

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e
dei Processi Sostenibili



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Modellazione computazionale di trasporto
reattivo in letti impaccati:
il caso dell'Aqueous Phase Reforming

Relatori

Prof. Gianluca BOCCARDO

Prof. Daniele MARCHISIO

Dott. Diego FIDA

Candidata

Francesca FANZANI

Novembre 2025

*“Quel che è grande nell’uomo è che egli è un ponte e non una meta:
quel che si può amare nell’uomo è che egli è transizione e tramonto.”*

Così parlò Zarathustra, F. W. Nietzsche

Sommario

Il presente lavoro di tesi ha come obiettivo l'analisi di due modelli numerici utilizzati nella modellazione del trasporto di materia reattivo all'interno di reattori catalitici a letto impaccato nell'ambito del processo di Aqueous Phase Reforming (APR). L'interesse nello studio di questo processo scaturisce in primis dal fatto che è uno dei processi di produzione di idrogeno verde, ma anche per le sue basse emissioni in termini di anidride carbonica, rispetto ai classici processi termochimici come lo Steam Reforming.

All'interno delle simulazioni, realizzate tramite il software OpenFOAM, sono state modellate la reazione principale di APR e una reazione parallela parassita che consuma l'idrogeno prodotto. Le cinetiche utilizzate, ricavate da indagini sperimentali condotte all'interno del Dipartimento, sono di due tipi: cinetiche lineari semplificate, usate nelle simulazioni iniziali, e cinetiche complesse, implementate all'interno delle simulazioni con l'intero letto impaccato.

I due modelli utilizzati sono i seguenti. Il primo modello (chiamato nel seguito modello superficiale) rappresenta la reazione catalitica come un fenomeno che avviene solo sulla superficie delle particelle solide di catalizzatore, risultando quindi in un dominio computazionale che rappresenta solo la porzione di fluido del sistema. Questo modello non descrive i fenomeni di trasporto all'interno del solido, risultando in una soluzione limite dove i fenomeni diffusivi all'interno sono molto veloci; ciò equivale ad un profilo di concentrazione piatto all'interno del pellet. Ne consegue che questo modello non può essere attendibile nella modellazione di problemi che presentano fenomeni diffusivi rilevanti.

Il secondo modello (chiamato nel seguito modello volumetrico) è una evoluzione naturale del primo e implementa numericamente equazioni di governo che regolano il trasporto di materia valide all'interno del dominio solido del pellet, includendo la diffusività dei composti presenti. Simula, infatti, il volume catalitico nella sua interezza. Questo lo rende necessariamente più pesante a livello computazionale, ma più accurato nel descrivere i sistemi in cui il fenomeno diffusivo è rilevante.

Lo studio condotto sui due modelli ha quindi evidenziato quali siano le differenze presenti e i limiti intrinseci e, al contempo, quali possano essere i loro limiti di funzionamento e di applicazione in termini di numeri adimensionali e di utilizzo in campo di ottimizzazione del processo di APR.

Indice

Elenco delle figure	IV
Elenco delle tabelle	VI
1 Introduzione	1
1.1 La produzione di idrogeno	1
1.2 Aqueous Phase Reforming	5
2 Elementi Teorici di Fluidodinamica	11
2.1 Il trasporto di quantità di moto	12
2.2 Il trasporto di materia	13
2.3 Proprietà notevoli e numeri adimensionali	15
2.3.1 Permeabilità	15
2.3.2 Diffusività	16
2.3.3 Il numero di Péclet	17
2.3.4 Il numero di Damköhler	17
2.3.5 Il numero di Courant	18
3 Metodi Computazionali	21
3.1 Metodo ai Volumi Finiti	21
3.1.1 Formulazione generale	21
3.1.2 Esempio di volume di controllo	23
3.2 Schemi di discretizzazione spaziale	23
3.2.1 Schema UpWind	24
3.2.2 Schema Linear UpWind	26
3.3 Algoritmi di accoppiamento pressione-velocità	27
3.3.1 Lo schema SIMPLE	27
3.3.2 Lo schema PISO	30
3.3.3 Lo schema PIMPLE	32
3.4 OpenFOAM	33
3.4.1 Il foamCase	33

3.4.2	I solutori	34
4	Setup delle Simulazioni	41
4.1	La geometria	41
4.2	Il campo di moto	44
4.3	Il trasporto reattivo	47
4.4	Il <i>postProcess</i>	49
5	Risultati	51
6	Conclusioni	71
	Acronimi	73
	Lista dei simboli	75
	Bibliografia	77

Elenco delle figure

1.1	Metodi di produzione dell'idrogeno [5].	2
1.2	Diagramma semplificato del processo di SMR [6].	3
1.3	Schema del processo e delle condizioni di APR [11].	7
3.1	Volume di controllo bidimensionale nel metodo ai volumi finiti. . . .	23
3.2	Schema di un volume di controllo esagonale [15].	24
3.3	Schema 1D dei nodi utilizzati per il calcolo dei valori sulle facce per $u > 0$ e $F_f > 0$ [14].	25
3.4	Struttura classica di un foamCase in OpenFOAM.	35
4.1	Geometria 2D non raffinata.	42
4.2	Geometria 2D raffinata.	42
4.3	Geometria 3D non raffinata.	42
4.4	Geometria 3D raffinata.	42
4.5	Ingrandimento del pellet 3D raffinato.	43
4.6	Catalizzatore correttamente identificato grazie a topoSet	43
4.7	Catalizzatore non correttamente identificato.	43
5.1	Mesh del catalizzatore nel caso con reazione volumica.	52
5.2	Mesh del catalizzatore nel caso con reazione superficiale.	52
5.3	Campo di moto del caso 2D volumetrico ad alta velocità.	53
5.4	Campo di moto del caso 2D volumetrico a bassa velocità.	53
5.5	Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D ad alta velocità. . .	54
5.6	Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D a bassa velocità. .	55
5.7	Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D non lineare. . . .	56
5.8	Efficienza del catalizzatore - Caso con velocità = $2 \cdot 10^{-4}$	57
5.9	Efficienza del catalizzatore - Caso con velocità = $2 \cdot 10^{-6}$	58
5.10	Il profilo del campo di moto per i casi multisfera	59
5.11	Conversioni reagente C_g con numero di Reynolds $Re = 1.8 \cdot 10^{-6}$ e $Re = 1.8$. .	61
5.12	Conversioni reagente C_g con permeabilità $d = 10^{-12}$, $d = 10^{-11}$ e $d = 10^{-10}$. .	61
5.13	Geometria sferica.	62

5.14	Geometria a cilindri.	62
5.15	Geometria a trilobi.	62
5.16	Geometria a frammenti.	62
5.17	Geometria sferica.	63
5.18	Geometria a cilindri.	63
5.19	Geometria a trilobi.	63
5.20	Geometria a frammenti.	63
5.21	Geometria a sfere: confronto tra modello volumetrico e superficiale.	64
5.22	Geometria a cilindri: confronto tra modello volumetrico e superficiale.	64
5.23	Geometria a trilobi: confronto tra modello volumetrico e superficiale.	65
5.24	Geometria a frammenti: confronto tra modello volumetrico e superficiale.	66
5.25	Andamento delle conversioni del reagente al variare delle geometrie.	67
5.26	Andamenti dell'efficienza del catalizzatore al variare delle geometrie.	68
5.27	Andamento della selettività dell'idrogeno prodotto.	69

Elenco delle tabelle

3.1	Confronto tra <code>scalarTransportFoam</code> e <code>reactiveTransportFoam</code> . .	38
5.1	Set-up casi 2D - Singola reazione	52
5.2	Set-up casi 3D multisfere	60
5.3	Valori di diffusività nel solido e corrispondenti numeri di Damköhler.	63

Capitolo 1

Introduzione

L'incremento mondiale della richiesta energetica, unito alle limitate risorse fossili, sta spingendo la scienza nello sviluppo di processi per la produzione e l'uso di energia da fonti energetiche alternative come l'idrogeno.

L'idrogeno è ormai universalmente riconosciuto come uno degli elementi chiave della transizione energetica e della decarbonizzazione di molti settori industriali. La produzione di idrogeno a partire da fonti economiche e rinnovabili è di fondamentale importanza per poter rendere questo elemento davvero utilizzabile.

Grazie alla sua elevata densità energetica, l'idrogeno è considerato un vettore energetico fondamentale in applicazioni che spaziano dall'energia elettrica ai trasporti, fino anche alla sintesi di prodotti chimici [1]. Di fondamentale importanza per molte applicazioni industriali, l'idrogeno viene oggi usato nei processi di raffinazione petrolifera, di produzione dell'ammoniaca (processo Haber-Bosch) e di metanolo.

1.1 La produzione di idrogeno

La produzione mondiale di idrogeno nel 2024 ha raggiunto i 100 Mt superando quella del 2023 [2], ciononostante la neutralità climatica posta dal Green Deal [3] per il 2050 è un obiettivo lontano con una scadenza sempre più vicina. Oggigiorno, infatti, anche le fonti di energia rinnovabili, come appunto l'idrogeno, vengono prodotte tramite processi che hanno come sostanze di scarto composti quali i gas serra [4].

Industrialmente sono già presenti molte soluzioni per la produzione di idrogeno (Fig. 1.1) che prevedano l'uso di fonti rinnovabili e consentano di evitare la massiva produzione di gas climalteranti, ma le produzioni tramite metodi classici rimangono

preponderanti.

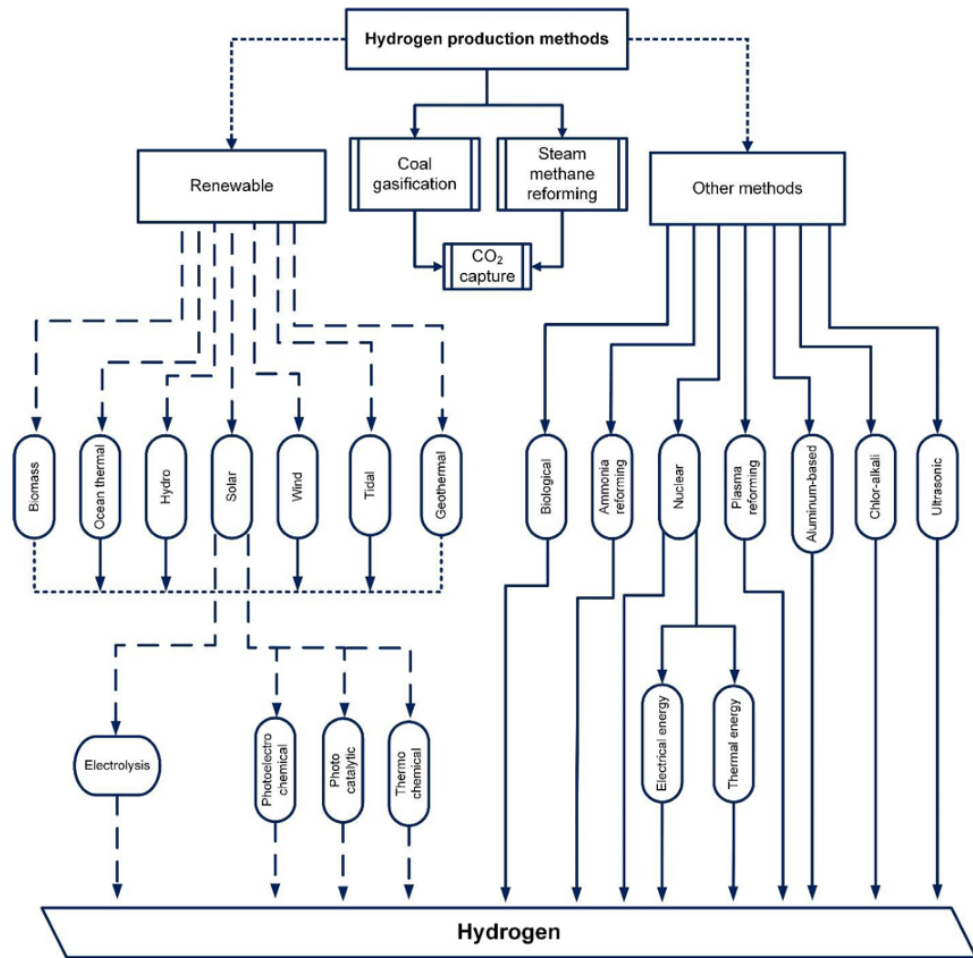


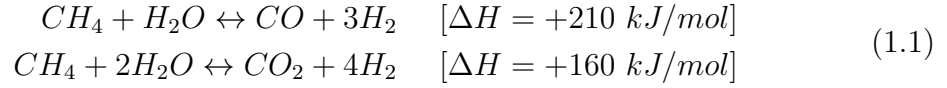
Figura 1.1: Metodi di produzione dell'idrogeno [5].

