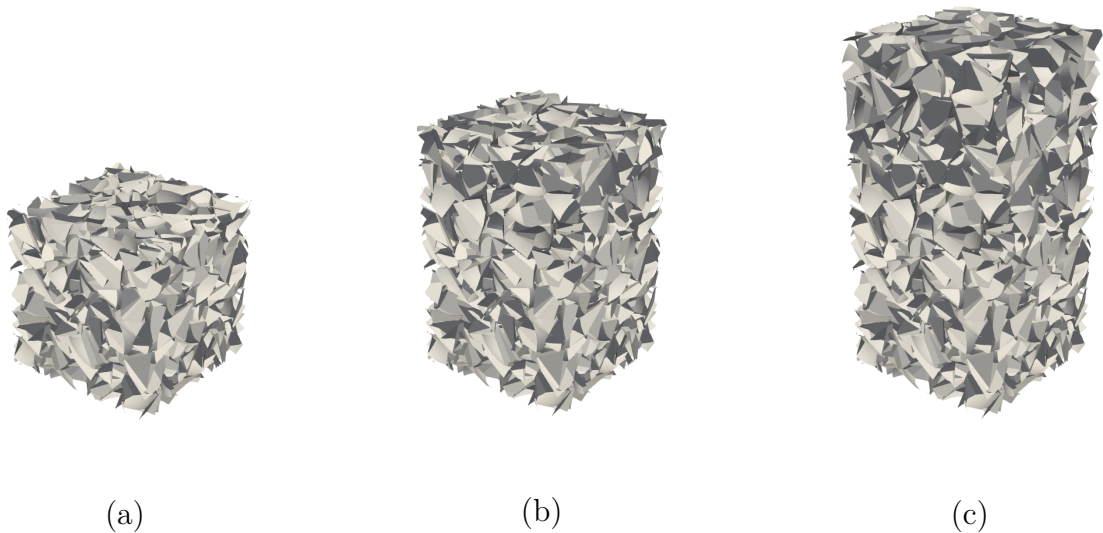


Figura 4.11: Impaccamenti di frammenti

Questi volumi sono stati ricavati all'interno di impaccamenti di grandi dimensioni, assicurandosi una distanza dalle pareti di almeno 5 diametri equivalenti in modo da evitare eventuali effetti di bordo. Il più piccolo corrisponde ad un volume elementare rappresentativo mentre il più grande viene scelto come il doppio del precedente. Il restante, è stato scelto di dimensioni intermedie tra i precedenti.

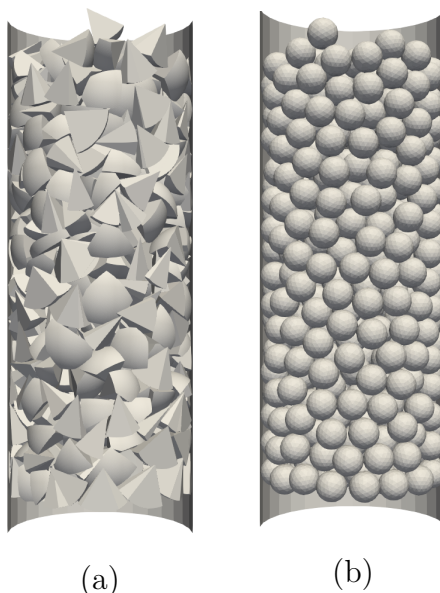


Figura 4.12: Geometrie reattori: a) impaccamento di frammenti, b) Impaccamento di sfere

4.3.1 Risoluzione del campo di moto

Dai dati sperimentali è noto che il processo chimico avviene in ogni sua fase in regime laminare. Teoricamente all'interno di strutture particolari quali i mezzi porosi, il flusso laminare è difficile da riscontrare data l'accelerazione convettiva dovuta al continuo espandersi e contrarsi dei canali adibiti al passaggio del fluido. [9] Per accelerazioni molto piccole è possibile trascurare il fenomeno come nel caso in oggetto e quindi, per ogni simulazione relativa al campo di moto vengono modulate le condizioni al contorno in modo da garantire un numero di Reynolds sempre inferiore o poco maggiore di uno. Le simulazioni sono state condotte attraverso il solver `simpleFoam` allo stato stazionario, assumendo le particelle solide immobili e il vuoto tra di esse costante. Per risolverne le equazioni ci si colloca in una cartella specifica all'interno della quale viene seguita la seguente procedura.

Definizione del dominio computazionale: attraverso il comando `blockMesh` si delimita il volume di controllo e se ne definisce la griglia. Per farlo, all'interno di un

file esterno alle cartelle principali della simulazione, vengono inserite le coordinate del blockMesh ed il numero di celle espresse in funzione del diametro medio degli oggetti costituenti l'impaccamento. Esse sono state valutate tramite un'analisi di *Grid Independence* riportata nella sezione 4.2.1. Inserire il risultato in un file esterno alle cartelle base della simulazione, facilita la definizione del set-up del caso studio, OpenFOAM andrà a richiamare questo file ogni volta che necessita di un'informazione fornita dall'utente.

Realizzazione e controllo della griglia: avviando il comando `snappyHexMesh` si definisce l'effettivo dominio computazionale oggetto dell'analisi fluidodinamica. I dati necessari all'avvio della procedura sono impostati nel file esterno e consistono nel numero di raffinamenti e nelle coordinate del punto `locationInMesh`. Al termine della procedura, il comando `checkMesh` consente di valutarne la corretta realizzazione.

Avvio della simulazione: portati a termine gli steps preliminari, è possibile dare avvio alla simulazione vera e propria. Le condizioni al contorno rimangono invariate per ogni simulazione. Per il campo di pressione viene stabilito un valore fisso nella superficie di inlet, che nello specifico, siccome in laboratorio i reagenti vengono iniettati dall'alto vero il basso del reattore, corrisponde alla faccia superiore del dominio computazionale. Sulla faccia inferiore, definita come outlet, viene impostato un valore di pressione nullo, la combinazione dei due fornisce una variazione di pressione lungo il dominio causa del moto del fluido nel sistema. La scelta di imporre come condizione al contorno un gradiente di pressione, e non un valore in ingresso fisso di velocità, è totalmente arbitraria. Sulle particelle costituenti il letto impaccato viene impostata una condizione di tipo *zeroGradient*, per tutte le altre superfici una condizione di *symmetry*. Per la velocità invece, sull'ingresso e l'uscita si imposta la condizione *zeroGradient*, sul catalizzatore *noSlip* mentre su tutte le altre superfici *symmetry*. Le simulazioni sull'intero dispositivo prevedono una condizione al contorno aggiuntiva sulle pareti della struttura cilindrica contenente l'impaccamento. Questa è stata assunta uguale a quella attribuita alle particelle di catalizzatore. La viscosità del fluido trattato viene approssimata con il valore tipico dell'acqua. Non considerando il sistema reattivo, non è stato necessario distinguere i reagenti in ingresso al sistema. Le simulazioni si sono ritenute correttamente giunte a convergenza se i residui relativi alla velocità nelle tre direzioni del moto raggiungevano la soglia prestabilita pari a $1e-06$.

Post-processing: la fase finale prevede l'elaborazione dei risultati ottenuti attraverso l'avvio di un codice Python che restituisce un file riassuntivo dei parametri di interesse della simulazione. Nello specifico viene riportata la porosità del letto catalitico, la permeabilità e la tortuosità.

4.3.2 Risoluzione dell'equazione di trasporto

Per ogni campo di moto risolto su di una specifica geometria viene valutato anche il trasporto dello scalare al fine di determinare i parametri macroscopici del sistema (dispersione e velocità effettiva) e portare a termine lo scale-up del processo. Affinché la caratterizzazione risultasse completa, il parametro di dispersione è stato valutato al crescere del numero di Pe per quattro valori distinti in ognuna delle geometrie riportate precedentemente. Questo permette di comprendere al meglio come il prevalere del fenomeno diffusivo o advettivo influenzi le proprietà e le dinamiche all'interno del letto catalitico. Variare questa grandezza adimensionale a livello pratico consiste nel calcolare un coefficiente di diffusione molecolare specifico per ogni simulazione, da inserire in `constant/transportProperties`. La formula utilizzata è la seguente:

$$D_m = \frac{vd}{Pe} \quad (4.8)$$

dove v è la velocità nella direzione principale del moto calcolata dalle simulazioni precedenti, e d la dimensione caratteristica delle particelle costituenti il letto impaccato, assunta come il loro diametro medio. I valori di Pe indagati per ogni simulazione sono: 0.3, 3, 30 e 300.

Noti i valori di diffusione molecolare l'impostazione di queste simulazioni risulta piuttosto semplice. L'utente deve copiare il campo di moto corrispondente all'ultima iterata della simulazione precedente nella cartella 0, la cartella `polyMesh` in `constant` e nella stessa aggiornare nel file `transportProperties` il valore della diffusione molecolare. Il campo di moto viene considerato costante per tutta la simulazione in quanto lo si assume indipendente dai meccanismi di trasporto di massa. Le condizioni al contorno sono analoghe sia per M_1 che per M_2 , all'inlet vengono impostati nulli, all'outlet e sul catalizzatore in `zeroGradient`, mentre per tutte le altre superfici `symmetry`. Dopo aver compilato il solver `MeanAgeTransportFoam`, può essere lanciato il comando di avvio e al termine della simulazione, se arrivata a convergenza, procedere con la fase di elaborazione dei risultati.

Per questa tipologia di prove si è notato che per numeri di Pe bassi era necessario inserire fattori di rilassamento delle equazioni. Si tratta di valori compresi tra zero ed uno che se abbassati facilitano la convergenza di simulazioni instabili che tendono a divergere. Vengono utilizzati per rendere la matrice di equazioni da risolvere il più diagonale possibile. Occorre evidenziare che questa pratica rende il processo iterativo più stabile ma anche più lento. Nel caso specifico, è stato sufficiente impostarli pari a 0.98 per ottenere notevoli miglioramenti nel procedere a convergenza delle simulazioni.

In questo caso la soglia per definire il raggiungimento della convergenza è stata impostata pari a $1e-08$. Per assicurare residui sufficientemente bassi, sono stati sperimentati vari schemi di discretizzazione. Le prove sono state eseguite in maniera

analoga a quelle appena descritte ma su di un volume sufficientemente piccolo da garantire l'ottenimento di informazioni in tempi ragionevolmente brevi. Il risultato raggiunto ha portato all'utilizzo dello schema *Linear Upwind* in quanto lo si è ritenuto in grado di fornire il miglior compromesso tra validità del risultato ottenuto e garanzia del raggiungimento della convergenza desiderata. Lo schema *Upwind* essendo del primo ordine, porta sempre le simulazioni a convergenza tuttavia, si è notato che spesso i risultati mancavano di significato fisico mentre il metodo *vanLerr* non permette di ottenere una diminuzione costante dei residui, per questi motivi sono stati esclusi entrambi.

Ottenuta la convergenza viene avviata anche in questo caso la fase di post-process che consiste nel valutare il valore medio dei due momenti mediato sul flusso sulla faccia di uscita dal volume di controllo. Applicando le formule (2.42) si ricava la dispersione e la velocità effettiva all'interno dell'impaccamento in analisi. I risultati, discussi nel capitolo seguente, consentono di caratterizzare il sistema alla macroscale portando in questo modo a termine il processo di up-scaling.

Capitolo 5

Analisi dei risultati

In questo capitolo vengono riassunti i risultati relativi al processo di ricostruzione geometrica del reattore a letto impaccato utilizzato in sede di laboratorio confrontandone le proprietà geometriche e fluidodinamiche con un'analogia geometrica semplificata. Successivamente vengono descritti i risultati relativi all'applicazione industriale in termini di dispersione del letto impaccato, velocità effettiva e design ottimale dello stesso. Tutte le simulazioni sono state eseguite alla microscala.

5.1 Ricostruzione geometrica

Al termine delle 3000 prove i risultati ottenuti sono stati riassunti attraverso i seguenti grafici. Le distribuzioni di punti raffigurano gli errori totali che sono stati raggiunti in ognuno dei casi oggetto di analisi. Sebbene venga utilizzata una funzione di generazione casuale di valori in Python per determinare le coppie di variabili in input a Blender per ciascuna simulazione, l'insieme può essere considerato relativamente omogeneo, garantendo una griglia sufficientemente esplorata. Come si può notare, le ipotetiche superfici generate dall'insieme di punti non differiscono molto a seconda della tipologia di oggetto sottoposto a frantumazione. In tutti i casi riportati, l'errore peggiora all'aumentare del grado di noise impostato come ad evidenziare una particolare regolarità dei frammenti dal punto di vista morfologico. Le soluzioni migliori si aggirano tutte attorno ad un valore del parametro pari a zero. Tuttavia, occorre evidenziare che proprio in corrispondenza di questo valore, si riscontra la maggiore variabilità del risultato a seconda del numero di frammenti per oggetto impostato. I valori intermedi del parametro sembrano essere l'alternativa più promettente. Considerando singolarmente ognuna delle distribuzioni si nota che nel caso dell'utilizzo di icosfere, oltre agli aspetti evidenziati precedentemente, si riscontra una valle accentuata in corrispondenza della combinazione 30 frammenti per oggetto e grado di noise pari a zero. Questa stessa caratteristica contraddistingue

anche il grafico relativo ai cilindri se pur in questo caso compare un picco più intenso nella distribuzione, quindi un errore maggiore, per un elevato numero di frammenti per oggetto. Nell'ultima rappresentazione proposta, che utilizza cubi come oggetti di partenza, si osserva una maggiore regolarità nella distribuzione dei valori. In effetti, con questo approccio, non sono presenti picchi significativamente distanti dai valori medi ottenuti, garantendo così una certa uniformità nei risultati. Tuttavia, nonostante questa stabilità, il risultato tende a discostarsi maggiormente dai dati sperimentali, suggerendo una possibile limitazione di questo approccio rispetto all'accuratezza necessaria per una corrispondenza fedele con i dati reali.

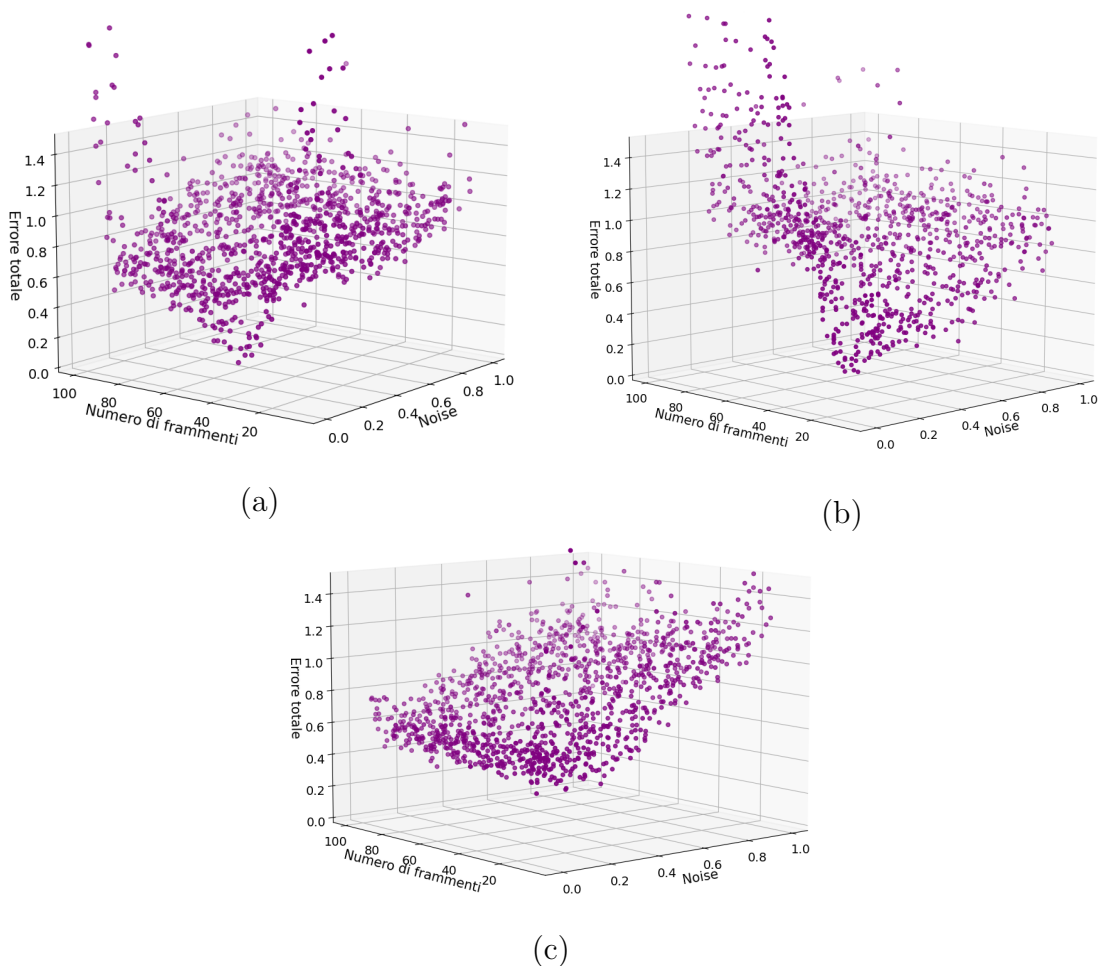


Figura 5.1: Distribuzione dell'errore totale in impaccamenti differenti: frammenti di icosfere a), frammenti di cilindri b), frammenti di cubi c)

Il codice di post-processing è uno strumento fondamentale che consente di analizzare i risultati ottenuti attraverso le simulazioni e di determinare la coppia di parametri in input che minimizza l'errore al termine del processo di calcolo. Per ogni oggetto di partenza analizzato, sono state identificate e riassunte di seguito le condizioni operative ottimali, individuate attraverso lo studio dettagliato descritto in precedenza. Questo passaggio è cruciale per comprendere come le diverse configurazioni influenzino i risultati finali e per assicurare che le simulazioni successive riflettano accuratamente le condizioni reali.

Tabella 5.1: Errori attribuiti ai parametri ottimizzati

Oggetto iniziale	Errore Totale [%]	Errore dimensionale [%]	Errore morfologico [%]
Icosfera	21.79	6.45	15.35
Cilindro	23.53	17.56	5.97
Cubo	37.27	34.44	2.83

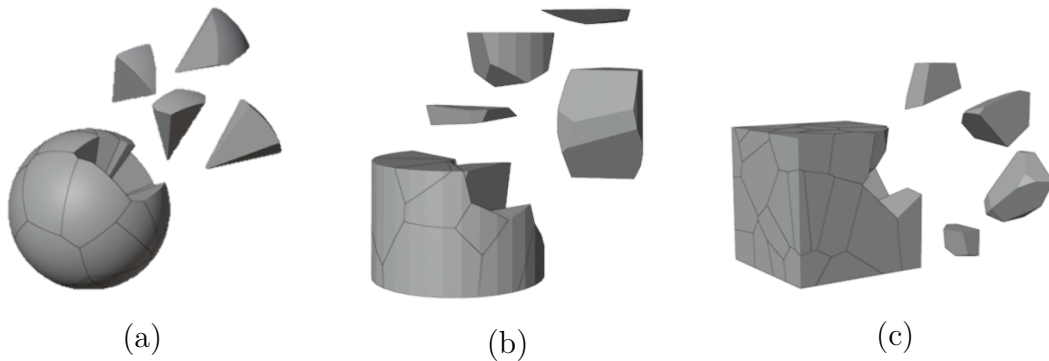


Figura 5.2: Geometrie corrispondenti alle simulazioni migliori

Tabella 5.2: Parametri ottimizzati

Oggetto iniziale	Numero frammenti per oggetto	Noise
Icosfera	34	0
Cilindro	15	0.09
Cubo	43	0.15

Le immagini, in figura 5.2, evidenziano una chiara differenza tra i risultati, percepibile già attraverso un'analisi qualitativa. Nel primo caso, i frammenti presentano una forma più affusolata e appaiono tra loro più uniformi. Al contrario, la frantumazione di cilindri porta ad oggetti con forme molto variabili, spesso eccessivamente affusolate rispetto agli oggetti reali. In ultimo, utilizzando come oggetto di partenza un cubo, è possibile ottenere un errore dal punto di vista morfologico decisamente inferiore rispetto agli altri casi analizzati. Anche qualitativamente appare evidente una notevole similarità con il carbone attivo utilizzato in laboratorio. Tuttavia, il risultato totale si rivela comunque il peggiore tra quelli ricavati. Esso è particolarmente influenzato dalla differenza dimensionale tra i risultati della simulazione e i dati sperimentali, nonostante la dimensione degli oggetti generati non dovrebbe rappresentare un ostacolo alla realizzazione, dato il grande intervallo di variazione del parametro che definisce il numero di frammenti prodotti da ciascun processo di frantumazione. Si è notato che pur inserendo il numero massimo di suddivisioni possibili, nel caso della frantumazione di cubi, l'applicativo spesso si arresta nel processo prima del raggiungimento del numero totale di elementi impostato, spiegando il risultato ottenuto. La migliore combinazione in assoluto la si riscontra frantumando icosfere in 34 frammenti con un grado di noise pari a zero. Di seguito si riportano gli istogrammi relativi a questa soluzione.

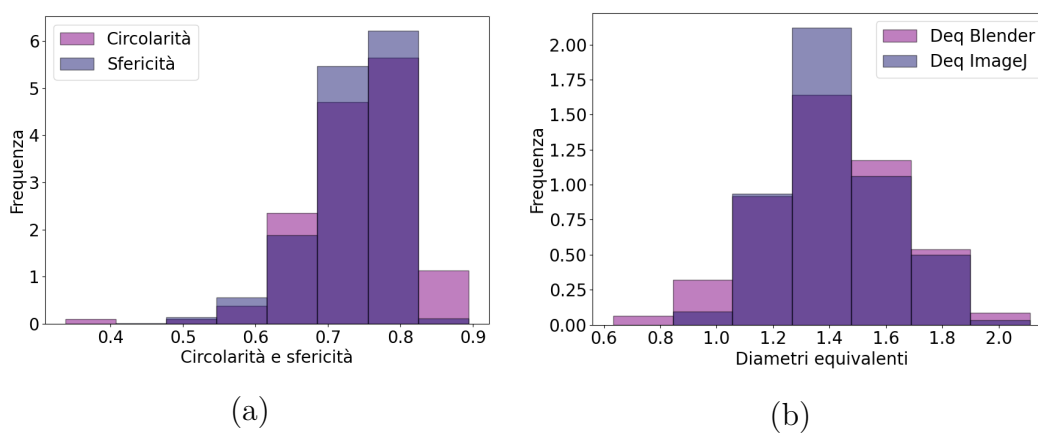


Figura 5.3: Istogrammi caso ottimale: a) confronto morfologico, b) confronto dimensionale

A conferma della conclusione raggiunta, si nota che in entrambi gli istogrammi la sovrapposizione tra le classi relative ai dati sperimentali e le classi generate dalla ricostruzione geometrica è accurata.