Ad oggi la produzione è dominata da processi termochimici che sfruttano i combustibili fossili e che producono il cosiddetto *idrogeno blu*.

Questi metodi sono lo *Steam Methane Reforming (SMR)*, la *Coal Gasification* e la *Partial Oxidation*. Se ne riportano in breve i meccanismi di funzionamento.

Steam Methane Reforming Il processo di Steam Reforming del metano [6] è il più comune metodo di produzione di idrogeno utilizzato al giorno d'oggi e copre circa il 50% della produzione globale. Il processo si basa sulla reazione tra metano e vapore acqueo ad alte temperature e può essere condotto sia per via catalitica che non catalitica, utilizzando differenti condizioni di operazione.

Si possono riassumere le reazioni principali che modellano e descrivono il processo in:



Il reforming non catalitico deve avvenire a temperature più alte dell'equivalente processo in presenza di catalizzatore a causa dell'endotermicità delle reazioni. Le temperature necessarie si aggirano sopra i 1000 °C e ciò renderebbe comunque difficoltoso l'utilizzo di un catalizzatore. È importante notare che l'alta temperatura porta, in ogni caso, al verificarsi di reazioni di altro tipo, come formazione di radicali e reazioni parassite da parte degli stessi.

Per poter lavorare a condizioni operative meno gravose e per ottenere una maggiore conversione del metano, è necessario introdurre un catalizzatore. È fondamentale che questo sia stabile nelle condizioni operative di processo, le quali, per quanto meno gravose del processo non catalitico, presentano temperature che si aggirano tra i 400 °C e i 900 °C.

Industrialmente, il principale impiego dell'idrogeno ricade nella produzione di ammoniaca e metanolo, per i quali però è utile avere direttamente un gas di sintesi composto da $CO + H_2$ (*syngas*). Nel caso sia necessaria la produzione di H_2 puro, allora sarà obbligato lo step di *water-gas shift (WGS)* per rimuovere la CO_2 presente nel syngas, al quale può seguire, se necessario, un ulteriore passaggio di purificazione.

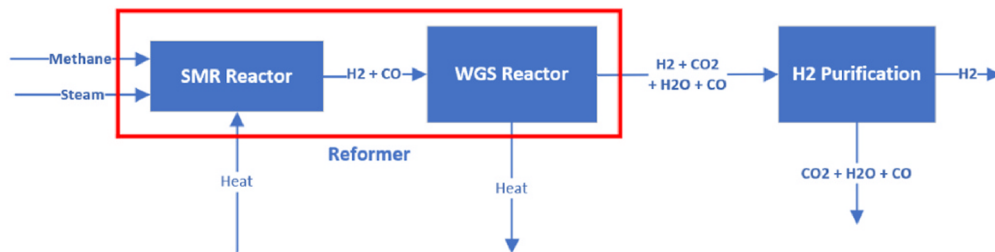
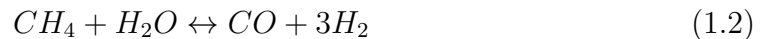


Figura 1.2: Diagramma semplificato del processo di SMR [6].

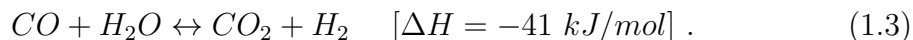
Comunemente vengono usate condizioni operative di temperatura e pressione rispettivamente attorno agli 850 °C e a 25 atm.

Il reforming avviene in due letti separati posti in serie. Nel primo si ha la conversione del metano unito al vapore in CO e H_2 , secondo la reazione già nota:



reazione endotermica che per avvenire necessita di energia, comunemente fornita dalla combustione di gas naturale.

Nel secondo letto è, invece, fatta avvenire la reazione esotermica di water-gas shift per spingere ulteriormente la conversione del gas in idrogeno:



I possibili catalizzatori utilizzabili sono vari, il più comune rimane il catalizzatore a base di Nickel ed è tale per via delle sue buone prestazioni ad un prezzo di mercato accessibile rispetto a catalizzatori a base platino, palladio e rodio; più efficienti ma anche molto più costosi. Composizioni differenti del catalizzatore restituiscono prestazioni differenti al variare delle condizioni operative.

Sebbene questo processo presenti delle efficienze elevate, tuttavia, la sua dipendenza dai combustibili fossili, necessari a sostenere la reazione di steam reforming, lo rende responsabile di elevate emissioni di CO_2 e quindi poco *eco-friendly*.

Coal Gasification La gassificazione del carbone [7] è un'alternativa tecnologica consolidata per la produzione di idrogeno, soprattutto in paesi che presentano nel loro territorio abbondanti giacimenti carboniferi. Il processo prevede la conversione del carbone in presenza di agenti ossidanti come aria, ossigeno o vapore, a temperature tipicamente superiori a 900 °C secondo la reazione:



Il prodotto finale è syngas, contenente principalmente CO e H_2 ma anche CO_2 , CH_4 e altri composti minori.

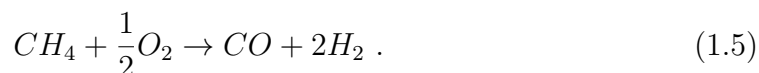
I principali tipi di gassificatori utilizzati includono: letto fisso, letto fluido, flusso trascinato (*entrained flow*) e *plasma gasification*. In particolare, quest'ultima opzione rappresenta lo stato dell'arte in termini di gassificazione del carbone per efficienza e sostenibilità. Ciò grazie all'impiego di torce al plasma che operano a temperature comprese tra i 1500 °C e i 5000 °C, e che permettono, quindi, il raggiungimento di tassi di conversione molto elevati e di un syngas con maggiore contenuto di idrogeno rispetto ad altri processi.

Un aspetto importante di questo processo è la successiva separazione dell'idrogeno dal syngas, la quale può avvenire tramite PSA, distillazione criogenica o anche membrane ad alta temperatura. Questo processo, oltre a produrre idrogeno, permette una più efficiente gestione delle ceneri e dei sottoprodotti solidi, riducendo le emissioni rispetto alla combustione diretta del carbone.

Le problematiche principali di questa produzione risiedono però nei costi molto elevati degli impianti, nei costi energetici e nelle emissioni residue di CO_2 comunque presenti nel processo.

Partial Oxidation L'ossidazione parziale [8] rappresenta un ulteriore metodo industriale per la produzione di idrogeno, basato sulla reazione di un idrocarburo

(tipicamente gas naturale o frazioni pesanti di petrolio) con ossigeno puro ad alta temperatura secondo la reazione:



Il processo è esotermico e non richiede un apporto energetico esterno a differenza dello Steam Reforming. Ciononostante, se l'alimentazione è tale da permettere l'uso di un catalizzatore, è necessario operare a temperature di circa 700-1000 °C, mentre per processi non catalitici si può arrivare anche a 1200-1500 °C.

Il syngas ottenuto da questo processo ha però un rapporto H_2/CO inferiore rispetto alle altre tecnologie e ciò rende necessaria l'aggiunta di un reattore di water-gas shift per massimizzare la conversione dell'idrocarburo di partenza.

Questa tecnologia è però particolarmente vantaggiosa nella lavorazione di frazioni pesanti o di residui di raffineria quando queste non risultano processabili mediante l'utilizzo di catalizzatori, che altrimenti andrebbero incontro a disattivazione in modo troppo veloce.

Lo steam reforming è quindi la tecnologia più diffusa, con elevata efficienza ma con una forte dipendenza dal gas naturale e con alte emissioni; la coal gasification è strategica in aree con risorse carbonifere ma ha elevati costi e problematiche ambientali; la POx è una soluzione intermedia utile ad alimentazioni complesse e ai residui di raffineria.

Al di fuori della produzione di idrogeno blu si classificano anche i cosiddetti *idrogeno viola* e *idrogeno verde*, rispettivamente provenienti da processi nucleari e da fonti rinnovabili a basse emissioni.

Tra le fonti rinnovabili si inserisce il processo *Aqueous Phase Reforming (APR)* da glicerolo, che può essere considerato il punto di inizio di questo lavoro di tesi. Si riporta a seguire il processo APR.

1.2 Aqueous Phase Reforming

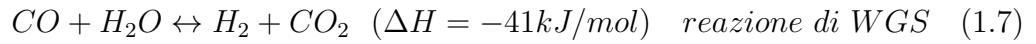
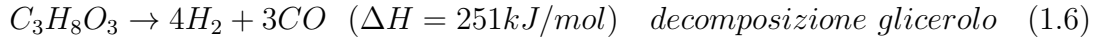
Il processo di Aqueous Phase Reforming (APR) [9, 10] permette di ottenere idrogeno partendo da biomasse e, nel caso specifico di questo lavoro, partendo da glicerolo. Il glicerolo viene riscaldato in un unico step di processo a temperatura alta, attorno ai 200-250 °C, ma comunque inferiore alle temperature dei processi di produzione dell'idrogeno blu. La bassa temperatura sfavorisce inoltre le reazioni secondarie secondo Arrhenius e anche la degradazione termica del catalizzatore rispetto a

quanto avviene nello Steam Reforming. Il processo è condotto in fase acquosa come alternativa alla fase gas, e questo lo rende relativamente più comodo nel caso in cui il glicerolo sia già disciolto in acqua, derivando magari da un processo di lavorazione delle biomasse.

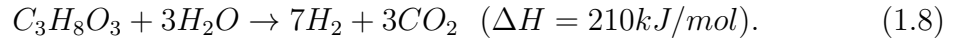
L'utilizzo della fase acquosa permette inoltre di avere delle migliori condizioni di sicurezza rispetto allo Steam Reforming e quindi di utilizzare in ingresso del glicerolo non necessariamente purificato, riducendo ulteriormente i costi del processo.

Il processo portato avanti a temperature basse rispetto, ad esempio, allo Steam Reforming, spinge verso destra la reazione di WGS favorendola. Ciò fa sì che non sia necessario un reattore di WGS separato successivo al reattore di APR.

Le reazioni coinvolte nel processo di APR sono molte, le principali dalle quali si produce idrogeno sono [9]:



dalle quali si ottiene per somma la reazione complessiva che descrive il processo:



La reazione complessiva sovrascritta risulta quindi endotermica, favorita da alta temperatura, bassa pressione e da un elevato rapporto *acqua/glicerolo* nella corrente di ingresso, ed è comunemente condotta in condizioni operative meno severe degli altri processi descritti. Tipicamente a una temperatura di 200-270 °C e una pressione tra i 15 bar e i 60 bar (Fig. 1.3).

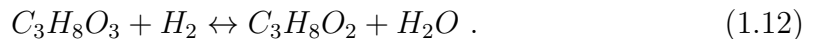
E' importante notare come l'ottimo delle condizioni per la reazione desiderata possa non essere l'ottimo del processo perchè è possibile che favorisca l'avvenire di reazioni indesiderate. Infatti, le condizioni operative portano ad alcune reazioni parassite come le reazioni che producono metano:



consumando l'idrogeno prodotto e generando il gas serra; e alla formazione di coke:



che va a depositarsi sulla superficie del catalizzatore, riducendone le prestazioni. Un'ulteriore reazione secondaria che è presente in maniera rilevante è la produzione di glicole propilenico con consumo di glicerolo e di idrogeno prodotto secondo la reazione:



La presenza del catalizzatore è di fondamentale importanza nel processo di APR perchè da esso dipende la qualità e la tipologia di prodotti che si vanno ad ottenere. Le ricerche [10] hanno mostrato che i catalizzatori a base platino restituiscono le più alte conversioni in idrogeno; tuttavia, l'utilizzo di metalli non nobili a livello industriale è di fondamentale importanza per limitare i costi d'impianto. È quindi per questo preferibile l'utilizzo del nickel al posto del platino.