Per verificare la riproducibilità della ricostruzione valutata come ottima, sono

Tabella 5.3: Prove ripetute sul risultato ottimale

	Diametro Medio	Sfericità Media	Errore Totale
Prova 1	1.196	0.730	0.227
Prova 2	1.195	0.734	0.250
Prova 3	1.198	0.731	0.213
Prova 4	1.193	0.731	0.275
Prova 5	1.196	0.731	0.186
Prova 6	1.196	0.733	0.180
Prova 7	1.196	0.732	0.200
Prova 8	1.197	0.730	0.338
Prova 9	1.199	0.736	0.218
Prova 10	1.194	0.729	0.291

state eseguite 10 simulazioni identiche utilizzando 34 frammenti per icosfera e noise pari a 0. I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella 5.3.

La tabella conferma che i valori medi dei parametri oggetto di studio rimangono praticamente invariati ad ogni simulazione. Occorre però sottolineare che le distribuzioni sia del diametro equivalente che della sfericità dei frammenti variano ad ogni prova. Questo è dovuto alla casualità intrinseca del tool utilizzato che ad ogni simulazione identica genera dati affetti da un errore differente. La deviazione standard è pari a 0,05 ed è considerata adeguata, poiché si ritiene che i test effettuati si distribuiscano abbastanza vicino a un medesimo errore medio. Per questo motivo, la soluzione migliore ottenuta è stata assunta come valida ed utilizzata per testare le prestazioni dell'apparato sperimentale. Le analisi successive si propongono di evidenziare quanto la nuova geometria ottimizzata vari le proprietà del letto impaccato rispetto ad uno analogo costituito da sfere.

5.2 Confronto tra geometrie alla microscala

Nelle tabelle seguenti si riporta un confronto tra le proprietà microscopiche del letto impaccato costituito da sfere e le proprietà dello stesso realizzato con la geometria definita migliore nello studio precedente. Le prime tre tabelle mostrano l'analisi condotta su volumi cubici di dimensioni crescenti: un volume elementare rappresentativo, il doppio dello stesso, ed un volume intermedio tra i due appena citati. È evidente che la porosità del letto impaccato con frammenti sia significativamente inferiore rispetto a quella ottenuta utilizzando sfere. Questo risultato può essere giustificato dal fatto che i frammenti, a causa della loro forma irregolare, possono disporsi in modi più vari rispetto alle sfere, che data la loro

geometria intrinseca, sono più vincolate a generare spazi vuoti tra di loro. Lo stesso tipo di discrepanza si riscontra confrontando la tortuosità del letto catalitico. La variabile risulta maggiore nel caso relativo all'impaccamento reale a dimostrazione del fatto che quello costituito da sfere tende ad essere un'approssimazione troppo marcata della geometria in analisi. Nella realtà infatti, il fluido viene costretto a compiere cammini particolarmente irregolari alterando la fluidodinamica e di conseguenza le prestazioni del processo. La permeabilità del fluido, infatti, risulta inferiore all'interno delle particelle frutto della ricostruzione geometrica. Questo porta a concludere che una morfologia irregolare e affusolata dei pellets ostacola il moto rettilineo del fluido rendendo necessaria una pressione differente al fine di garantire la stessa portata nel sistema. Un aumento della pressione, per mantenere il flusso desiderato, comporta un incremento dei consumi energetici con conseguente decremento dell'efficienza operativa del reattore che potrebbe rappresentare un fattore limitante nella scalabilità del sistema.

Tabella 5.4: Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume a

		Frammenti	Sfere
Porosità	-	0,33	0,37
Permeabilità	$[m^2/s]$	6.35E-10	1,39E-09
Tortuosità	-	1,38	1,25

Tabella 5.5: Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume b

		Frammenti	Sfere
Porosità	-	0,33	0,37
Permeabilità	$[m^2/s]$	5.43E-10	1,45E-09
Tortuosità	-	1,4	1,25

Tabella 5.6: Valori dei parametri ϵ , k e τ nel volume c

		Frammenti	Sfere
Porosità	-	0,33	0,37
Permeabilità	$[m^2/s]$	5,31E-10	1,45E-09
Tortuosità	-	1,41	1,25

Infine, occorre evidenziare che allungando il volume computazionale le variabili rimangono quasi totalmente invariate, ulteriore conferma che il volume definito

nella sezione 4.2.2 è effettivamente rappresentativo del sistema. Per ottenere un'ulteriore verifica del risultato, sono state realizzate due analoghe simulazioni affinché il discostamento tra le proprietà relative ad impaccamenti diversi, potesse essere confermato anche per la geometria di effettivo interesse, ovvero l'intero reattore utilizzato in sede di laboratorio. I risultati sono coerenti con quelli illustrati precedentemente e riportati nella tabella 5.7.

Tabella 5.7: Valori dei parametri ϵ , k e τ nell'intero reattore

		Frammenti	Sfere
Porosità	-	0,38	0,44
Permeabilità	$[m^2/s]$	7,31E-10	2.16E-09
Tortuosità	-	1,32	1,19

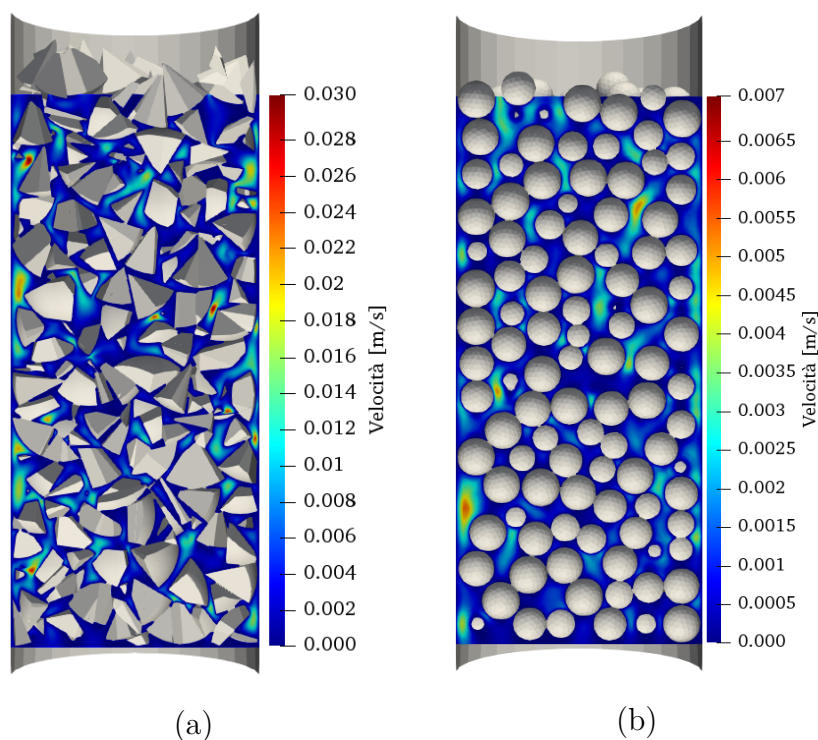


Figura 5.4: Campo di moto: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)

Le porosità risultano maggiori rispetto a quelle riportate per i volumi cubici a dimostrare l'influenza della presenza delle pareti nel favorire un impaccamento meno strutturato degli oggetti. In corrispondenza del cilindro infatti, i corpi faticano ad

incastrarsi tra di loro incrementando dunque le regioni di vuoto disponibili all'interno del sistema. In entrambe le geometrie, la tortuosità diminuisce suggerendo che all'interno del reattore il fluido percorre traiettorie meno complesse con conseguente diminuzione della resistenza al flusso. La permeabilità aumenta probabilmente a causa di cammini preferenziali sviluppatasi all'interno del mezzo poroso così strutturato. Essi emergono quando la struttura offre spazi o canali che consento al fluido di permeare il mezzo senza incontrare ostacoli significativi. Questo introduce una distribuzione meno uniforme del fluido all'interno del reattore, la quale potrebbe influenzare negativamente il fenomeno di interazione reagente-catalizzatore. Riassumendo, la struttura porosa dell'impaccamento all'interno del reattore sebbene migliori la permeabilità e riduca le perdite di carico può limitare la capacità del sistema di distribuire in modo omogeneo le concentrazioni di reagenti in ingresso all'apparecchiatura, un aspetto critico per reazioni catalizzate grazie all'interazione tra il fluido e i pellets solidi. Per l'analisi di questi dati è importante inoltre tenere in considerazione eventuali effetti dovuti alla superficie di ingresso del fluido. Nel generare gli impaccamenti infatti, è possibile che il limite superiore del cilindro, corrispondente all'ingresso del fluido, non risulti strutturato ugualmente alla restante parte del sistema in quanto non soggetto al peso delle particelle sovrastanti. Questo fa sì che nella regione di ingresso il letto può essere leggermente più permeabile, aspetto che non si riscontra nel volume cubico analizzato in precedenza in quanto individuato ad una distanza sufficientemente ampia dai confini della geometria, tale per cui gli effetti di bordo possono ritenersi trascurabili.

5.3 Confronto tra geometrie alla macroscale

In questa sezione vengono riassunti i risultati relativi alla valutazione dei parametri macroscopici del sistema analizzato determinati attraverso simulazioni alla microscala. Come illustrato nei paragrafi precedenti, la *Mean Age Theory* è impiegata per valutare la velocità effettiva e la dispersione all'interno del sistema. Le caratteristiche su larga scala sono state determinate al variare del numero di Péclet. Questo è stato possibile modificando ad ogni simulazione la diffusione molecolare in modo da poter risolvere il campo di moto nel sistema una sola volta per ogni differente volume computazionale. Nelle tabelle seguenti sono riportate le velocità effettive ricavate nei volumi oggetto di studio normalizzate per il valore della velocità nella direzione principale del flusso. Come si può notare per bassi numeri di $Pé$ la velocità effettiva risulta maggiore se paragonata alla velocità nella direzione principale del flusso. Questo è attribuibile alla maggiore influenza dei moti diffusivi che contribuiscono a compensare localmente eventuali variazioni di velocità che portano a garantirne un valore effettivo superiore rispetto al contributo

puramente convettivo. All'aumentare della grandezza adimensionale, la velocità effettiva si rivela inferiore in quanto la componente convettiva all'interno del sistema diventa predominante e il trasporto meno influenzato dalla componente diffusiva. In generale le due grandezze sono molto simili tra di loro, indipendentemente dalle dimensioni del dominio, garantendo una buona coerenza tra le due velocità al variare delle condizioni operative.

Tabella 5.8: Velocità effettiva normalizzata nel volume a

$Pé$	Frammenti	Sfere
0.3	1.36×10^0	1.53×10^0
3	1.04×10^0	1.04×10^0
30	1.00×10^0	1.00×10^0
300	9.91×10^{-1}	9.95×10^{-1}

Tabella 5.9: Velocità effettiva normalizzata nel volume b

$Pé$	Frammenti	Sfere
0.3	1.21×10^0	1.34×10^0
3	1.02×10^0	1.03×10^0
30	9.95×10^0	9.98×10^{-1}
300	9.90×10^{-1}	9.92×10^{-1}

Tabella 5.10: Velocità effettiva normalizzata nel volume c

$Pé$	Frammenti	Sfere
0.3	1.15×10^0	1.23×10^0
3	1.01×10^0	1.02×10^0
30	9.94×10^{-1}	9.96×10^{-1}
300	9.90×10^{-1}	9.92×10^{-1}

Le figure 5.5 mostrano gli andamenti della dispersione, normalizzata rispetto alla diffusione molecolare, in funzione del numero di $Pé$ per i sei impaccamenti analizzati in precedenza, come ottenuto dalle simulazioni. Essi risultano coerenti con i tipici risultati riportati in letteratura ed evidenziano quanto la grandezza oggetto di analisi vari al variare delle condizioni operative e quindi del regime di flusso.[31] Per bassi numeri di $Pé$ la diffusione molecolare fornisce un contributo al trasporto di una specie chimica assolutamente non trascurabile. Con l'aumentare del numero di $Pé$, la dispersione cresce progressivamente fino a teoricamente raggiungere un plateau, portando la curva verso una condizione di saturazione. Questo avviene poiché incrementano i fenomeni di tipo advettivo che favoriscono il trasporto della concentrazione di soluto all'interno del sistema. In questa analisi, valori superiori alle centinaia del numero adimensionale rappresentato non sono stati indagati. Questa scelta è stata giustificata anche dal fatto che le tipiche condizioni operative utilizzate in laboratorio non si spingono oltre ad un numero di $Pé$ dell'ordine

delle centinaia che non garantirebbe un sufficiente tempo di permanenza del fluido all'interno dell'apparecchiatura.

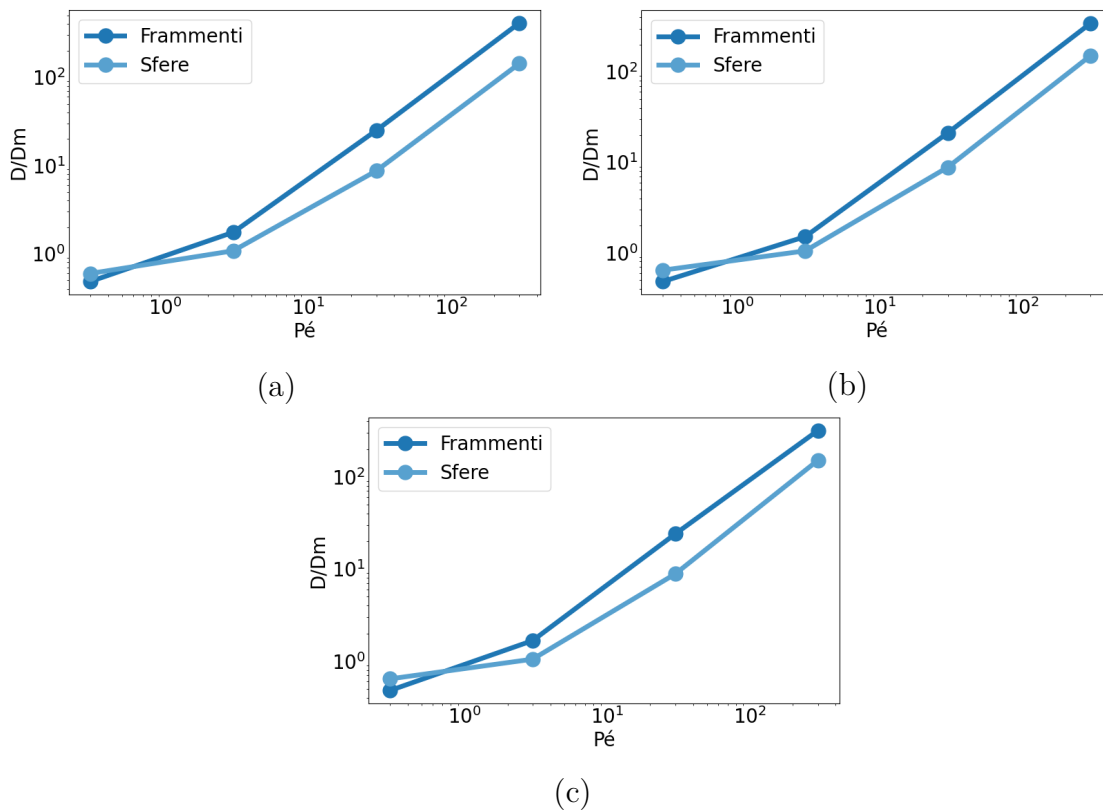


Figura 5.5: Dispersione normalizzata: caso a), caso b), caso c)

Un altro aspetto interessante, che emerge dall'analisi degli stessi grafici, riguarda quanto la dispersione venga influenzata dalla geometria del sistema. Nei casi in cui è la convezione il fenomeno dominante, si nota che la dispersione, normalizzata per la diffusione molecolare, assume valori maggiori se valutata all'interno di un letto impaccato costituito da frammenti piuttosto che nel caso in cui si utilizzino sfere. Questo aspetto, oltre a confermare la necessità di un'accurata ricostruzione della geometria, evidenzia come le irregolarità del letto impaccato portino ad una distribuzione disomogenea delle velocità del fluido facilitando quindi il mescolamento dello stesso all'interno del mezzo poroso. La maggiore tortuosità riscontrata nell'analisi precedente spiega l'aumento della dispersione, poiché impedisce che l'intera concentrazione in ingresso segua un unico percorso preferenziale, favorendone invece la distribuzione su una più ampia superficie del solido.

Nella figura 5.6 viene riportato il medesimo confronto in termini di dispersione

valutata a partire dalla velocità effettiva determinata sulle geometrie rappresentanti l'intero reattore e riportata nella tabella 5.11. Come si può notare, valgono le medesime considerazioni fatte in precedenza. La velocità effettiva normalizzata diminuisce all'aumentare del numero di $Pé$, mantenendosi prossima a 1 in tutti i casi analizzati.

Tabella 5.11: Velocità effettiva normalizzata per la velocità nella direzione principale del flusso: confronto tra reattori ad impaccamento differente

$Pé$	Frammenti	Sfere
0.3	1.17×10^0	1.20×10^0
3	1.02×10^0	1.20×10^0
30	1.00×10^0	1.00×10^0
300	9.97×10^{-1}	1.00×10^0

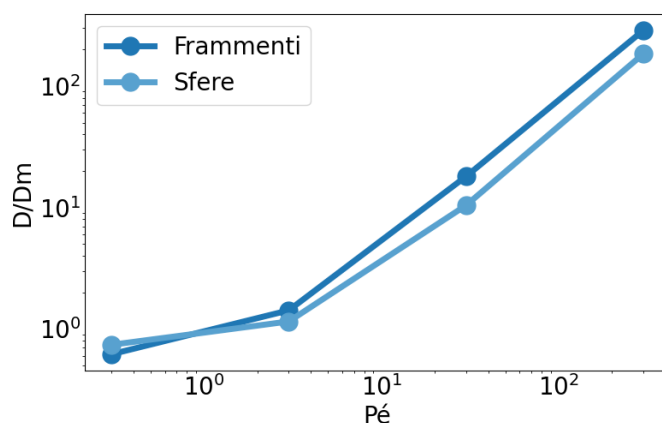


Figura 5.6: Dispersione normalizzata: confronto reattori ad impaccamento differente

In generale, il valore di dispersione normalizzata risulta maggiore nel caso di un mezzo poroso irregolare soprattutto per elevati $Pé$. Questo fenomeno può essere considerato positivo nel caso di processi catalitici poiché più la dispersione dei reagenti è elevata, più sarà favorito il contatto tra questi ultimi e la superficie del catalizzatore dunque, maggiore sarà la probabilità che avvengano le reazioni chimiche favorevoli. In generale, una dispersione elevata facilita reazioni catalitiche o caratterizzate da un'elevata velocità di reazione mentre potrebbe rivelarsi sfavorevole nel caso di cinetiche molto lente dato che, favorendo i meccanismi di mescolamento ed agitazione del flusso, non garantisce elevati tempi di contatto tra le molecole

e la superficie solida. Di seguito vengono raffigurati i *contour plot* rappresentanti l'età media del fluido nel sistema. Considerando che l'inlet nell'applicazione reale corrisponde alla faccia superiore del cilindro, in questa zona le particelle appaiono con un'età inferiore la quale aumenta procedendo verso l'uscita del reattore. Nel primo caso riportato la geometria irregolare consente di evidenziare, nella parte alta della struttura, una zona stagnante cosa che non si presenta nel caso di impaccamenti costituiti da pellets sferici. Queste aree compromettono l'efficienza del processo poiché, in un caso reattivo, i prodotti formatasi non riuscirebbero a liberare i siti attivi in tempi ragionevoli in modo da garantire un continuo ricambio di fluido e quindi una costante conversione delle specie chimiche in ingresso nel prodotto desiderato. Nel valutare le prestazioni dell'apparecchiatura occorre quindi considerare non solo la dispersione, ma anche quanto la struttura dell'impaccamento combinata alle proprietà specifiche del fluido studiato, generi zone di ristagno che limitano il trasferimento di massa nel mezzo e non consentono di sfruttare a pieno il materiale catalitico. Inoltre, possono formarsi gradienti locali di concentrazione che diminuiscono l'uniformità del processo. La figura 5.8 rappresenta un'altra sezione del reattore in cui la presenza di zone stagnanti è più evidente. Si riporta sia il campo di moto che l'età media del fluido per poter analizzare nuovamente le grandezze valutate. Le zone stagnanti sono state infatti individuate nei volumi in cui il fluido presenta un'età media più elevata. Questi, come conferma la teoria, corrispondono a zone in cui la velocità del fluido non è significativa ovvero dove le specie chimiche rimangono confinate per periodi di tempo più lunghi, aumentando l'età media in quelle regioni.

5.3.1 Modello macroscopico

I risultati ottenuti, attraverso le simulazioni descritte precedentemente, sono stati inseriti all'interno di un codice `Matlab`. Esso consente, applicando il metodo delle differenze finite, previa discretizzazione temporale e spaziale del dominio, di risolvere l'equazione di advezione-dispersione non reattiva e monodimensionale (5.1).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{V} \frac{\partial C}{\partial z} = \mathbb{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (5.1)$$

dove C è la concentrazione alla macroscale, \mathbb{D} la dispersione idrodinamica, \mathbf{V} la velocità effettiva e z la direzione principale del flusso. I coefficienti inseriti sono stati ricavati su di un sistema a numero di Pe pari a 300, in quanto rappresentativo delle tipiche condizioni operative a cui viene condotto il processo. I grafici riportati nelle figure 5.9 rappresentano la curva di breakthrough che caratterizza il sistema macroscopico. Il risultato ottenuto permette di fare un ulteriore confronto tra la geometria realistica e quella semplificata. Dalla curva è infatti possibile valutare il tempo necessario affinché l'intera concentrazione di tracciante iniettato all'ingresso

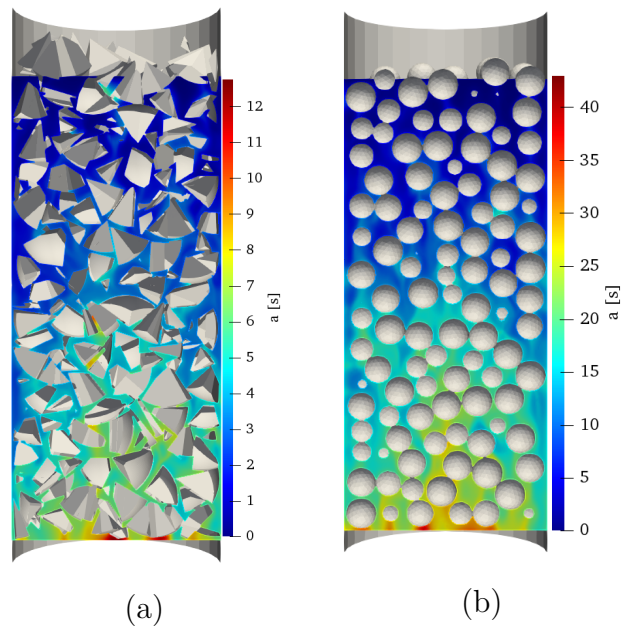


Figura 5.7: Mean Age: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)