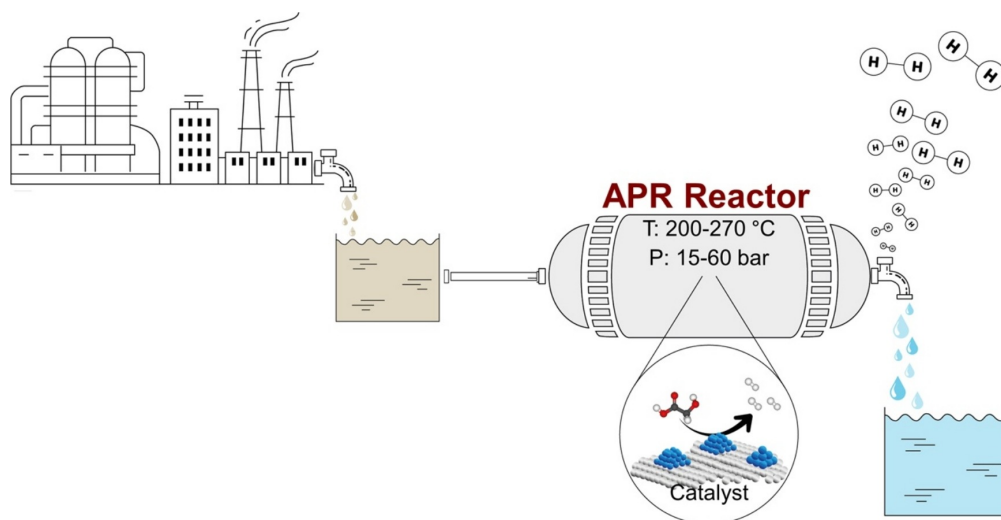


Figura 1.3: Schema del processo e delle condizioni di APR [11].

La scelta di una appropriata tipologia di reattore per il processo è uno step di fondamentale importanza.

Nei casi di catalisi eterogenea, i reattori a letto impaccato sono una delle configurazioni più diffuse. In questa tipologia di reattore il catalizzatore è impiegato in forma di particelle solide, in genere sferiche o cilindriche forate, disposte nel letto e attraversate dal flusso di reagenti. L'introduzione del catalizzatore permette alle reazioni di processo di avvenire a inferiore energia di attivazione, ma soprattutto permette di aumentare la superficie (o il volume) disponibile per la reazione. All'interno del reattore, durante la fase di percolazione del fluido, avvengono fenomeni di trasporto di massa e calore, i quali regolano e definiscono il sistema nelle sue condizioni [12]. Poter modellare e comprendere questi fenomeni è di fondamentale importanza nella progettazione e nell'ottimizzazione del reattore industriale, in quanto sono aspetti che influenzano direttamente la resa e la selettività del processo.

Operativamente, i reattori a letto impaccato possono essere adiabatici o non adiabatici in base alle necessità di processo e della possibilità o meno di scambiare calore con l'esterno. Nei letti adiabatici, la temperatura varia lungo il letto in funzione dell'entalpia di reazione; nei sistemi non adiabatici, in genere integrati con sistemi

di raffreddamento, quali camicie e scambiatori, è possibile mantenere un controllo più preciso delle condizioni operative.

Nel caso più specifico del reattore per APR, il reattore a letto impaccato rappresenta la scelta più comune per via della sua semplicità costruttiva e della possibilità di utilizzare catalizzatori supportati. Operando in fase liquida ad alta temperatura, permette di ridurre la formazione di punti caldi tipici dei processi condotti in fase gas, garantendo una migliore distribuzione della temperatura. Tuttavia, la fase liquida comporta una inferiore diffusività dei reagenti e richiede una progettazione più attenta da questo punto di vista.

La configurazione reattoristica, la dimensione delle particelle e il rapporto tra diametro del tubo e del pellet (d_t/d_p) sono parametri fondamentali per garantire un'efficace distribuzione del flusso e un regime che favorisca la conversione del glicero. Su scala laboratoriale, il funzionamento in regime stazionario e la semplicità di controllo del letto impaccato risultano essere tra le soluzioni più adatte per lo studio delle prestazioni catalitiche e dei fenomeni di trasporto per il processo di APR. A livello industriale, invece, il letto impaccato garantisce una buona stabilità operativa e la possibilità di operare in continuo [12].

La scelta del reattore ricade quindi sul letto fisso, visti i sopracitati vantaggi, il quale permette di coniugare buone prestazioni in termini di resa a una semplicità di controllo, in un ampio intervallo di condizioni operative.

Il processo di Aqueous Phase Reforming dimostra quindi di essere una potenziale valida prospettiva futura in termini di produzione di idrogeno verde, superando con margine quelli che sono i processi classici che oggi vengono utilizzati.

Obiettivi Questo lavoro di tesi è stato incentrato sull'utilizzo della fluidodinamica computazionale (*Computational Fluid Dynamics, CFD*) per andare a modellare il reattore dell'APR, per poter realizzare delle analisi sui fenomeni di trasporto che avvengono all'interno di quest'ultimo.

L'utilizzo della CFD e nello specifico del software OpenFOAM, ha permesso di modellare il reattore e soprattutto i pellet che costituiscono il letto catalitico presente al suo interno.

L'obiettivo principale di questo lavoro è derivato dalla volontà di confrontare due modelli reattivi, uno volumetrico e uno superficiale con *boundary condition*, innanzitutto per cercare di portare avanti un lavoro di ottimizzazione del processo e della sua *performance*, poi anche per comprendere il funzionamento e le potenzialità dei due modelli in termini di costo computazionale e accuratezza.

Sono state analizzate diverse configurazioni corrispondenti ad un set di numeri adimensionali per poter mappare i risultati indipendentemente dalle specifiche individuali dei sistemi analizzati. Sono state, inoltre, analizzate differenti tipi di geometrie dei pellet catalitici con l'intento di indagare la conversione del reagente e la selettività verso i prodotti.

Il lavoro è stato costituito da una parte iniziale formata da un set di simulazioni di carattere esplorativo volto a indagare il funzionamento del modello superficiale, seguito poi dalle simulazioni complesse svolte sull'intero reattore a letto impaccato.

La seguente tesi si articola in un capitolo iniziale che descrive le equazioni di governo utilizzate dal software OpenFOAM durante le simulazioni del reattore, in cui sono descritti il trasporto di quantità di moto e il trasporto reattivo di materia, di centrale importanza nella tesi; segue un capitolo che descrive i metodi e gli schemi con cui OpenFOAM mette in atto le equazioni di governo e realizza le iterazioni che permettono di arrivare ai risultati numerici; è poi presente un capitolo dedicato al modo in cui le simulazioni sono realizzate e strutturate, in cui vengono descritti i processi di realizzazione della mesh, dei campi di moto e di concentrazione, e il *postProcess*; infine sono descritti i risultati raggiunti durante questo lavoro, i quali riguardano le analisi relative ai due modelli matematici utilizzati, i loro limiti e le loro potenzialità in termini di applicazione al processo di APR.

Capitolo 2

Elementi Teorici di Fluidodinamica

La fluidodinamica computazionale (CFD, *Computational Fluid Dynamics*) è il metodo che si occupa di coniugare l'analisi numerica e le equazioni di governo per descrivere il moto dei fluidi e il trasporto di quantità scalari come energia o specie chimiche. Le equazioni impiegate derivano dalla conservazione di massa, di quantità di moto e di energia, collettivamente note come equazioni di Navier-Stokes, e dalla descrizione dei fenomeni reattivi, descritte invece dall'equazione di convezione-advezione [13, 14].

Formulazione generale dei bilanci

L'equazione di bilancio generale alla microscala, in un volume di controllo V e per una generica grandezza scalare ϕ (che può rappresentare massa, quantità di moto o concentrazione) si può scrivere come:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi dV + \int_S \rho \phi \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = \int_S \Gamma \nabla \phi \cdot d\mathbf{S} + \int_V Q^\phi dV, \quad (2.1)$$

dove ρ è la densità del fluido, $\mathbf{u}$ è il vettore velocità, Γ è un coefficiente di diffusione (che può essere viscosità, conducibilità, diffusività) ed Q^ϕ è un termine generativo (anche detto termine sorgente).

Questa forma integrale è rappresentazione del bilancio

$$accumulo = ingresso - uscita + generazione \quad (2.2)$$

per la proprietà ϕ nel volume V .

L'equazione (2.1) sta alla base della formulazione ai volumi finiti e, a seconda della scelta di ϕ , riconduce ai diversi casi di interesse:

- $\phi = 1 \Rightarrow$ equazione di continuità (conservazione della massa);
- $\phi = \mathbf{u} \Rightarrow$ equazione di quantità di moto (Navier–Stokes);
- $\phi = \text{concentrazione } Y_i \Rightarrow$ trasporto di specie chimica;
- $\phi = T \Rightarrow$ equazione di energia.

Si ipotizzi ora il fluido newtoniano e applichi il teorema della divergenza, che in forma generale è scritto:

$$\int_V \nabla \cdot \mathbf{F} \, dV = \oint_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} \quad (2.3)$$

dove $\mathbf{F}$ è il flusso, V il volume di controllo, S è la superficie relativa a V ed $\mathbf{S} = \mathbf{n} \, dS$ è l'elemento di superficie.

Si ha che l'equazione (2.1) può essere riscritta in forma differenziale nella seguente maniera:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\phi) = \nabla \cdot (\Gamma\nabla\phi) + Q^\phi. \quad (2.4)$$

Questa equazione è la forma differenziale del bilancio generale ed è la base di partenza per la derivazione delle equazioni di conservazione trattate nelle seguenti sezioni.

Si andrà quindi a specializzare la (2.4) ai casi di quantità di moto (Navier-Stokes) e del trasporto di materia che sono di maggior interesse, rispetto al caso dell'energia, per il lavoro svolto durante questa tesi.

La CFD nasce quindi come applicazione dei principi di conservazione ai domini di interesse ingegneristico con l'obiettivo principale di calcolare con buona approssimazione i campi di velocità, pressione, temperatura e concentrazione mediante l'applicazione di metodi numerici [15].

2.1 Il trasporto di quantità di moto

Il trasporto di quantità di moto nei fluidi è descritto dalle equazioni di Navier-Stokes che discendono dal principio di conservazione della quantità di moto applicato a un volume di controllo. Queste costituiscono il centro della fluidodinamica computazionale [13, 16].

Applicando il primo principio della dinamica a un volume di fluido V delimitato da una superficie S si ottiene la forma integrale del bilancio per la quantità di moto:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho\mathbf{u} \, dV + \int_S \rho\mathbf{u}(\mathbf{u} \cdot d\mathbf{S}) = \int_S \boldsymbol{\tau} \cdot d\mathbf{S} - \int_S p \, d\mathbf{S} + \int_V \rho\mathbf{g} \, dV, \quad (2.5)$$

dove p è la pressione, τ è il tensore degli sforzi viscosi e $\mathbf{g}$ è il vettore accelerazione gravitazionale.

I termini a sinistra sono rispettivamente il termine di accumulo della quantità di moto e il flusso convettivo attraverso la superficie di controllo; i termini a destra corrispondono rispettivamente agli effetti viscosi, alla pressione e alle forze di volume [17].

Applicando il teorema della divergenza e ipotizzando un fluido newtoniano incomprimibile, quindi riscrivendo il tensore degli sforzi, si arriva alla formulazione differenziale delle equazioni di Navier-Stokes:

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{g}, \quad (2.6)$$

dove $\nu = \mu/\rho$ è la viscosità cinematica.

A questa equazione si deve associare l'equazione di continuità per un fluido incomprimibile;

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.7)$$

Interpretazione fisica Ognuno dei termini presenti all'interno dell'equazione di Navier-Stokes (2.6) ha un suo significato fisico:

- $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$ rappresenta l'accumulo locale di quantità di moto,
- $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ è il termine di trasporto convettivo,
- $-\frac{1}{\rho} \nabla p$ è il gradiente di pressione,
- $\nu \nabla^2 \mathbf{u}$ descrive la diffusione viscosa,
- $\mathbf{g}$ indica le forze di volume.

Questa formulazione sottolinea l'interazione presente tra i termini convettivo e diffusivo, ma anche l'influenza dei campi di pressione e delle forze agenti esternamente.

2.2 Il trasporto di materia

L'equazione di trasporto di materia descrive la variazione di concentrazione di una specie chimica all'interno di un fluido a causa dei fenomeni di *convezione*, *diffusione* e *reazione*.

L'espressione generale del bilancio per una specie i in un volume di controllo V_C può essere scritta come [18, 19]:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \dot{\omega}_i, \quad (2.8)$$

dove Y_i è la frazione massica della specie i , ρ è la densità del fluido, $\mathbf{u}$ è il campo di velocità del fluido, $\mathbf{J}_i$ è il flusso diffusivo della specie i dato dai gradienti di concentrazione e $\dot{\omega}_i$ è il termine sorgente, ad esempio legato alle reazioni chimiche. Il termine diffusivo $\mathbf{J}_i$ può essere descritto dalla legge di Fick come [18, 20]:

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i, \quad (2.9)$$

dove $D_{i,m}$ è il coefficiente di diffusione della specie i nel mezzo m .

Quello che la legge di Fick descrive è il fenomeno di diffusione delle specie dalle zone di alta concentrazione verso le zone di bassa concentrazione, in analogia con la conduzione di calore della legge di Fourier e del trasporto di quantità di moto della legge di Newton.

Si consideri un fluido incomprimibile ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$). In assenza di reazioni chimiche ($\dot{\omega}_i = 0$), e considerando con C_i la concentrazione molare della specie i , l'equazione (2.8) si riduce a:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (D_{i,m} \nabla C_i). \quad (2.10)$$

Questa equazione sottolinea la competizione tra trasporto convettivo ($\mathbf{u} \cdot \nabla C_i$) e trasporto diffusivo $\nabla \cdot (D_{i,m} \nabla C_i)$ ed è l'equazione di *advezione-diffusione* che descrive la microscala del sistema. In questa maniera vengono rappresentati i pellet di catalizzatore che presentano una loro diffusività, differente dalla diffusività molecolare della specie i trasportata.

Nei casi trattati durante questo lavoro si andrà a implementare questa equazione per descrivere i pellet nella loro individualità.

Applicando invece, alla forma generale (2.8), lo stesso ragionamento visto per la quantità di moto, si ottiene la formulazione integrale del bilancio di specie chimiche [15]:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_C} C_i dV + \oint_{\partial V_C} C_i \mathbf{u} \cdot d\mathbf{S} = - \oint_{\partial V_C} \mathbf{J}_i \cdot d\mathbf{S} + \int_{V_C} \dot{\omega}_i dV. \quad (2.11)$$

Interpretazione fisica L'equazione (2.8) esprime il bilancio locale della specie i in cui:

- l'accumulo locale $\partial(C_i)/\partial t$ è la variazione nel tempo;
- il trasporto convettivo $\nabla \cdot (C_i \mathbf{u})$ descrive il trasporto macroscopico dovuto al moto del fluido;
- il trasporto diffusivo $-\nabla \cdot \mathbf{J}_i$ descrive la diffusione molecolare;

- il termine $\dot{\omega}_i$ rappresenta la produzione o il consumo dovuto alle reazioni chimiche.

E' possibile, inoltre, descrivere il trasporto di materia all'interno di un reattore con un mezzo poroso anche a livello di macroscale.

Il trasporto sulla macroscale introduce alcune semplificazioni nel sistema. In primis assume la presenza di un mezzo poroso unico e omogeneo all'interno del reattore e va a trascurare quindi la presenza delle caratteristiche singole dei pellet. Questo tipo di approccio può essere utile nell'analisi di sistemi semplici.

Per descrivere il bilancio per la concentrazione della specie i in un reattore dal punto di vista della macroscale, è possibile usare l'equazione di *advezione-diffusione* espressa tramite delle costanti mediate sul mezzo e non specifiche delle singole particelle di catalizzatore. Può essere espressa come [14, 18, 21]:

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i)}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot (\nabla C_i) = \nabla \cdot (\varepsilon D_{i,\text{eff}} \nabla C_i) + R_i, \quad (2.12)$$

dove ε è la porosità del mezzo, C_i è la concentrazione molare della specie i , $\mathbf{u}$ è la velocità darcyana del fluido (che è la velocità apparente del fluido attraverso il mezzo poroso privo delle sue complessità interne), R_i è il termine sorgente e $D_{i,\text{eff}}$ è il coefficiente di diffusione effettiva, definito come

$$D_{i,\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_i, \quad (2.13)$$

con τ tortuosità del mezzo e D_i diffusività molecolare.

Con l'equazione (2.12) si va a considerare la presenza del mezzo poroso all'interno del reattore come mezzo omogeneo e non se ne modellano i singoli pellet catalitici. Nel corso di questo lavoro si è invece voluto descrivere il catalizzatore come costituito da singole particelle, per questo l'equazione di *advezione-diffusione* è stata utilizzata nella forma che descrive la microscale del fenomeno, come riportato nella (2.10).

2.3 Proprietà notevoli e numeri adimensionali

2.3.1 Permeabilità

La permeabilità è una proprietà caratterizzante dei mezzi porosi che definisce la capacità di un fluido di attraversare un solido poroso grazie alla presenza di un gradiente di pressione.

La descrizione alla macroscale è fornita dalla legge di Darcy [18]:

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu} \nabla p, \quad (2.14)$$

dove $\mathbf{u}$ è la velocità media interstiziale del fluido, K è la permeabilità del mezzo poroso, μ è la viscosità dinamica del fluido e ∇p è il gradiente di pressione applicato. La legge di Darcy è valida per flussi laminari con bassi numeri di Reynolds nel poro (in genere $Re_p < 1$).

In condizioni di maggiore flusso, quando diventano non trascurabili gli effetti inerziali, la relazione (2.14) deve essere corretta introducendo il termine di Forchheimer [22, 23, 24]:

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu}\nabla p - \beta\rho|\mathbf{u}|\mathbf{u}, \quad (2.15)$$

dove β è il coefficiente di Forchheimer, dipendente dalla geometria dei pori, e ρ è la densità del fluido.

Questa estensione della legge di Darcy è nota come legge di Darcy–Forchheimer ed è particolarmente rilevante in mezzi ad alta velocità o in sistemi porosi complessi. Dal punto di vista microscopico, la permeabilità è fortemente legata alla struttura del mezzo solido, intesa come distribuzione dei pori e porosità ε . Nei pellet catalitici, ad esempio, la permeabilità influenza, oltre che il trasporto convettivo, anche l'accessibilità dei siti attivi interni alle particelle ed è infatti legata ai fenomeni convettivi che avvengono all'interno dei pellet. Questo parametro è da distinguere dalla permeabilità del letto catalitico, che, invece, descrive il mezzo poroso nella sua interezza. La permeabilità del letto può comunque essere influenzata dalla permeabilità del solido, per esempio, nei casi in cui questa risulti essere molto elevata, generando quindi un aumento complessivo della permeabilità dell'intero letto impaccato.

2.3.2 Diffusività

La diffusività è la capacità di una specie di muoversi all'interno di un mezzo grazie alla presenza di gradienti di concentrazione.

In un fluido libero, il flusso diffusivo è descritto dalla legge di Fick (2.9). All'interno di un mezzo poroso, in genere, si introduce *diffusività efficace* D_{eff} , che tiene conto della riduzione del cammino medio libero dovuta alla geometria del mezzo e alla tortuosità [24]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau}D, \quad (2.16)$$

dove D è la diffusività molecolare nel fluido, ε è la porosità e τ è la tortuosità del mezzo.

La tortuosità tiene conto della deviazione dei cammini di diffusione rispetto a quelli rettilinei e cresce al diminuire della porosità.

Nei pellet catalitici si definisce inoltre la *diffusività efficace intraparticellare* la quale è fondamentale per descrivere il trasporto di reagenti e prodotti fino ai siti catalitici interni al pellet [19].

L'unione della legge di Darcy (o Darcy-Forchheimer) con l'equazione di advezione-diffusione sta alla base della descrizione del trasporto di materia e quantità di moto nei mezzi porosi, sia a livello microscopico (pellet) che a livello macroscopico (letti impaccati).

2.3.3 Il numero di Péclet

Il numero adimensionale di Péclet (Pe) descrive il rapporto tra il trasporto convettivo rispetto a quello diffusivo.

In genere, per una specie chimica i in un mezzo poroso, il numero di Péclet è definito come:

$$Pe = \frac{\tau_{diffusivo}}{\tau_{convettivo}} = \frac{L^2/D}{L/u} = \frac{uL}{D}, \quad (2.17)$$

dove u è la velocità interstiziale media del fluido (ad esempio calcolata con la legge di Darcy), L è la lunghezza caratteristica del dominio o del pellet, D è la diffusività della specie considerata.

In base al valore di Péclet che si ottiene, è possibile dire che:

- per $Pe \gg 1$ il trasporto è dominato dalla convezione, la diffusione è lenta, quindi trascurabile
- per $Pe \ll 1$ il trasporto è dominato dalla diffusione, la convezione è lenta, quindi trascurabile

Il numero di Péclet permette, quindi, di valutare se il modello numerico dovrà utilizzare schemi che trattano in modo adeguato il termine convettivo o meno (come schemi UpWind o Linear UpWind) [14, 15].

2.3.4 Il numero di Damköhler

Il numero adimensionale di Damköhler (Da) descrive il rapporto tra la velocità della reazione chimica e la velocità di trasporto della specie considerata.

Per una reazione chimica i che avviene all'interno di un pellet, il numero di Damköhler è definito come:

$$Da = \frac{\tau_{diffusione}}{\tau_{reazione}} = \frac{k c^{n-1} L^2}{D_{eff}}, \quad (2.18)$$

dove k è la costante di reazione, L è la lunghezza caratteristica del pellet e D_{eff} è la diffusività efficace (2.16).

Dal valore del numero di Damköhler si può dire che:

- per $Da \gg 1$ il processo è *trasporto-limitato*, la diffusione è molto più lenta della reazione;

- per $Da \ll 1$ il processo è *reattivo-limitato*, la diffusione è molto più rapida della reazione.

All'interno dei letti catalitici, il Da locale è molto legato alla posizione all'interno del pellet in cui lo si calcola e alla scala di descrizione: a livello macroscopico, il pellet potrebbe apparire interamente consumato, mentre all'interno la diffusione potrebbe star limitando l'accesso ai siti attivi [19].

L'uso combinato dei numeri di Péclet e Damköhler permette di caratterizzare il regime di trasporto e reazione per scegliere in maniera appropriata gli schemi numerici per la simulazione CFD, e ottimizzare, da un punto di vista reattoristico, le scelte impiantistiche per arrivare all'ottimo di processo.

2.3.5 Il numero di Courant

Uno dei criteri fondamentali per la stabilità numerica delle simulazioni che sfruttano il metodo alle differenze finite è costituito dal numero di Courant. Questo valuta il rapporto tra la velocità di trasporto dell'informazione fisica e la velocità di propagazione numerica del metodo [25].

Il numero di Courant advettivo Il numero di Courant advettivo (o CFL advettivo) è definito come

$$Co = \frac{u \Delta t}{\Delta x} \quad (2.19)$$

dove u è la velocità caratteristica del flusso, Δt è il passo temporale e Δx è la dimensione spaziale caratteristica della cella di calcolo.

Questo numero quantifica quante volte l'informazione attraversa o meno una cella durante un singolo passo temporale.

Per garantire la stabilità numerica degli schemi è necessario che

$$Co < 1 \quad (2.20)$$

anche se questo limite può variare in funzione allo schema numerico adottato.

Il numero di Courant diffusivo Nei processi dominanti dalla diffusione, il numero di Courant advettivo risulta meno determinante per la stabilità del sistema. Si introduce il numero di Courant diffusivo, detto anche numero di Fourier, definito come:

$$Co_{\text{diff}} = Fo = \frac{D \Delta t}{\Delta x^2} \quad (2.21)$$

dove D è il coefficiente di diffusione caratterizzante.

Nei metodi espliciti la stabilità è normalmente garantita per

$$Co_{diff} < 0.5 \quad (2.22)$$

valore che può variare leggermente in base allo schema di discretizzazione.

In simulazioni che includono sia trasporto convettivo sia diffusivo, come nei reattori catalitici o nei flussi multifase, è quindi importante definire un passo temporale Δt che sia adeguato a descrivere la situazione complessiva.

È possibile utilizzare:

$$\Delta t < \left(\frac{2D}{\Delta x^2} + \frac{|u|}{\Delta x} \right)^{-1}. \quad (2.23)$$

Nelle applicazioni CFD, software come **OpenFOAM** permettono di specificare un valore massimo di Co (tipicamente 0.2–0.5) per consentire un adeguato margine di stabilità [25].