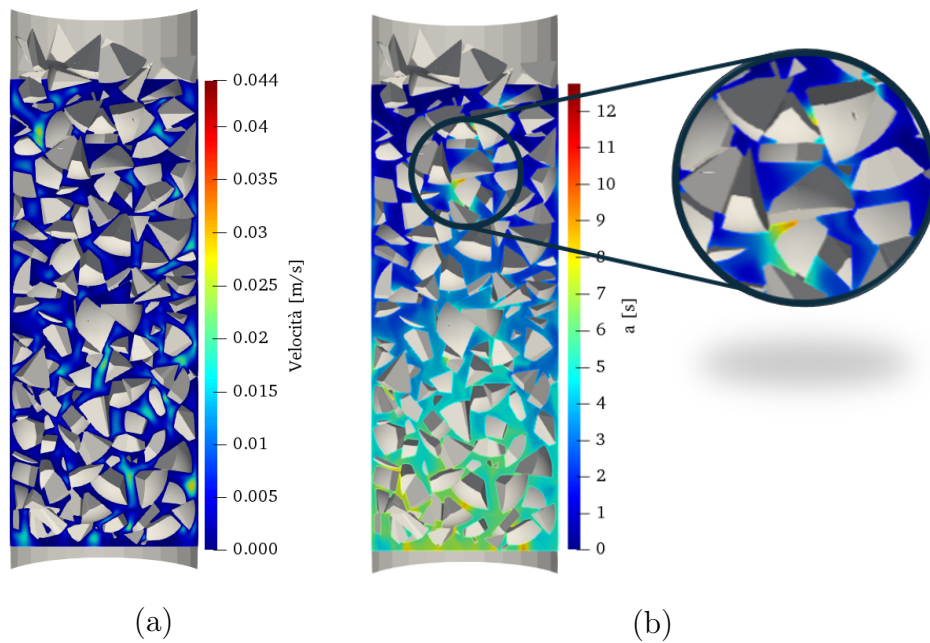


Figura 5.8: Sezione del reattore con zona stagnante: campo di moto a), età media del fluido b)

giunga all'uscita del sistema. Nel caso dei frammenti esso corrisponde a circa 15 tempi di permanenza del fluido all'interno del reattore mentre per le sfere a 13. Questo rappresenta un'ulteriore conferma della differenza tra la geometria approssimata e quella reale, anche su larga scala.

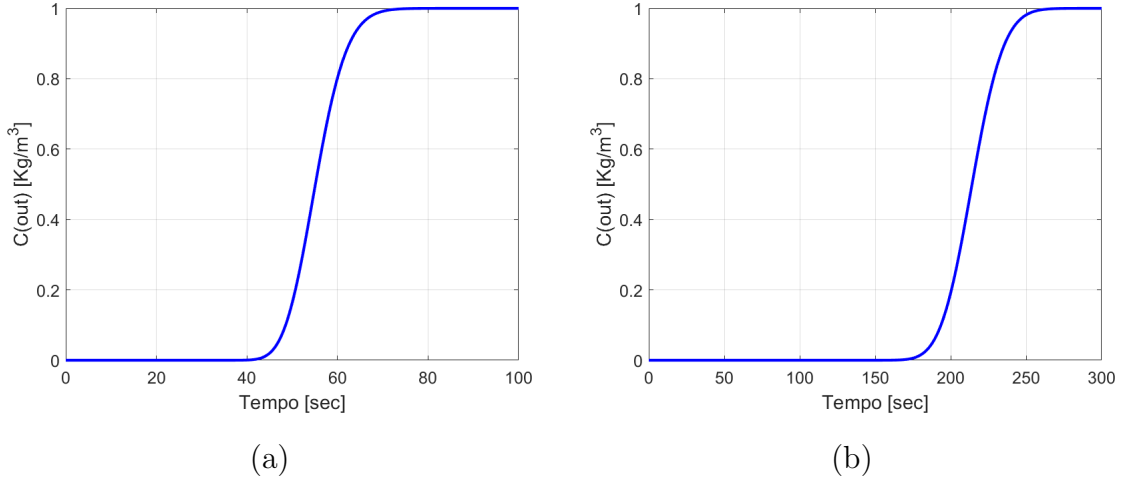


Figura 5.9: Breakthrough curve: impaccamento di frammenti a), impaccamento di sfere b)

5.3.2 Strategie di ottimizzazione proposte

Prendendo in considerazione l'equazione di trasporto dell'età media del fluido monodimensionale alla macroscale, è possibile ricavarne una soluzione analitica riportata di seguito:

$$U \frac{da}{dx} - \mathbb{D} \frac{d^2a}{dx^2} = 1, \quad (5.2)$$

$$a(x) = \frac{\mathbb{D}C_1}{U} e^{\frac{Ux}{\mathbb{D}}} + \frac{x}{U} + C_2 \quad (5.3)$$

dove C_1 e C_2 sono le due costanti di integrazione. Quest'ultima necessita di due condizioni al contorno che tipicamente in letteratura vengono assunte come segue:

$$\begin{aligned} a(0) &= 0 \\ \frac{da}{dx}(L) &= 0 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Se si valuta la soluzione dell'equazione (5.3) attribuendo le condizioni al contorno (5.4), si nota che l'andamento della curva (5.5) risulta irrealistico. La variabile a infatti, invece di crescere costantemente in quanto espressione dell'età del fluido,

in corrispondenza dell'uscita dal dominio, assume un comportamento asintotico dovuto alla condizione al contorno di Neumann.

$$a(x) = \frac{\mathbb{D}}{U^2} e^{-\frac{Ux}{\mathbb{D}}} \left(1 - e^{\frac{Ux}{\mathbb{D}}}\right) + \frac{x}{U}. \quad (5.5)$$

Per ovviare a questa mancanza di significato fisico, è possibile imporre le seguenti condizioni al contorno all'uscita dal volume computazionale:

$$\frac{\partial a}{\partial x} = \frac{1}{U}, \quad \frac{\partial b}{\partial x} = \frac{2a}{U} + \frac{2\mathbb{D}}{U^3} \quad (5.6)$$

La prima condizione al contorno rappresenta il tempo trascorso dal fluido nell'ultimo elemento infinitesimale di dominio computazionale. La seconda componente, invece, è composta da due termini: il primo è ottenuto assumendo un trasporto puramente convettivo e considerando che l'età in $x + \Delta x$ sia pari a $t_f + \Delta x/U$, dove t_f rappresenta l'età media all'uscita. Il secondo termine si basa su un'analogia con l'equazione (2.42). Imponendo queste condizioni al contorno la corrispondenza tra la teoria dell'età media del fluido e la distribuzione dei tempi di permanenza verrebbe ulteriormente confermata. Tuttavia, implementano le condizioni al contorno (5.6) nelle simulazioni alla microscala riportate precedentemente, non si ottengono risultati con adeguato significato fisico, motivo per cui la presente riflessione viene proposta come ottimizzazione futura del tool adibito al trasporto dell'età media del fluido e non implementata nel presente lavoro.

5.4 Design dell'impaccamento

Nella parte finale dello studio si propone la valutazione dei medesimi parametri in impaccamenti generati appositamente nell'ottica di comprendere come variano le proprietà del sistema studiato e validare la robustezza del tool utilizzato. La generazione di impaccamenti personalizzati risulta un passaggio strategico per ampliare il campo di validità dello studio esplorando una gamma più ampia di configurazioni operative. Se fino a questo punto l'approccio assunto consisteva nel ricreare una geometria che risultasse il più affine possibile a quella realistica utilizzata in laboratorio, ora ci si propone di testare varie soluzioni al fine di individuare l'alternativa che meglio soddisfi le esigenze impiantistiche in una successiva applicazione industriale e verificare le capacità del tool di catturare le dinamiche del sistema correttamente. Sebbene fattori quali la fattibilità di fabbricazione e la convenienza economica giochino un ruolo fondamentale nella scelta del design ottimale di questi reattori, nel presente studio vengono trascurati per focalizzare l'attenzione sui parametri già trattati precedentemente. In letteratura viene evidenziata notevolmente la dipendenza della dispersione dai parametri geometrici

quali la distribuzione delle dimensioni delle particelle, la loro forma, la loro grandezza caratteristica in relazione alle dimensioni dell'intero impaccamento.[10] A tal proposito, vengono testati pellets di varia forma: cilindrici, sferici ed anelli Raschig. Di seguito vengono riportati 3 impaccamenti con pellets di dimensioni variabili a titolo di esempio.

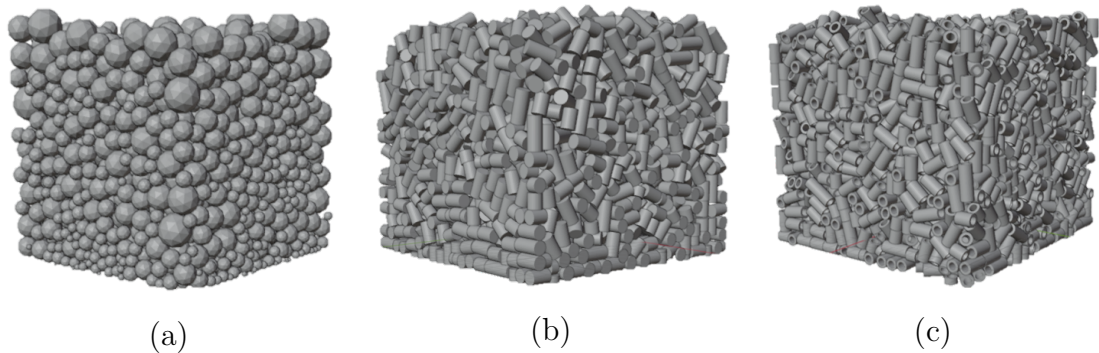


Figura 5.10: Esempi di impaccamenti di: sfere a), cilindri b), anelli Raschig c)

Gli anelli Raschig sono una soluzione comunemente assunta all'interno dei reattori a letto fisso. Consiste nel ricreare un riempimento costituito da cilindri cavi in modo da incrementare il più possibile l'area superficiale per unità di volume disponibile ad interagire con i reagenti, diminuire le perdite di carico ed aumentare il flusso permeante il letto impaccato. Questi elementi vengono caratterizzati in base al rapporto tra il diametro interno ed il diametro esterno del pellet il cui range di variazione, secondo un approccio realistico, è compreso tra 0.4 e 0.8. I valori sono rappresentativi di un compromesso efficace tra solidità dell'elemento e massimizzazione dell'area esposta. Allo stesso modo anche le più semplici particelle cilindriche possono essere vantaggiose. Rispetto ad una sfera solida, un cilindro solido garantisce almeno il 14.5% in più di superficie. I pellets cilindrici sono caratterizzati attraverso il loro *aspect ratio*, ovvero il rapporto tra altezza e diametro dell'oggetto che tipicamente oscilla tra 0.75 e 1.5. In ambito industriale, infatti, si tende a prediligere rapporti pari ad uno per evitarne valori troppo elevati o prossimi allo zero che possono generare inefficienze nel processo di permeazione del flusso.[32] Ogni simulazione è stata sviluppata su di un volume elementare rappresentativo dell'impaccamento industriale, garantendo un regime laminare ed un Pe costante pari a 300 ottenuto variando la diffusione molecolare ad ogni simulazione. Ogni geometria è stata riprodotta utilizzando nuovamente il software **Blender** attraverso l'implementazione di tre nuovi codici creati appositamente in modo da automatizzare il processo di generazione di oggetti di dimensione caratteristica variabile. Il volume computazionale è stato ricavato di forma cubica a

sufficiente distanza dal bordo in modo da evitarne gli effetti. Il volume elementare rappresentativo è stato assunto di lato pari ad 8 volte la grandezza caratteristica del pellet che equivale al diametro nel caso di impaccamenti di sfere, all'altezza nelle altre due alternative proposte. Di seguito vengono brevemente descritti i risultati ottenuti in termini di dispersione normalizzata per la diffusione molecolare.