Capitolo 3

Metodi Computazionali

3.1 Metodo ai Volumi Finiti

Il metodo ai volumi finiti (FVM; *Finite Volume Method*) è una delle principali tecniche numeriche usate oggi giorno nella risoluzione delle equazioni alle derivate parziali che descrivono i fenomeni di trasporto nei fluidi. In particolare, è largamente utilizzata in *Computational Fluid Dynamics* (CFD) in quanto riesce a garantire la conservazione locale delle proprietà fisiche quali la massa, la quantità di moto e l'energia [13, 14].

3.1.1 Formulazione generale

Si consideri un'equazione differenziale che descrive la conservazione di una generica variabile scalare $\phi(\mathbf{x}, t)$ [15]:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_{\text{termine transitorio}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \phi)}_{\text{termine convettivo}} = \underbrace{\nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi)}_{\text{termine diffusivo}} + \underbrace{Q^\phi}_{\text{termine sorgente}} \quad (3.1)$$

dove i termini rappresentano, nell'ordine, rispettivamente, il termine transitorio, il termine di trasporto convettivo, il termine di trasporto diffusivo e il termine sorgente (generazione/consumo).

Semplificando il termine transitorio $\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}$, si ottiene la forma stazionaria dell'equazione di bilancio:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \phi) = \nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi) + Q^\phi \quad (3.2)$$

Nel metodo ai volumi finiti, il dominio Ω viene discretizzato in un insieme di celle, dette volumi di controllo V_C , ciascuna associata a un punto di calcolo (centroide).

Integrando la (3.2) su un generico volume di controllo V_C si ottiene:

$$\int_{V_C} \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \phi) dV = \int_{V_C} \nabla \cdot (\Gamma^\phi \nabla \phi) dV = \int_{V_C} Q^\phi dV \quad (3.3)$$

Sfruttando il teorema della divergenza, si ottiene la formulazione integrale dell'equazione di bilancio:

$$\oint_{\partial V_C} (\rho \mathbf{u} \phi) \cdot d\mathbf{S} = \oint_{\partial V_C} (\Gamma^\phi \nabla \phi) \cdot d\mathbf{S} + \int_{V_C} Q^\phi dV \quad (3.4)$$

dove $\mathbf{S}$ si riferisce alla superficie delle facce del volume di controllo $\mathbf{V}_C$. Definendo ora i termini convettivo e diffusivo come:

$$\mathbf{J}^{\phi, \mathbf{C}} = \rho \mathbf{u} \phi \quad (3.5)$$

$$\mathbf{J}^{\phi, \mathbf{D}} = -\Gamma^\phi \nabla \phi \quad (3.6)$$

Si può riscrivere il flusso totale $\mathbf{J}^\phi$ come:

$$\mathbf{J}^\phi = \mathbf{J}^{\phi, \mathbf{C}} + \mathbf{J}^{\phi, \mathbf{D}} \quad (3.7)$$

Ora è possibile, quindi, discretizzare l'integrale sulla superficie del volume di controllo V_C come somma dei termini di flusso uscenti ed entranti dalle facce del volume considerato. Le espressioni che si ottengono per i flussi sono:

$$\oint_{\partial \mathbf{V}_C} \mathbf{J}^{\phi, \mathbf{C}} \cdot d\mathbf{S} = \sum_{f \sim \text{faces}(\mathbf{V}_C)} \left(\int_f (\rho \mathbf{u} \phi) \cdot d\mathbf{S} \right) \quad (3.8)$$

$$\oint_{\partial \mathbf{V}_C} \mathbf{J}^{\phi, \mathbf{D}} \cdot d\mathbf{S} = \sum_{f \sim \text{faces}(\mathbf{V}_C)} \left(\int_f (\Gamma^\phi \nabla \phi) \cdot d\mathbf{S} \right) \quad (3.9)$$

$$\oint_{\partial \mathbf{V}_C} \mathbf{J}^\phi \cdot d\mathbf{S} = \sum_{f \sim \text{faces}(\mathbf{V}_C)} \left(\int_f \mathbf{J}_f^\phi \cdot d\mathbf{S} \right) \quad (3.10)$$

Sfruttando le formule di quadratura gaussiane per approssimare gli integrali si ottiene infine la forma semi discretizzata dell'equazione di bilancio [15]:

$$\sum_{f \sim \text{nb}(C)} (\rho \mathbf{u} \phi - \Gamma^\phi \nabla \phi)_f \cdot \mathbf{S}_f = Q_C^\phi V_C \quad (3.11)$$

dove f rappresenta il punto di integrazione al centro della faccia di confine.

La formulazione semi discretizzata (3.11) garantisce la conservazione delle proprietà fisiche: il flusso che esce da una faccia entra necessariamente in quella adiacente. Questo riduce gli errori numerici di bilancio [15].

È interessante distinguere brevemente il metodo ai volumi finiti da alcuni degli altri approcci classici di discretizzazione numerica:

- *Metodo alle differenze finite (FDM)*: basa la discretizzazione su uno sviluppo in serie di Taylor dei termini derivati. È semplice da implementare su domini regolari, ma poco flessibile su geometrie complesse; inoltre non garantisce automaticamente la conservazione locale [13].
- *Metodo agli elementi finiti (FEM)*: utilizza funzioni di forma per approssimare la soluzione all'interno di ogni elemento. È molto robusto per problemi strutturali e multifisici, ma ha un elevato costo computazionale ed è meno immediato da applicare ai flussi turbolenti [26].
- *Metodo ai volumi finiti (FVM)*: basato su un bilancio di flusso attraverso le superfici. Si adatta per sua natura a griglie non strutturate e conserva le quantità fisiche a livello locale. Per questi motivi è lo standard *de facto* in CFD [15].

3.1.2 Esempio di volume di controllo

In Fig. 3.1 si riporta uno schema di un volume di controllo generico bidimensionale, delimitato dalle facce e , w , n , s . La quantità sconosciuta ϕ_P viene calcolata al centro della cella, mentre i flussi devono essere valutati sulle superfici.

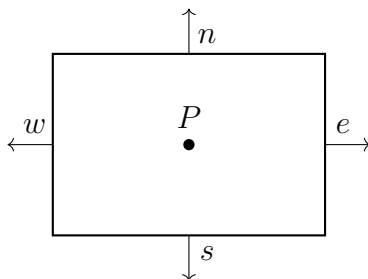


Figura 3.1: Volume di controllo bidimensionale nel metodo ai volumi finiti.

La cella rettangolare in Fig. 3.1 è un esempio base di quello che può essere il volume di controllo. È possibile avere un dominio discretizzato in celle di forma meno regolare, come un dominio discretizzato in esagoni, come in Fig. 3.2. Nella Fig. 3.2 sono evidenziati anche i flussi entranti e uscenti dalle celle di confine.

3.2 Schemi di discretizzazione spaziale

Una volta formulata la discretizzazione integrale tramite il metodo ai volumi finiti, è necessario approssimare i flussi attraverso le superfici di ciascun volume

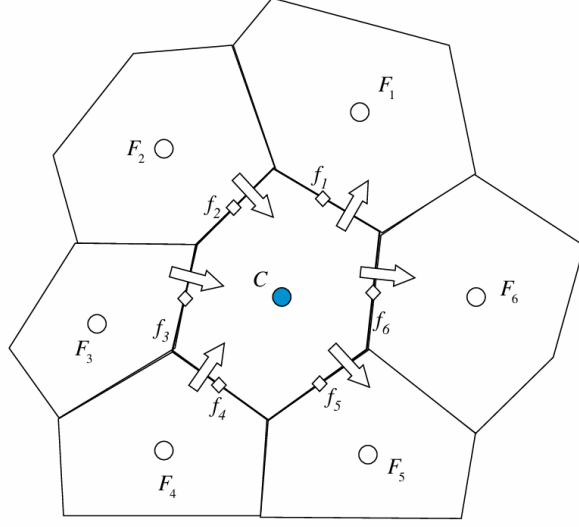


Figura 3.2: Schema di un volume di controllo esagonale [15].

di controllo. Il termine critico è quello convettivo, poiché la sua discretizzazione influisce direttamente sulla stabilità e l'accuratezza della soluzione numerica [14, 15].

Si consideri una cella generica P delimitata dalle facce e e w in una discretizzazione monodimensionale di passo uniforme Δx . Il flusso convettivo attraverso la faccia e dipende dal valore della variabile generica ϕ nel punto e , che però non è noto a priori. Lo si deve quindi approssimare a partire dai valori nei centri delle celle adiacenti (ϕ_P, ϕ_E).

I possibili schemi di approssimazione di questo valore sono vari, qui saranno brevemente analizzati solo gli schemi UpWind e Linear UpWind utilizzati nelle simulazioni svolte durante questa tesi.

3.2.1 Schema UpWind

Lo schema UpWind (UDS, *Upstream Weighted*) [14] è il più semplice e robusto. Distingue la direzione di provenienza del flusso e assegna alla faccia il valore della variabile proveniente dalla cella *a monte* rispetto alla direzione del flusso. Considerando un caso monodimensionale con celle W - P - E e facce w ed e (vedi Fig. 3.1) si ha che:

$$\phi_f = \begin{cases} \phi_P & \text{se } F_f \geq 0 \quad (\text{flusso uscente da } P), \\ \phi_N & \text{se } F_f < 0 \quad (\text{flusso entrante in } P), \end{cases} \quad (3.12)$$

dove N è la cella adiacente dalla parte opposta della faccia (per la faccia e : $N \equiv E$; per w : $N \equiv W$) [14].

Una forma spesso usata per esprimere in modo compatto questo schema è:

$$\phi_f = \frac{1}{2} \left[(1 + \text{sign}(F_f)) \phi_{\text{up}} + (1 - \text{sign}(F_f)) \phi_{\text{down}} \right], \quad (3.13)$$

che per $F_f > 0$ ridà $\phi_f = \phi_{\text{up}}$.

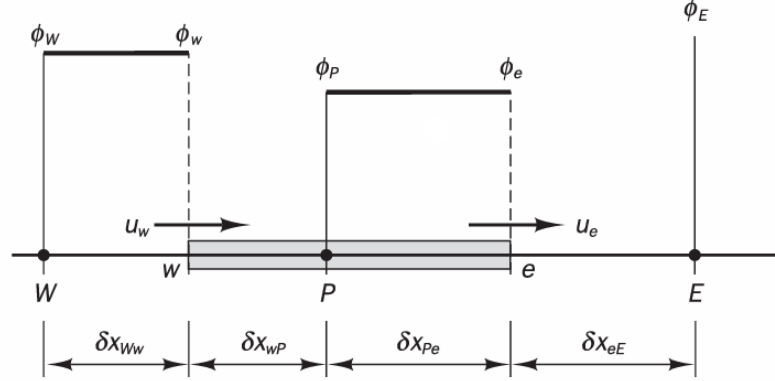


Figura 3.3: Schema 1D dei nodi utilizzati per il calcolo dei valori sulle facce per $u > 0$ e $F_f > 0$ [14].

Lo schema UpWind introduce un errore ogni qualvolta esegue il calcolo dei valori assunti dalla variabile ϕ sulle facce del volume di controllo. Si parla quindi di diffusione numerica.

Per comprendere quanto grande è l'errore introdotto dallo schema si può confrontare il valore usato sulla faccia con lo sviluppo in serie di Taylor del valore esatto x_e . Per semplicità consideriamo $F_e = \rho u$ costante e griglia uniforme con passo Δx :

$$\phi(x_e) = \phi_P + \frac{\Delta x}{2} \phi'_P + \frac{(\Delta x)^2}{8} \phi''_P + \dots \quad (3.14)$$

Lo schema UpWind, per $u > 0$, assegna $\phi_e = \phi_P$, quindi l'errore locale alla faccia risulta essere:

$$\phi(x_e) - \phi_e \approx \frac{\Delta x}{2} \phi'_P + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (3.15)$$

e quindi il flusso calcolato risulterà

$$f = \underbrace{\frac{\rho |u| \Delta x}{2}}_{\Gamma_{\text{num}}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (3.16)$$

con una diffusività numerica

$$\Gamma_{\text{num}} \approx \frac{\rho|u|\Delta x}{2}. \quad (3.17)$$

Questo mostra che lo schema UpWind è di primo ordine e introduce una diffusione numerica proporzionale a Δx che permette lo smussamento dei gradienti. Tuttavia, proprio per questa sua caratteristica, risulta più inaccurato di altri schemi, anche se numericamente più stabile [14, 13].

3.2.2 Schema Linear UpWind

Lo schema Linear Upwind Differencing Scheme (LUDS) rappresenta una versione migliorata dello schema di UpWind classico, in quanto introduce una stima di ordine superiore del valore della variabile ϕ sulla faccia. Viene sfruttato il gradiente nella cella a monte per ottenere il valore ricercato in modo più accurato [14, 15].

Si consideri una griglia monodimensionale uniforme con passo Δx e la faccia e compresa tra le celle P e E come in Fi. 3.1. Si consideri il flusso $F > 0$ come entrante nella faccia P ($u > 0$).

Si può approssimare il valore di ϕ nella faccia e tramite uno sviluppo di Taylor nella cella P :

$$\phi_e = \phi_P + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P (x_e - x_P) + \mathcal{O}(\Delta x^2). \quad (3.18)$$

Discretizzando il gradiente tramite una differenza centrata si ottiene:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P \approx \frac{\phi_E - \phi_W}{2\Delta x}, \quad (3.19)$$

da cui si ricava l'espressione di ϕ per lo schema Linear UpWind:

$$\phi_e = \begin{cases} \phi_P + \frac{\phi_E - \phi_W}{2}, & u_e > 0, \\ \phi_E + \frac{\phi_P - \phi_{EE}}{2}, & u_e < 0, \end{cases} \quad (3.20)$$

dove W ed EE sono rispettivamente le celle ad ovest di P ed ad est di E .

In maniera più generica e compatta possiamo riscrivere 3.20 tramite un gradiente, scome [15]:

$$\phi_f = \phi_{UP} + \nabla \phi_{UP} \cdot \mathbf{d}_{UP,f}, \quad (3.21)$$

dove f è la generica faccia di interesse, UP è la cella a monte della faccia f , $\nabla \phi_{UP}$ è il gradiente calcolato nel centroide della cella a monte e $\mathbf{d}_{UP,f}$ è il vettore che collega il centro della cella UP con il centro della faccia f .

Lo schema Linear UpWind è uno schema di secondo ordine nello spazio ed è, quindi, di ordine superiore rispetto al classico UpWind. Questo permette di ridurre sensibilmente la diffusione numerica [13]. Tuttavia, in presenza di forti gradienti e discontinuità, introduce delle oscillazioni e per questo motivo è comunemente usato in combinazione con schemi limitatori (TVD, MUSCL, ecc.) che ne mantengono l'accuratezza e ne riducono le oscillazioni [15].

Il numero di Péclet locale (o di cella) Per valutare l'influenza relativa della convezione e della diffusione in un volume di controllo, si introduce il *numero di Péclet cella* [14, 15]:

$$\text{Pe}_C = \frac{|F|}{D} = \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma^\phi}, \quad (3.22)$$

dove $|F| = \rho u A$ è il flusso convettivo attraverso la faccia della cella, $D = \Gamma^\phi A / \Delta x$ è il coefficiente diffusivo discretizzato, Δx è la lunghezza caratteristica della cella, Γ^ϕ è la diffusività di ϕ nella cella.

Il numero di Péclet di cella indica il rapporto tra trasporto convettivo e diffusivo nella cella:

- valori $\text{Pe}_C \ll 1$ indicano che la diffusione è il fenomeno dominante,
- valori $\text{Pe}_C \gg 1$ indicano che la convezione è il fenomeno dominante.

Il numero di Péclet è particolarmente utile per scegliere lo schema convettivo appropriato: uno schema UpWind garantisce stabilità anche per $\text{Pe}_C \gg 1$, ma introduce diffusione numerica, mentre schemi di ordine superiore (Linear UpWind, QUICK, TVD) permettono di ridurre l'errore numerico per valori elevati di Pe_C [14].

3.3 Algoritmi di accoppiamento pressione-velocità

3.3.1 Lo schema SIMPLE

Uno degli algoritmi di accoppiamento pressione-velocità utilizzato in fluidodinamica computazionale è il SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) introdotto da Patankar attorno al 1970. È un algoritmo iterativo usato per risolvere il sistema di equazioni di Navier-Stokes incomprimibili [27].

L'obiettivo principale di questo metodo è calcolare i campi di velocità $\mathbf{u}$ e di pressione p che soddisfino in maniera simultanea le equazioni di moto:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad (3.23)$$

dove, per un fluido newtoniano, $\boldsymbol{\tau} = \mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)$ e l'equazione di continuità [13, 14]:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (3.24)$$

Il termine di pressione compare come gradiente solo nelle equazioni di quantità di moto (Navier-Stokes), quindi la risoluzione separata non garantisce necessariamente il rispetto della continuità. Il metodo SIMPLE risolve questo accoppiamento procedendo per approssimazioni.

E' possibile schematizzare le fasi del metodo in questa maniera:

1. Rielaborazione algebrica della equazione di quantità di moto

Discretizzando l'equazione della quantità di moto, ad esempio con la FVM, per la componente verticale nella cella P si ottiene un sistema tipo

$$a_P \mathbf{u}_P = \sum_N a_N \mathbf{u}_N + \mathbf{b}_P - V_P(\nabla p)_P, \quad (3.25)$$

dove a_P e a_N sono i coefficienti algebrici risultanti dalla discretizzazione dei termini convettivi e diffusivi, $\mathbf{b}_P$ include il termine sorgente, V_P è il volume della cella e $(\nabla p)_P$ è il gradiente di pressione nella cella.

Riscrivendo l'equazione per una pressione nota p^* si ha

$$a_P \mathbf{u}_P^* = \sum_N a_N \mathbf{u}_N^* + \mathbf{b}_P - V_P(\nabla p^*)_P, \quad (3.26)$$

si può definire una velocità provvisoria che non necessariamente già verifica la continuità:

$$\mathbf{u}_P^* = \frac{1}{a_P} \left(\sum_N a_N \mathbf{u}_N^* + \mathbf{b}_P - V_P(\nabla p^*)_P \right). \quad (3.27)$$

2. Correzione della velocità mediante la correzione di pressione

Si definisce poi una correzione di pressione $p' = p - p^*$ tale che la pressione aggiornata sia $p = p^* + p'$ e porti a un campo divergente-nullo che verifichi l'equazione della continuità. Si riscrive la velocità corretta come

$$\mathbf{u}_P = \mathbf{u}_P^* + \mathbf{u}_P', \quad (3.28)$$

e sottraendo all'equazione (3.25) la (3.26) si ottiene

$$a_P \mathbf{u}_P' = \sum_N a_N \mathbf{u}_N' + \mathbf{b}_P - V_P(\nabla p')_P. \quad (3.29)$$

Semplificando il termine $\sum_N a_N \mathbf{u}_N'$ si può scrivere la seguente approssimazione per la velocità corretta:

$$\mathbf{u}_P' \approx -\frac{V_P}{a_P} (\nabla p')_P. \quad (3.30)$$

Questa equazione descrive la correzione di velocità in funzione della correzione di pressione e dei coefficienti dell'equazione della quantità di moto.

3. Equazione di pressione corretta (discreta)

Imponendo la condizione di continuità discreta su ogni cella P (flusso netto attraverso le facce nullo)

$$\sum_{f \in \partial P} \rho_f \mathbf{u}_f \cdot \mathbf{S}_f = 0, \quad (3.31)$$

si sostituisce $\mathbf{u}_f = \mathbf{u}_f^* + \mathbf{u}'_f$ e utilizzando (3.30) si ottiene un'equazione lineare in p'

$$A_P^p p'_P = \sum_N A_N^p p'_N + b_P^p, \quad (3.32)$$

dove il termine b_P^p è legato alla divergenza (ancora non nulla) del campo provvisorio:

$$b_P^p = \sum_{f \in \partial P} \rho_f \mathbf{u}_f^* \cdot \mathbf{S}_f. \quad (3.33)$$

I coefficienti A_N^p e A_P^p dipendono dalla geometria della griglia, dalle aree delle facce $\mathbf{S}_f$ e dai fattori $d_f = V_f/a_f$, i quali corrispondono agli inversi dei coefficienti a_P delle equazioni di quantità di moto alle facce.

Una maniera di esprimere i coefficienti è [27, 14]:

$$A_N^p \sim \sum_{f \in P \cap N} \rho_f d_f (\mathbf{S}_f \cdot \mathbf{n}_{PN}), \quad A_P^p = \sum_N A_N^p, \quad (3.34)$$

dove $\mathbf{n}_{PN}$ è il versore tra i centri delle celle P e N .

La forma esatta di queste equazioni dipende dalla formula di interpolazione che è stata usata per $(\nabla p')_f$ e dalla definizione di d_f . Nei riferimenti citati sono presenti le espressioni per griglie strutturate e non.

4. Aggiornamenti e rilassamento

Risolvendo il sistema (3.32) si ottengono le correzioni di p' .

Si aggiornano quindi la pressione e la velocità:

$$p_P^{(k+1)} = p_P^{(k)} + \alpha_p p'_P, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{u}_P^{(k+1)} = \mathbf{u}_P^* - \frac{V_P}{a_P} (\nabla p')_P, \quad (3.36)$$

dove $\alpha_p \in (0,1]$ è il fattore di *under-relaxation* della pressione ed è utilizzato per stabilizzare la convergenza.

Per valori di $\alpha_p = 1$ si sta ipotizzando il campo di pressione $p_P^{(k)}$ corretto dal valore

di p'_p per intero, il che porta ad un allontanamento eccessivo dalla soluzione; per valori inferiori del fattore di sotto-rilassamento la correzione del campo di pressione è inferiore. Nel caso di $\alpha_p = 0$ non si sta invece apportando alcuna correzione, situazione comunque poco desiderabile.

Spesso si applica un sottorilassamento anche sulla velocità o sui termini convettivi per migliorare la stabilità iterativa [13].

5. Schema iterativo completo - sintesi

Si riassume lo schema classico del metodo SIMPLE:

1. inizializzazione p^0 e $\mathbf{u}^0$;
2. per ogni iterazione esterna k :
 - (a) risoluzione dell'equazione di quantità di moto con $p^k \rightarrow$ si ottiene $\mathbf{u}^*$ (eq. (3.27));
 - (b) costruzione e risoluzione l'equazione di correzione della pressione (eq. (3.32)) per p' ;
 - (c) aggiornamento di p^{k+1} e $\mathbf{u}^{k+1}$ secondo (3.35)–(3.36);
 - (d) si applicano eventuali rilassamenti e si controlla i criteri di convergenza.

E' molto importante impostare coerentemente le condizioni al contorno di p' rispetto alle condizioni di velocità, ad esempio su pareti con velocità nota si può imporre $\frac{\partial p'}{\partial n} = 0$ per la correzione, mentre sulle uscite con velocità nota si impone $p' = 0$.

Lo schema SIMPLE è molto efficiente per sistemi stazionari, tuttavia è poco adatto a transienti rapidi per cui è preferibile utilizzare schemi come PISO o PIMPLE. Inoltre il SIMPLE talvolta può avere una convergenza lenta, da questo problema sono nate alcune varianti, come il SIMPLER e il SIMPLEC, che permettono convergenze più veloci tramite l'uso dei preconditionatori [13, 15].

3.3.2 Lo schema PISO

L'algoritmo *PISO* (*Pressure-Implicit with Splitting of Operators*) è uno degli altri metodi di accoppiamento delle equazioni pressione-velocità sviluppato per risolvere le equazioni di Navier-Stokes 2.6 in forma incomprimibile.

Il PISO elimina la necessità di iterazioni esterne a ogni passo temporale che aveva il SIMPLE, introducendo invece delle correzioni di pressione. Questo garantisce una convergenza più rapida nei problemi non stazionari e rende lo schema PISO

adatto a simulazioni transitorie e flussi con rapide variazioni nel tempo. È inoltre particolarmente adatto a flussi turbolenti o multifase[13, 15].

Analogamente allo schema SIMPLE si parte dall'equazione del moto discretizzata:

$$A_u \mathbf{u} = \mathbf{H} \nabla p, \quad (3.37)$$

Dove A_u è la matrice dei coefficienti derivante dalla discretizzazione spaziale e temporale, $\mathbf{u}$ è il campo di velocità incognito, $\mathbf{H}$ contiene i termini noti e p è la pressione.