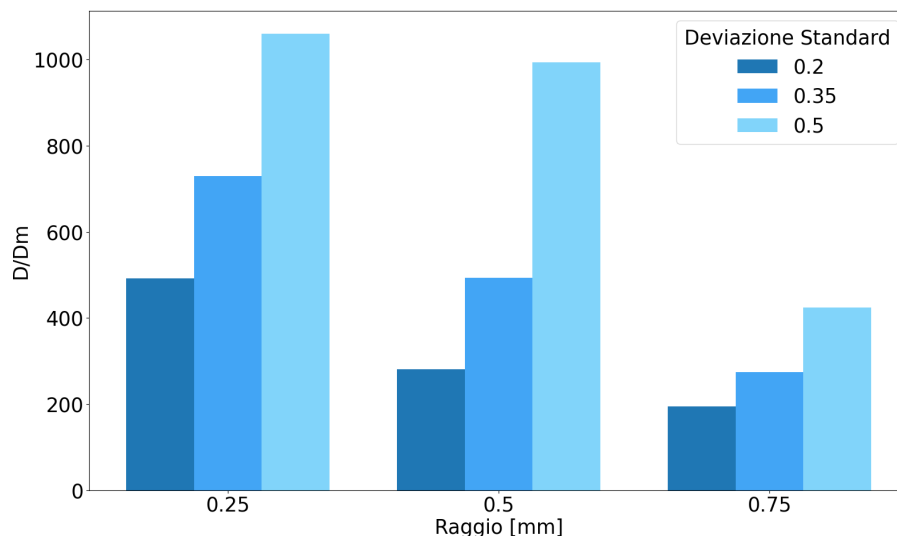


Figura 5.11: Dispersione in impaccamenti di pellets sferici

Nel caso di impaccamenti sferici vengono testati oggetti di raggio pari a: 0.25 mm, 0.5 mm, 0.75 mm. Ogni casistica viene ulteriormente distinta in tre classi in base alla deviazione standard caratterizzante la distribuzione gaussiana dei raggi centrata nei tre valori medi citati in precedenza. Il risultato ottenuto, riassunto nella figura 5.11, è particolarmente interessante. La deviazione standard influisce sempre allo stesso modo indipendentemente dal raggio medio considerato. Valori elevati consentono di ottenere una dispersione, normalizzata per la diffusione molecolare, maggiore mentre valori inferiori ne decrementano il risultato. Questo dimostra come una maggiore casualità nella morfologia dei pellets, possa garantire un maggior contatto tra il fluido e le particelle catalitiche, come già si era notato confrontando impaccamenti di sfere ed impaccamenti di frammenti di sfere. Un comportamento altrettanto regolare si riscontra anche valutando il parametro al variare della dimensione degli oggetti. In generale, più le sfere sono grandi più la dispersione risulta ostacolata, valori maggiori si riscontrano infatti per sfere di piccole dimensioni. Occorre considerare che diminuendo la dimensione dei corpi

aumenta l'area superficiale totale esposta ma incrementano allo stesso tempo anche la resistenza al flusso all'interno del volume e le perdite di carico nel sistema. Per questo motivo, anche in questo tipo di analisi, occorre valutare un compromesso tra diverse proprietà del letto catalitico in modo da soddisfare le esigenze operative senza sacrificare la redditività della tecnologia. Basarsi su di un unico parametro per definire la configurazione ottimale è infatti limitante.

Nel caso di pellets cilindrici si è deciso di mantenere costante il raggio degli oggetti, pari a 0.5 mm , e di variarne l'altezza media da 0.75 a 1.25 mm . In analogia al caso precedente, i valori medi vengono testati al variare della deviazione standard della distribuzione gaussiana ad essi associata. I risultati in questo caso possono essere definiti particolarmente monotoni, non si notano spiccate variazioni generate dall'aumento o dalla diminuzione della deviazione standard. In generale valori più alti di dispersione si riscontrano per una deviazione standard pari a 0.35 ma differiscono dagli altri dati di poche unità quindi risulta complicato trarre conclusioni precise a riguardo. Inoltre, si riconferma l'osservazione precedente secondo cui corpi di dimensione minore garantiscono una maggiore dispersione. Nel caso di pellets cilindrici, infatti, un rapporto tra altezza e diametro pari a 0.75 porta a valori maggiori del parametro di interesse, seppur il range di variazione è ridotto e limitato tra 397 e 207 .

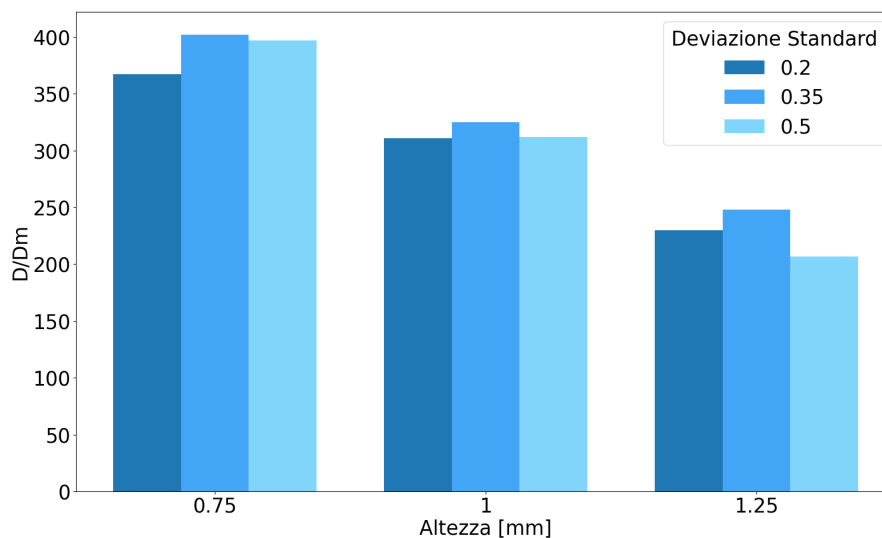


Figura 5.12: Dispersione in impaccamenti di pellets cilindrici

L'ultimo confronto riguarda l'utilizzo di anelli Raschig. Il rapporto tra diametro

interno ed esterno è stato mantenuto costante per ogni simulazione e pari a 0.6. Assumendo un diametro esterno pari ad 1 mm, ogni simulazione ha previsto l'utilizzo di cavità di diametro pari a 0.6 mm. L'altezza e la deviazione standard sono state variate nei medesimi intervalli del caso precedente. I risultati, riportati nella figura 5.13, riassumono le considerazioni già fatte in precedenza confermandole. In analogia ai pellets sferici la dispersione, normalizzata per la diffusione molecolare, aumenta all'aumentare della deviazione standard quindi alla variabilità delle dimensioni degli oggetti. Valori massimi sono stati ottenuti nel caso di anelli di altezza pari a 0.75 mm e deviazione standard pari a 0.5 per cui il rapporto D/D_m risulta pari a 1830. Come i corpi cilindrici, quindi, minor rapporto tra altezza e diametro dell'oggetto, maggiore la variabile di interesse.

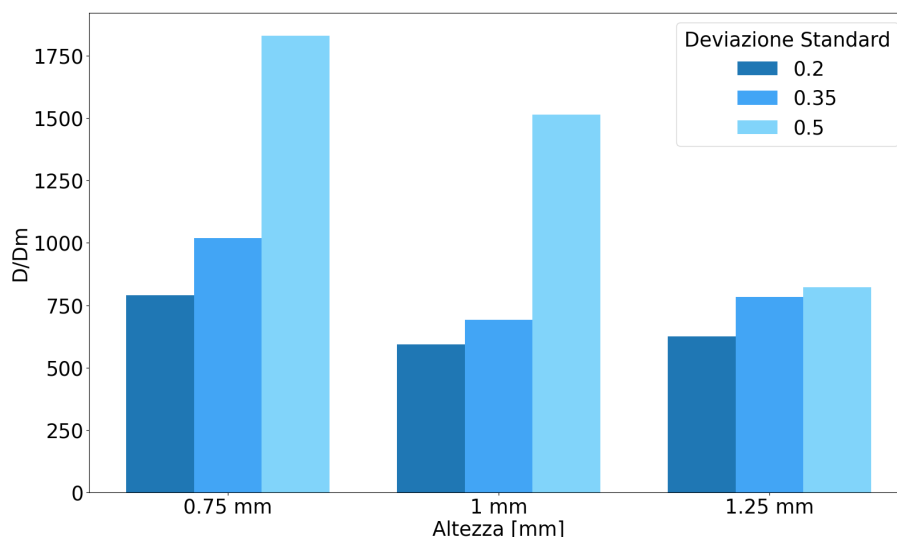


Figura 5.13: Dispersione in impaccamenti di anelli Raschig

Infine, occorre evidenziare che in quest'ultimo caso analizzato la porosità del letto aumenta notevolmente a causa delle cavità interne ai pellets fino a raggiungere il 56%, nelle due analisi precedenti, invece, si mantiene tra il 33% e il 40% tendenzialmente aumentando all'aumentare della deviazione standard impostata. Analogamente, la tortuosità presenta i valori maggiori nel caso di impaccamenti di anelli Rasching con un valore massimo pari a 1.36 nel caso a dimensioni minime e massima deviazione standard, risulta inferiore per le altre due tipologie di pellets raggiungendo un valore minimo pari a 1.24 nel caso di impaccamenti di sfere con dimensioni minori e massima deviazione standard. In generale, il letto costituito da pellets cilindrici è

quello che si è rivelato meno permeabile. Il parametro raggiunge valori superiori nel caso di impaccamenti di sfere le cui dimensioni seguono distribuzioni gaussiane caratterizzate da una deviazione standard pari a 0.5. Di seguito nelle tabelle 5.12, 5.13, 5.14, vengono riassunti i valori di permeabilità che sono stati ottenuti in ognuna delle simulazioni al variare della dimensione caratteristica.