L'equazione di continuità per un fluido incomprimibile rimane la stessa 3.24.

Anche qui, il problema deriva dal fatto che la pressione non compare esplicitamente nell'equazione di continuità, ma ne è correlata tramite il campo di velocità. Il metodo PISO risolve l'accoppiamento, assicurando il rispetto contemporaneo delle equazioni.

Il PISO si articola in tre fasi principali in ciascun passo temporale Δt :

- **Stima della velocità.** Si risolve l'equazione di moto 3.37 utilizzando il valore di pressione p^n del precedente passo temporale per ottenere un campo di velocità provvisorio:

$$\mathbf{u}^* = A_u^{-1}(\mathbf{H} - \nabla p^n). \quad (3.38)$$

- **Prima correzione di pressione.** Si inserisce la stima del campo $\mathbf{u}$ nell'equazione di continuità 3.24 e si ottiene un'equazione per la correzione di pressione p' :

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{A_u} \nabla p' \right) = \nabla \cdot \mathbf{u}^*. \quad (3.39)$$

Risolvendo l'equazione soprastante, si vanno ad aggiornare i campi di pressione e velocità:

$$p^{(1)} = p^n + p', \quad (3.40)$$

$$\mathbf{u}^{(1)} = \mathbf{u}^* - \frac{1}{A_u} \nabla p'. \quad (3.41)$$

- **Seconda correzione di pressione (e seguenti).** Non è detto che la sola prima correzione del campo di pressione garantisca la convergenza dell'equazione di continuità. Si itera il processo utilizzando il nuovo campo di velocità ottenuto $\mathbf{u}^{(1)}$ ottenendo delle nuove equazioni simili alle recedenti:

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{A_u} \nabla p'' \right) = \nabla \cdot \mathbf{u}^{(1)}, \quad (3.42)$$

e poi:

$$p^{(2)} = p^{(1)} + p'', \quad (3.43)$$

$$\mathbf{u}^{(2)} = \mathbf{u}^{(1)} - \frac{1}{A_u} \nabla p'' . \quad (3.44)$$

Risulta quindi l'n-esima correzione come:

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{A_u} \nabla p^{(n)'} \right) = \nabla \cdot \mathbf{u}^{(n-1)}, \quad (3.45)$$

da cui poi:

$$p^{(n)} = p^{(n-1)} + p^{(n)'} , \quad (3.46)$$

$$\mathbf{u}^{(n)} = \mathbf{u}^{(n-1)} - \frac{1}{A_u} \nabla p^{(n)'} . \quad (3.47)$$

Si arriva, dopo un sufficiente numero di iterazioni, a soddisfare entrambe le equazioni 3.37 e 3.24.

3.3.3 Lo schema PIMPLE

Lo schema PIMPLE è combinazione degli algoritmi SIMPLE e PISO; il suo sviluppo è stato dovuto alla necessità di gestire in maniera ottimale l'accuratezza temporale e la stabilità numerica [15, 13]. Questo schema è ampiamente implementato nelle simulazioni di fluidodinamica computazionale e va a costituire la base per la risoluzione accoppiata delle equazioni di Navier-Stokes in forma incomprimibile e comprimibile.

Il metodo SIMPLE è originariamente pensato per risolvere problemi stazionari, ma risulta inefficiente per simulazioni transitorie dato che non tiene conto dell'accoppiamento tra discretizzazione spaziale e temporale.

Al contrario, il metodo PISO è pensato per risolvere i regimi transitori, ma ciò comporta necessariamente un maggiore costo computazionale.

Il metodo Pimple coniuga i due suoi precursori, consentendo di mantenere una buona stabilità numerica pur garantendo la robustezza del SIMPLE [15].

In questo metodo ad ogni passo temporale n il campo di pressione p e il campo di velocità $\mathbf{u}$ vengono aggiornati tramite due cicli principali:

- un *outer loop* che è strutturato come il SIMPLE e che permette di accoppiare pressione e velocità assicurando la convergenza;
- un *inner loop*, come nel PISO, che effettua più correzioni di pressione all'interno dello stesso passo temporale n , riducendo l'errore di accoppiamento.

Durante l'*outer loop* viene risolto un sistema di equazioni del tipo:

$$A_u \mathbf{u} = \mathbf{H} - \nabla p, \quad (3.48)$$

dove A_u è la matrice dei coefficienti risultante dalla discretizzazione delle equazioni di quantità di moto e $\mathbf{H}$ racchiude i termini noti. Successivamente è risolto il sistema di pressione derivato dall'equazione di continuità:

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{A_u} \nabla p \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{H}}{A_u} \right), \quad (3.49)$$

che fornisce la correzione di pressione Δp necessaria all'aggiornamento dei campi:

$$p^{(k+1)} = p^{(k)} + \alpha_p \Delta p, \quad (3.50)$$

$$\mathbf{u}^{(k+1)} = \mathbf{u}^{(k)} - \frac{1}{A_u} \nabla \Delta p, \quad (3.51)$$

dove α_p è il fattore di rilassamento della pressione e (k) indica l'indice di iterazione. La stabilità numerica di questo metodo dipende molto dal numero di correzioni interne ed esterne e soprattutto dal numero di Courant.

3.4 OpenFOAM

OpenFOAM (Open Source Field Operation And Manipulation) è una delle piattaforme open-source più diffuse per la simulazione fluidodinamica numerica (CFD). Nato nei tardi anni '80 come progetto accademico presso l'Imperial College di Londra, è oggi sviluppato e mantenuto da un'ampia comunità internazionale di ricercatori e aziende [28, 29].

L'architettura di OpenFOAM è sviluppata in linguaggio C++ seguendo un approccio a oggetti, nel quale ogni grandezza fisica (campi scalari, vettoriali, tensori) e ogni operazione numerica (discretizzazione, algoritmi) è implementata come una classe. Questa struttura rende facilmente estendibile il codice attraverso la creazione di nuovi solutori, condizioni al contorno e funzioni di post-processing.

OpenFOAM non dispone di una vera interfaccia grafica, ma è basato su un sistema di file di testo (detto **foamCase**) precisamente organizzati in cartelle che vanno a comporre la simulazione.

3.4.1 Il foamCase

Ogni simulazione OpenFOAM deve essere organizzata all'interno di una cartella principale, chiamata *case* (vedi Fig. 3.4), e che contiene tre directory fondamentali: *0/*, *constant/* e *system/* [29].

- **Cartella 0/**: contiene i file con le condizioni iniziali e al contorno per tutte le variabili del problema (es. velocità **U**, pressione **p**, composizioni **C**, temperatura **T**). Ogni file definisce un campo e specifica:
 - dimensioni fisiche (con il sistema SI basato sulle potenze di kg, m, s, K, mol, A, cd);
 - valori iniziali nella regione interna del dominio (**internalField**);
 - condizioni al contorno (**boundaryField**), organizzate per patch che ne descrivono le caratteristiche.
- **Cartella constant/**: contiene i file con le proprietà fisiche e geometriche, in particolare la mesh generata e vari dizionari descriventi le proprietà (si riportano alcuni esempi di **Properties** possibili):
 - **polyMesh/**: sotto-cartella contenente la griglia computazionale, è generata da utility come **blockMesh** o **snappyHexMesh** ;
 - **transportProperties**, **thermophysicalProperties**: parametri di viscosità, diffusività, proprietà termodinamiche;
 - **turbulenceProperties**: modelli di turbolenza e le loro costanti.
- **Cartella system/**: raccoglie i file di controllo numerico e gestione della simulazione:
 - **controlDict**: parametri globali (tempo di simulazione, frequenza di output, funzioni di post-processing);
 - **fvSchemes**: scelta degli schemi di discretizzazione (es. UpWind, Linear UpWind, ecc.);
 - **fvSolution**: specifica dei metodi di soluzione (algoritmi di pressione-velocità, solutori lineari, criteri di convergenza).

3.4.2 I solutori

In OpenFOAM i solutori, anche detti *solver*, sono codici progettati per risolvere in maniera iterativa le equazioni di governo all'interno di un dominio definito in un foamCase. Ciascun solver è realizzato in maniera specifica per risolvere determinati problemi fisici come ad esempio flussi incomprimibili, reattivi, turbolenti, ecc. Sfrutta la struttura modulare del software per unire le equazioni di bilancio con gli schemi di discretizzazione, gli algoritmi di soluzione lineare e le strategie di iterazione temporale.

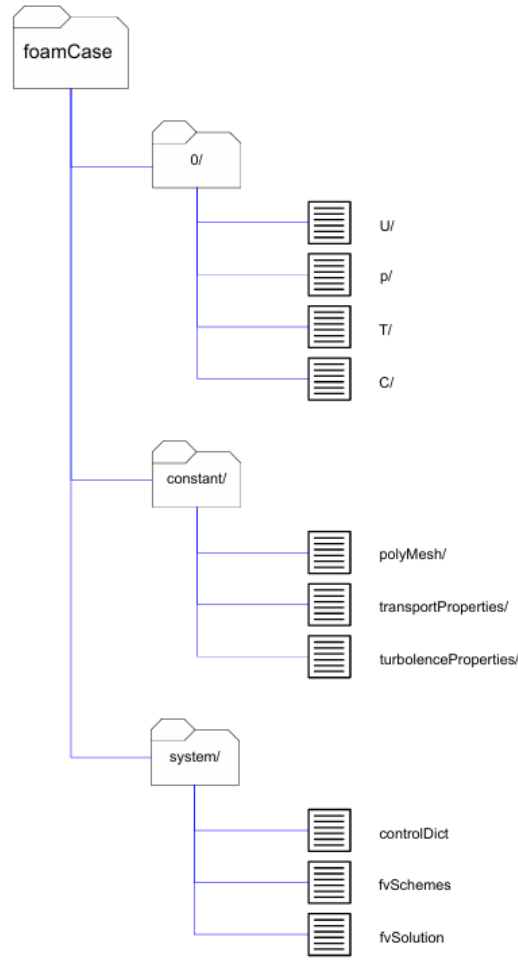


Figura 3.4: Struttura classica di un `foamCase` in OpenFOAM.

simpleFoam

`simpleFoam` è un solver stazionario per flussi incomprimibili, laminari o turbolenti, che usa il metodo SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations). Viene utilizzato per risolvere i campi di moto all'interno delle simulazioni CFD. Si basa sul ciclo SIMPLE, descritto al paragrafo 3.3.1.

L'equazione risolta da `simpleFoam` [29] è l'equazione di quantità di moto descritta nella 3.23.

Nel caso di flusso stazionario, l'equazione può essere semplificata in:

$$\rho(\nabla \cdot (\mathbf{u} \otimes \mathbf{u})) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad (3.52)$$

Il metodo SIMPLE risolve iterativamente il sistema di equazioni di Navier-Stokes per ottenere una soluzione stabile e convergente [28, 29].

porousSimpleFoam Il solver `porousSimpleFoam` è un risolutore stazionario derivato da `simpleFoam` e sviluppato per simulare flussi incomprimibili attraverso mezzi porosi. Anche lui, come `simpleFoam`, utilizza l'algoritmo SIMPLE per l'accoppiamento delle equazioni del moto e della pressione [27, 13]. A causa della presenza del mezzo poroso, l'equazione del trasporto della quantità di moto 2.6 è modificata per includere la presenza del mezzo con l'aggiunta di un termine che descrive le perdite di carico nella matrice solida. L'eq. 2.6, in stato stazionario, è espressa come:

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\frac{1}{\rho}\nabla p + \nu\nabla^2\mathbf{u} + S_{por} \quad (3.53)$$

dove S_{por} è il termine di resistenza offerto dal mezzo. È possibile esprimere questo termine tramite la legge di Darcy-Forchheimer rielaborando l'equazione 2.15 in modo da esplicitare il gradiente di pressione ∇p come [24]:

$$\nabla p = -\left(\frac{\mu}{K}\mathbf{u} + \rho\beta|\mathbf{u}|\mathbf{u}\right) = S_{por} \quad (3.54)$$

Si ricorda che la prima parte della 3.54 rappresenta la componente lineare della resistenza descritta dalla legge di Darcy e valida per moti laminari, mentre il secondo termine è la correzione introdotta per Reynolds alti.