Tabella 5.12: Permeabilità in impaccamenti di sfere con diversi diametri medi

Deviazione Standard	Diametro medio: 1 mm	Diametro medio: 1.5 mm	Diametro medio: 1.75 mm
0.5	1.94×10^{-9}	7.20×10^{-9}	5.13×10^{-9}
0.35	5.70×10^{-10}	3.60×10^{-9}	3.73×10^{-9}
0.2	8.61×10^{-10}	1.70×10^{-9}	2.49×10^{-9}

Tabella 5.13: Permeabilità in impaccamenti di cilindri di diametro 1 mm

Standard	Altezza: 0.75 mm	Altezza: 1 mm	Altezza: 1.25 mm
0.5	4.76×10^{-10}	7.83×10^{-10}	8.35×10^{-10}
0.35	4.25×10^{-10}	6.26×10^{-10}	7.48×10^{-10}
0.2	3.98×10^{-10}	6.36×10^{-10}	7.07×10^{-10}

Tabella 5.14: Permeabilità in impaccamenti di anelli Rsching di diametro 1 mm

Standard	Altezza: 0.75 mm	Altezza: 1 mm	Altezza: 1.25 mm
0.5	9.56×10^{-10}	1.07×10^{-9}	1.37×10^{-9}
0.35	1.04×10^{-9}	1.22×10^{-9}	1.41×10^{-9}
0.2	9.12×10^{-10}	1.33×10^{-9}	1.49×10^{-9}

In sintesi, questa fase dello studio ha permesso di approfondire le proprietà del sistema al variare della configurazione geometrica, tuttavia fornisce un'idea relativa alla possibile applicazione del modello in ambito industriale dove al progettazione dei reattori deve avvenire attraverso una previsione precisa delle prestazioni degli stessi che se effettuata attraverso simulazioni di fluidodinamica computazionale permette di ottenere risultati in tempi ragionevolmente brevi. L'utilizzo della CFD infatti, consente di testare un'ampia gamma di condizioni operative infinite volte senza necessitare di elevati costi operativi permettendo di ottenere risultati

preliminari che, come dimostrato in questa tesi, possono suggerire un'efficace caratterizzazione del reattore.

Capitolo 6

Conclusioni

In questo elaborato è stato analizzato il comportamento del fluido all'interno di un reattore a letto impaccato con l'obiettivo di valutare le prestazioni di un'apparecchiatura reale adibita all'approfondimento delle dinamiche relative al processo di *Aqueous Phase Reforming* del glicerolo. Trattandosi di un sistema multiscala se ne è proposta un'analisi microscopica tramite la quale è stato possibile valutarne le prestazioni alla macroscale modellando il sistema tramite tecniche di up-scaling. Data la complessità intrinseca di tali dispositivi, le cui prestazioni sono spesso condizionate dalla presenza di zone stagnanti, cammini preferenziali ed ostacoli al flusso dei reagenti, si è deciso di procedere con un'accurata ricostruzione geometrica del sistema al fine di analizzarne l'efficienza attraverso simulazioni di fluidodinamica computazionale. Paragonando parametri geometrici e fluidodinamici caratterizzanti l'impaccamento reale ed una classica approssimazione costituita da sfere, si è dedotto come la morfologia dei pellets condizioni notevolmente le dinamiche all'interno del reattore confermando quindi l'esigenza di uno studio approfondito del sistema al fine di conoscerne le reali caratteristiche.

L'analisi preliminare alla microscala si è rivelata fondamentale per valutare il campo di moto all'interno del letto impaccato utilizzato come input principale alle simulazioni di trasporto eseguite successivamente. Valutando la velocità effettiva all'interno del mezzo e la dispersione del fluido tra le cavità vuote dello stesso, è stato possibile caratterizzare l'impaccamento alla macroscale portando a termine la procedura di up-scaling del reattore. I risultati hanno confermato ancora una volta la notevole differenza tra l'oggetto ricostruito e la sua tradizionale approssimazione. Per numeri di *Pé* dell'ordine delle centinaia, la dispersione ottenuta utilizzando impaccamenti di frammenti risulta superiore se confrontata con un letto analogo di sfere. Oltre a dimostrare che l'approssimazione può essere spesso fuorviante, il risultato permette di concludere che una geometria complessa porta ad una migliore interazione tra i reagenti e la superficie catalitica e quindi una più elevata conversione degli stessi. Tuttavia, all'aumentare del numero di *Pé* le zone stagnanti possono

assumere un ruolo cruciale andando a diminuire l'efficienza dell'intero reattore. Occorre quindi valutare un corretto compromesso tra complessità geometrica e le caratteristiche specifiche del flusso trattato tramite un design accurato della geometria implementata. A tal proposito, sono state valutate le prestazioni di diverse tipologie di impaccamenti costituiti da pellets cilindrici, sferici, ed anelli Raschig di varia dimensione. L'analisi ha permesso di validare la versatilità tool generato in questo studio e dimostrarne l'applicabilità a sistemi morfologicamente differenti. La maggior dispersione dei reagenti nel letto catalitico, tra quelle valutate, la si ottiene utilizzando anelli Raschig di dimensione non costante.

Per l'effettiva progettazione dell'apparecchiatura su larga scala occorre però considerare altri fattori per cui, in una prospettiva futura, risulta particolarmente interessante arricchire lo studio condotto considerando un flusso reattivo in modo da comprendere a pieno le complesse dinamiche effettivamente riscontrate nei test condotti in laboratorio. Questo permetterebbe di esplorare ambiti altrettanto interessanti quali la cinetica di reazione e le sue interazioni con il trasporto di materia ed ottenere tutti gli elementi chiave per un completo design del dispositivo industriale.

Appendice A

Codici Python

A.1 Riproduzione geometrica

A.1.1 Codice generativo

Di seguito si riporta il codice Python adibito alla creazione e impostazione dei casi studio.

```
import os
import random
import shutil
import re
numero_prove=10# define number of tests
current_path=os.getcwd()#find the current path
#define path to the result file
results_file_path=os.path.join(current_path, "Risultati.txt")
#define path of the current folder
script_dir=os.path.dirname(os.path.realpath(__file__))
#define path to the file blender to copy
file_da_copiare=os.path.join(script_dir, 'blender.py')
#create a number of folders equal to the number of tests chosen
for i in range(1, numero_prove+1):
    #define the name of the folder
    nome_cartella= f'prova_numero_{i}'
    #create the folder
    os.makedirs(nome_cartella, exist_ok=True)
    #define the path of the newly created folder
    destinazione_file=os.path.join(nome_cartella, 'blender.py')
    #copy the blender file to the folder
```

```
shutil.copyfile(file_da_copiare,destinazione_file)
#define a random noise number
noise=round(random.uniform(0,1),2)
#define a random number of fragments
number_of_fragments=round(random.uniform(5, 100))
#edit the blender file with the random numbers just defined
with open (destinazione_file, 'r') as file:
    contenuto=file.read()

nuovo_contenuto=re.sub(r'(fragments_for_icosphere=)\d+',
f'fragments_for_icosphere={number_of_fragments}',contenuto)
nuovo_contenuto=re.sub(r'(noise=)\d+',f'noise={noise}',
nuovo_contenuto)
with open (destinazione_file, 'w') as file:
#replace the number of fragments and the degree of noise
    file.write(nuovo_contenuto)
#write random numbers in a specific file
with open(results_file_path, 'a') as file:
    file.write(f"{noise}\t{number_of_fragments}\n")
```

A.1.2 Codice lanciatore

Il codice seguente in Python è adibito all'avvio delle simulazioni Blender.

```
import os
import random
import shutil
import re
import subprocess
numero_prove=10# define number of tests
#define the path where the script is located
current_path=os.getcwd()
#define the name of the script to run
blender_script="blender.py"
#define the file name where the results will be written
output_file='Output.txt'
#for each folder start the simulation
for i in range(1, numero_prove+1):
    folder_name=f"prova_numero_{i}"#define the name of the folder
    #define the path to the specific folder
    folder_path=os.path.join(current_path,folder_name)
```

```
#the code only continues if the folder exists
if os.path.isdir(folder_path):
    blender_command= ["blender", "--background","--python",
    os.path.join(folder_path,blender_script)]

    #launch the blender simulation in each created folder
    rusult= subprocess.run(blender_command, check=True,
    capture_output=True, text=True)

    #the code moves the output.txt file to the folder
    if os.path.isfile(output_file):
        destination_path=os.path.join(folder_path,output_file)
        #copy the output file to the specific folder
        shutil.move(output_file, destination_path)
    else:
        print(f"La cartella {folder_path} non esiste.")
```

A.1.3 Codice di avvio Post-Process

IL codice seguente permette l'avvio della fase di Post-Process.

```
import os
import random
import shutil
import re
import subprocess
numero_prove=100# define number of tests
current_path=os.getcwd()#find the current path
file_to_copy=["post_process.py", "totale.txt"]
#define the script to run for the post process
script_to_run="post_process.py"
results_file='Risultati.txt'
with open (results_file, 'r') as file:
    lines=file.readlines()
for i in range(1, numero_prove+1):
#define the name of the specific folder
    folder_name=f"prova_numero_{i}"
    folder_path=os.path.join(current_path,folder_name)
#for each folder copy the imagej data file and the script
```



```
if os.path.isdir(folder_path):#make sure the folder exists
#define output file path
output_file_path=os.path.join(folder_name, 'Output.txt')
if not os.path.exists(output_file_path):
    shutil.rmtree(folder_name)
#delete the noise and number of fragments associated
with the deleted folder from the list
of random values in the Results.txt file
if i<=len(lines):
    lines[i -1]=None
    new_lines=[line for line in lines
if line is not None]
    with open (results_file, 'w') as file :
        file.writelines(new_lines)
else:
    #the loop is used to copy the two files individually
for file_name in file_to_copy:
    source_path=os.path.join(current_path, file_name)
    destination_path=os.path.join(folder_path,
file_name)
    shutil.copy(source_path, destination_path)#copy
#define the path to find the script to run
script_path=os.path.join(folder_path,
script_to_run)
try:
    #run the post-process
    result=subprocess.run(["python3", script_path],
check=True,capture_output=True, text=True)
except subprocess.CalledProcessError as e:
    print(f"Errore nell'esecuzione di
{script_to_run} nella cartella
{folder_name}",e.stderr)
```

A.1.4 Post-Process

Di seguito viene riportato il codice attuo a realizzare il confronto tra i dati sperimentali e la ricostruzione geometrica realizzata attraverso il software Blender.

```
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.stats import norm
import numpy as np
```

```

import os
import math
current_path=os.path.dirname(os.path.realpath(__file__))
parent_path= os.path.dirname(current_path)
results_file_path=os.path.join(parent_path, "errori.txt")
#define the path to find the file where to write the final error

file_name=os.path.join(current_path, 'Output.txt')
#define the path to find the file where to write the final error
pi=math.pi#define the pi variable
output_file=os.path.join(current_path, 'output.txt')
#define the output file without lines containing imaginary numbers
#delete the lines containing the J in the blender output file
with open (file_name, 'r') as infile,
    open(output_file, 'w') as outfile:
    for line in infile:
        if 'j' not in line:
            outfile.write(line)

current_path=os.path.dirname(os.path.realpath(__file__))
file_name=os.path.join(current_path, 'output.txt')
#define the new file from which take the results

#import sphericity data from blender output.txt
file and circularity from imagej total.txt file
sfericit =np.loadtxt(file_name, usecols=2)
#the sphericity corresponds to the third output column
circolarit =np.loadtxt('totale.txt', usecols=3)#the circularity
corresponds to the fourth output column of totale.txt

#create sphericity and circularity histogram
plt.figure(figsize=(10,8))#define size of the figure
min_bin=min(np.min(sfericità), np.min(circolarità))
#evaluate the minimum value between circularity and sphericity
max_bin=max(np.max(sfericità),np.max(circolarità))
#evaluate the maximum value between circularity and sphericity

ampiezza=np.max(circolarità)-np.min(circolarità)
#evaluate the amplitude of imagej data
ampiezza_tot=max_bin-min_bin#evaluate the total data available
n_bins=round(8.285*ampiezza_tot/ampiezza)

```

```

#evaluate the number of bins required for the ranges to have
the same amplitude as those evaluated
for imagej data with the Sturges formula
bins=np.linspace(min_bin, max_bin, n_bins+1)
counts_imagej, bins_imagej, _=plt.hist(circolarità, bins=bins,
edgecolor='black', color='pink', label = 'Circolarità',alpha=0.5,
density=True)#create imagej histogram
counts_blender, bins_blender, _=plt.hist(sfericità, bins=bins,
edgecolor='black', color='purple', label = 'Sfericità',
alpha=0.5,density=True)#create blender histogram
#create the chart defining the legend and axis titles
plt.legend ()
plt.title('Distribuzione circolarità e sfericità')
plt.xlabel('Circolarità e sfericità')
plt.ylabel('Frequenza')
plt.show()
#Evaluation Error 1
errore_cirsfe=np.mean((counts_blender-counts_imagej)**2)/
counts_imagej.mean()#calculate error between the
two histograms relative to the mean value of imagej data
#evaluation of equivalent diameters
diametro_equivalente_blender=np.loadtxt(file_name, usecols=3)
#import the equivalent blender diameters
data_area=np.loadtxt('totale.txt', usecols=1)
#import the area calculated with imagej
diametro_equivalente_imagej= 2*np.sqrt(data_area/pi)/32
#with the inverse area formula calculate the equivalent diameter of
imagej, divide by 32 because 32 pixels equal one mm

diametro_equivalente_blender_media=
diametro_equivalente_blender.mean()
#calculate the average value of equivalent blender diameters
diametro_equivalente_imagej_media=
diametro_equivalente_imagej.mean()
#calculate the average value of equivalent imagej diameters
diametro_equivalente_blender_norm=diametro_equivalente_blender
*diametro_equivalente_imagej_media/diametro_
equivalente_blender_media
#normalization of equivalent blender diameters

#create the histogram of equivalent diameters

```

```

plt.figure(figsize=(10,8))#define size of the figure
min_bin=min(np.max(diametro_equivalente_imagej),
np.min(diametro_equivalente_blender_norm))
#evaluate the minimum between the two equivalent diameters
max_bin=max(np.max(diametro_equivalente_imagej),
np.max(diametro_equivalente_blender_norm))
#evaluate the maximum between the two equivalent diameters
ampiezza=np.max(diametro_
equivalente_imagej)-np.min(diametro_equivalente_imagej)
#evaluate the amplitude of imagej data
ampiezza_tot=max_bin-min_bin#evaluate the total data available
n_bins=round(8.285*ampiezza_tot/ampiezza)
##evaluate the number of bins required for the ranges to have
the same amplitude as those evaluated for imagej data
with the Sturges formula
bins=np.linspace(min_bin, max_bin, n_bins+1)
counts_blender, bins_blender,_=plt.hist(diametro_
equivalente_blender_norm, bins=bins, edgecolor='black',
color= 'purple', label = 'Diametro equivalente blender',
alpha=0.5, density=True)
#create blender histogram
counts_imagej, bins_imagej,_=plt.hist(diametro_equivalente_imagej,
bins=bins, edgecolor='black', color='pink',
label = 'Diametro equivalente imagej', alpha=0.5, density=True)
#create imagej histogram
#create the chart defining the legend and axis titles
plt.legend ()
plt.title('Distribuzione diametri equivalenti')
plt.xlabel('Diametri equivalenti')
plt.ylabel('Frequenza')
plt.show()
#Evaluation Error 2
errore_diam=np.mean((counts_blender-counts_imagej)**2)/
counts_imagej.mean()
#calculate error between the two histograms relative
to the mean value of imagej data
errore=errore_diam+errore_cirsfe#evaluate the total error
#print the total error in the result file
with open(results_file_path, 'a') as f:
    f.write(f"\n{errore}")

```

Bibliografia

- [1] Davood Domairry Ganji e Sayyid Habibollah Hashemi Kachapi. «Chapter 7 - Nanofluid Flow in Porous Medium». In: *Application of Nonlinear Systems in Nanomechanics and Nanofluids*. A cura di Davood Domairry Ganji e Sayyid Habibollah Hashemi Kachapi. Oxford: William Andrew Publishing, 2015, pp. 271–316 (cit. a p. 1).
- [2] Dr. Sergio Moya. *HYMADE website*. Accesso: 5 settembre 2024. URL: <http://personal.cicbiomagune.es/smoya/hymade/index.html> (cit. a p. 1).
- [3] P. Andrigo, R. Bagatin e G. Pagani. «Fixed bed reactors». In: *Catalysis Today* 52 (1999), pp. 197–221 (cit. a p. 2).
- [4] Amol N. Joshi e Prakash D. Vaidya. «Recent studies on aqueous-phase reforming: Catalysts, reactors, hybrid processes and techno-economic analysis». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 49 (2024), pp. 117–137 (cit. alle pp. 3, 4).
- [5] Giulia Zoppi, Giuseppe Pipitone, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «Aqueous phase reforming process for the valorization of wastewater streams: Application to different industrial scenarios». In: *Catalysis Today* 387 (2022), pp. 224–236 (cit. a p. 4).
- [6] Pieter C. A. Bruijninx Dilek A. Boga Fang Liu e Bert M. Weckhuysen. «Aqueous-phase reforming of crude glycerol: effect of impurities on hydrogen production». In: *Catalysis Science Technology* 6 (2016), pp. 134–140 (cit. a p. 5).
- [7] Giuseppe Pipitone, Giulia Zoppi, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «Sustainable aviation fuel production using in-situ hydrogen supply via aqueous phase reforming: A techno-economic and life-cycle greenhouse gas emissions assessment». In: *Journal of Cleaner Production* 418 (2023), pp. 138–141 (cit. a p. 5).

-
- [8] Matteo Icardi, Gianluca Boccardo, Daniele L Marchisio, Tiziana Tosco e Rajandrea Sethi. «Pore-scale simulation of fluid flow and solute dispersion in three-dimensional porous media». In: *Physical review E* 90.1 (2014), pp. 13–32 (cit. a p. 10).
- [9] Nazeer Ahmed, Daniel K Sunada, William D Kemper, Morton W Bittinger, Donald P Squier, Robert A Longenbaugh et al. «Physical properties of porous medium affecting laminar and turbulent flow of water». In: (1967) (cit. alle pp. 10, 62).
- [10] JMPQ Delgado. «A critical review of dispersion in packed beds». In: *Heat and mass transfer* 42 (2006), pp. 279–310 (cit. alle pp. 11, 82).
- [11] Julien Maes e Hannah P. Menke. «Dispersivity calculation in digital twins of multiscale porous materials using the micro-continuum approach». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12.5 (2024), pp. 113–729 (cit. a p. 13).
- [12] Xu Zhi-Jie (). «Homogenization and Upscaling for Diffusion, Heat Conduction, and Wave Propagation in Heterogeneous Materials». In: *Communications in Theoretical Physics* 57.3 (mar. 2012), p. 348 (cit. a p. 14).
- [13] M Liu e JN Tilton. «Spatial distributions of mean age and higher moments in steady continuous flows». In: *AIChE journal* 56.10 (2010), pp. 2561–2572 (cit. a p. 21).
- [14] M. Abdul Mujeebu, A.A. Mohamad e M.Z. Abdullah. «Chapter 24 - Applications of Porous Media Combustion Technology». In: *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection*. A cura di Monzer Fanun. Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 615–633 (cit. a p. 23).
- [15] Qingrong Xiong, Todor G Baychev e Andrey P Jivkov. «Review of pore network modelling of porous media: Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport». In: *Journal of contaminant hydrology* 192 (2016), pp. 101–117 (cit. a p. 23).
- [16] DB Hovis e AH Heuer. «The use of laser scanning confocal microscopy (LSCM) in materials science». In: *Journal of microscopy* 240.3 (2010), pp. 173–180 (cit. a p. 24).
- [17] Peter J Hore. *Nuclear magnetic resonance*. Oxford University Press, USA, 2015 (cit. a p. 24).
- [18] Anthony P Roberts. «Statistical reconstruction of three-dimensional porous media from two-dimensional images». In: *Physical Review E* 56.3 (1997), p. 3203 (cit. a p. 25).
- [19] Jurjen Broeke, José María Mateos Pérez e Javier Pascau. *Image processing with ImageJ*. Packt Publishing Ltd, 2015 (cit. a p. 26).

- [20] Gabriela Mendes da Rocha Vaz e Luciano Paulino Silva. «Digital Fracture: New Approach for 3D Organ Modeling». In: *International Journal of Biomedical and Clinical Analysis* 3.2 (2023), pp. 63–68 (cit. a p. 28).
- [21] Boyang Li, Haitao Zhang, Kostas Saranteas e Michael A Henson. «A rigid body dynamics model to predict the combined effects of particle size and shape on pressure filtration». In: *Separation and Purification Technology* 278 (2021), pp. 119–462 (cit. a p. 30).
- [22] Ehsan Izadi e Adam Bezuijen. «Simulating direct shear tests with the Bullet physics library: A validation study». In: *PLOS one* 13.4 (2018), e0195073 (cit. a p. 32).
- [23] Andreia Aoyagui Nascimento, Felipe Pamplona Mariano, Elie Luis Martinez Padilla e A Silveira-Neto. «Comparison of the convergence rates between Fourier pseudo-spectral and finite volume method using Taylor-Green vortex problem». In: *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 42 (2020), pp. 1–10 (cit. a p. 36).
- [24] Henk Kaarle Versteeg. *An introduction to computational fluid dynamics the finite volume method, 2/E*. Pearson Education India, 2007 (cit. a p. 38).
- [25] Yeng-Yung Tsui. «A study of upstream-weighted high-order differencing for approximation to flow convection». In: *International journal for numerical methods in fluids* 13.2 (1991), pp. 167–199 (cit. a p. 39).
- [26] *OpenFOAM website*. Accesso: 21 settembre 2024. URL: <https://www.openfoam.com/documentation/user-guide> (cit. alle pp. 41, 43).
- [27] Christopher J. Greenshields. *OpenFOAM User Guide version 10*. OpenFOAM Foundation Ltd., 2022. Cap. 5, pp. 158–167 (cit. a p. 42).
- [28] M. Darwish F. Moukalled L. Mangani. *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics*. Springer, 2016. Cap. 15, pp. 572–621 (cit. a p. 43).
- [29] Hua Bai, Jörg Theuerkauf, Paul A Gillis e Paul M Witt. «A coupled DEM and CFD simulation of flow field and pressure drop in fixed bed reactor with randomly packed catalyst particles». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.8 (2009), pp. 4060–4074 (cit. a p. 47).
- [30] Gianluca Boccardo, Frédéric Augier, Yacine Haroun, Daniel Ferré e Daniele L Marchisio. «Validation of a novel open-source work-flow for the simulation of packed-bed reactors». In: *Chemical Engineering Journal* 279 (2015), pp. 809–820 (cit. a p. 47).
- [31] JMPQ Delgado. «Longitudinal and transverse dispersion in porous media». In: *Chemical Engineering Research and Design* 85.9 (2007), pp. 1245–1252 (cit. a p. 75).

- [32] S Afandizadeh e EA Foumeny. «Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection». In: *Applied thermal engineering* 21.6 (2001), pp. 669–682 (cit. a p. 82).