Il risolutore `porpusSimpleFoam` viene comunemente impiegato per simulare flussi in mezzi porosi naturali come le sabbie e i terreni, ma anche artificiali, come reattori a letto impaccato e materiali porosi ingegnerizzati [29].

reactingFoam

reactingFoam è un solver transitorio per flussi comprimibili e reattivi, progettato per simulare processi di combustione e reazioni chimiche in fluidi. Questo solver è basato sull'algoritmo PIMPLE (combinazione di PISO e SIMPLE), che consente una gestione efficiente della coppia pressione-velocità in flussi transitori. Il solver è adatto per simulazioni di flussi laminari e turbolenti, multispecie, con variazioni di temperatura e densità, risolvendo anche l'equazione dell'energia.

L'equazione di trasporto per la frazione di massa della specie Y_i in **reactingFoam** è espressa come l'equazione 2.8, dove il termine sorgente è il termine di reazione per la specie i .

L'equazione dell'energia, che tiene conto delle variazioni di temperatura dovute alle reazioni chimiche, è data da:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{U} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (3.55)$$

dove h è l'entalpia specifica, λ è la conducibilità termica, T è la temperatura, $\dot{q}$ è il termine di sorgente termica dovuto alle reazioni chimiche.

scalarTransportFoam Il solver utilizzato in queste simulazioni per la risoluzione del campo di concentrazioni nel dominio è denominato **reactiveTransportFoam** ed è una derivazione del solver di OpenFOAM **scalarTransportFoam**. Quest'ultimo descrive il trasporto di materia passivo di una quantità scalare, senza accoppiamento con le equazioni di moto.

L'equazione generale che **scalarTransportFoam** risolve è 2.8, dove il termine sorgente è volumetrico. In condizioni stazionarie la 2.8 diventa:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} Y_i) = \nabla \cdot (\rho D_i \nabla Y_i) + \dot{\omega}_i . \quad (3.56)$$

Si noti bene che il termine sorgente $\dot{\omega}_i$ è generalmente nullo o rappresenta delle generiche sorgenti non chimiche.

Il solver **scalarTransportFoam** è ampiamente impiegato nello studio di fenomeni convettivo-diffusivi, come il trasporto di specie chimiche passive o il trasferimento di calore. Grazie alla separazione delle equazioni dal campo di moto, esso rappresenta uno strumento molto utile per studi preliminari o analisi iniziali di sistemi complessi [13, 29].

reactiveTransportFoam Nel caso specifico delle simulazioni condotte durante questo lavoro, si è utilizzato un solver realizzato appositamente per descrivere il trasporto reattivo delle specie chimiche presenti.

Inizialmente, si è modellato il trasporto reattivo tramite questo solver all'interno del volume di catalizzatore. Per ogni specie si risolve la seguente equazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u} C) = \nabla \cdot (D \nabla C) + R + S(C) \quad (3.57)$$

dove sono presenti il termine transitorio $\frac{\partial C}{\partial t}$, il trasporto advettivo $\nabla \cdot (\mathbf{u} C)$, il trasporto diffusivo $\nabla \cdot (D \nabla C)$, il termine reattivo volumico R che avviene nel solido e, infine, le eventuali sorgenti $S(C)$. Il termine diffusivo dipende dalla diffusività D che viene definita in maniera distinta dentro e fuori dal solido tramite due differenti coefficienti diffusivi.

L'algoritmo che viene utilizzato è il PIMPLE, combinazione di SIMPLE e di PISO, che permette di iterare separatamente le equazioni delle specie e delle reazioni. Sono infatti prima risolte le equazioni relative alle reazioni utilizzando come fisse le concentrazioni C_i e solo dopo, fissando i tassi di reazione R_i , si itera il calcolo sulle concentrazioni C_i .

Rispetto a **scalarTransportFoam** si hanno diversi vantaggi (Tab.3.1). Con questo solver si possono descrivere più specie scalari; è, inoltre, presente il termine di reazione volumetrico che ci permette di descrivere l'avvenire delle reazioni all'interno dei pellet.

Questo sarà di fondamentale importanza nel successivo confronto con il modello superficiale.

Tabella 3.1: Confronto tra `scalarTransportFoam` e `reactiveTransportFoam`

Aspetto	<code>scalarTransportFoam</code> [29]	<code>reactiveTransportFoam</code>
Equazione risolta	$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\phi) = \nabla \cdot (D\nabla \phi)$	$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{U}\phi) = \nabla \cdot (D\nabla \phi) + \dot{\omega}$
Tipo di trasporto	Convettivo-diffusivo passivo (no reazione)	Convettivo-diffusivo reattivo
Termine sorgente	Assente	Presente: $\dot{\omega}$ rappresenta la produzione o il consumo dovuto a reazioni
Coefficiente di diffusione	Costante definito in <code>transportProperties</code>	Analogo, ma può essere variabile (es. $\phi(T)$, $\phi(C_i)$)
Applicazioni tipiche	Trasporto passivo di uno scalare (es temperatura, concentrazione, tracciante)	Trasporto di una specie reattiva

Durante questo lavoro è stato utilizzato, a confronto del modello volumetrico, un modello semplificato per descrivere la reazione che avviene nel volume del catalizzatore come invece una reazione superficiale.

Il solver utilizza delle librerie sviluppate appositamente e denominate `multiformFoam` e, nello specifico, usa una condizione al bordo (*boundary condition* - *BC*) esterna sia al solver che alle librerie, la quale *BC* si basa su una condizione di Robin descritta all'interno di `multiformFoam`. La *BC* permette di linearizzare un sistema di reazioni superficiali che presentano una costante cinetica descritta da una legge generica.

La velocità di reazione totale per la specie i è scritta come somma dei contributi reattivi dati dalle svariate reazioni m presenti in superficie. Si può scrivere nella seguente maniera:

$$R_i = \sum_m \nu_{i,m} R_{i,m} \quad (3.58)$$

dove R_i è la velocità di reazione totale, $\nu_{i,m}$ è il coefficiente stechiometrico della specie i nella reazione m e $R_{i,m}$ è la velocità di reazione della specie i nella reazione

m. La velocità di reazione singola è poi scritta in maniera generica come:

$$R_{i,m} = \frac{k \prod_{j=1}^n C_j^{a_j}}{\left(1 + \sum_{j=1}^n k_{sat_j} C_j^{b_j}\right)^s} \quad (3.59)$$

dove k è la costante di velocità della reazione, C_j è la concentrazione molare della specie j , a_j è l'ordine di reazione, k_{sat} è la costante di saturazione, b_j è l'ordine di saturazione ed s è l'esponente caratterizzante l'intero denominatore.

La condizione di Robin è tipicamente scritta con i termini dipendenti dalla variabile interessata, qui la concentrazione C_i , a sinistra come:

$$aC_i + b \partial C_i = c \quad (3.60)$$

ora è invece riscritta nella seguente forma:

$$D_i \partial_n C_i = KC_i + F \quad (3.61)$$

dove D_i è la diffusività della specie i , K è il termine implicito della BC e F è il termine esplicito della BC. Questa equazione è il bilancio eseguito all'interfaccia fluido-solido allo stato stazionario. In questa condizione si eguaglia la diffusione nel fluido con la reazione sulla superficie e quindi si ricava la 3.61. La reazione chimica, a destra dell'uguale, è poi scritta come somma dei due contributi esplicito e implicito.

I due termini K e F sono scritti poi nel dettaglio nella seguente maniera:

$$K = \frac{\partial R(C^0)}{\partial C_i} ; \quad F = R(C^0) - K C_i^0 \quad (3.62)$$

dove, quindi, nel termine implicito si ha la variazione della velocità di reazione R al variare della concentrazione C e nel termine esplicito è descritta la velocità residua.

Grazie ai due modelli, volumetrico e semplificato con BC, si sono confrontati sistemi fluidodinamicamente e fenomenologicamente equivalenti per cercare di comprendere dove fosse possibile sfruttare il modello semplificato in modo da ridurre il costo computazionale delle simulazioni.

Capitolo 4

Setup delle Simulazioni

In questo capitolo verrà descritto nel dettaglio come sono state strutturate le simulazioni.

4.1 La geometria

Il primo passo per realizzare una simulazione CFD è generare una mesh che soddisfi le necessità di simulazione per il sistema preso in considerazione. Ciò si traduce nell'andare a raffinare la mesh iniziale, realizzata come una semplice suddivisione del dominio in una griglia di linee perpendicolari, nelle zone in cui si desidera un maggiore grado di dettaglio nella descrizione del fenomeno che si sta simulando. Certamente, per esempio, le zone di interfaccia solido-liquido hanno bisogno di un numero più alto di celle e quindi di essere raffinate maggiormente rispetto alle altre. Solo così facendo è possibile avere un risultato finale che sia soddisfacentemente accurato. Sarebbe teoricamente perseguibile anche l'opzione di un raffinamento generale dell'intera mesh; tuttavia, ciò comporterebbe un numero di celle totale estremamente elevato che renderebbe il peso computazionale della simulazione non sostenibile.

Le geometrie realizzate durante la fase preparatoria del lavoro sono state inizialmente di tipo semplificato. Si è realizzata, utilizzando OpenFOAM, una geometria con singola sfera centrale al dominio, analizzata prima in bidimensionalità e poi in tridimensionalità. Solo successivamente si sono realizzate mesh con un maggior numero di pellet, per poi arrivare a simulare il reattore a letto impaccato nella sua interezza. L'utilizzo del comando `snappyHexMesh` è stato di fondamentale importanza per ottenere una mesh che si adattasse davvero alla geometria delle simulazioni.

Si può notare nella Fig. 4.1 come il bordo della circonferenza, che rappresenta il pellet catalitico nella geometria bidimensionale, sia spigoloso e dentato. Questo

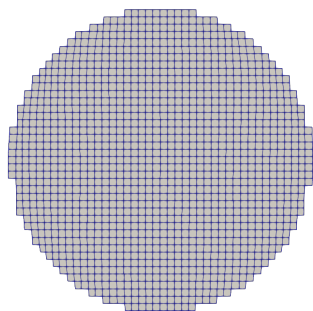


Figura 4.1: Geometria 2D non raffinata.

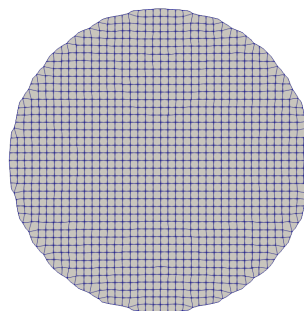


Figura 4.2: Geometria 2D raffinata.

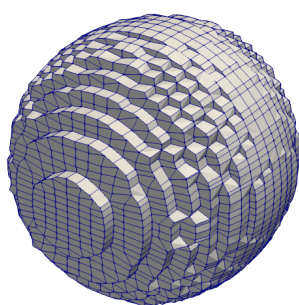


Figura 4.3: Geometria 3D non raffinata.

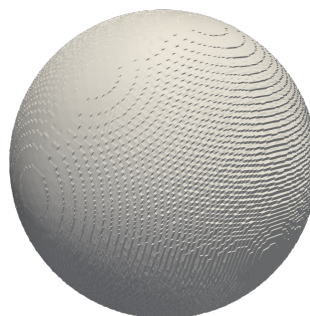


Figura 4.4: Geometria 3D raffinata.

tipo di mesh potrebbe poi in seguito condurre a problemi durante il calcolo dei campi scalari. È, quindi, buona norma cercare il più possibile, nei limiti del peso computazionale aggiunto che consegue, di raffinare il bordo. Si è poi arrivati, post raffinamento, alla mesh rappresentata in Fig. 4.2.

Questo stesso processo è stato condotto nel caso delle geometrie tridimensionali, dove l'influenza del raffinamento è più evidente.

Le Fig. 4.3 e 4.4 riportano il pellet catalitico tridimensionale prima e dopo lo step di raffinamento e nella seconda immagine è possibile osservare l'evidente differenza presente tra la mesh di base e quella raffinata tramite `snappyHexMesh`.

Altro comando fondamentale per la realizzazione di una mesh di buona qualità è il cosiddetto `topoSet` gestito dal dizionario `topoSetDict`.

Le simulazioni condotte rientrano in un insieme di casi che modellano due *zones* definite dentro OpenFOAM, rispettivamente la zona di liquido attorno al catalizzatore e la zona di catalizzatore.

L'utilità nell'utilizzo del `topoSet` sta nel riuscire a identificare correttamente le due

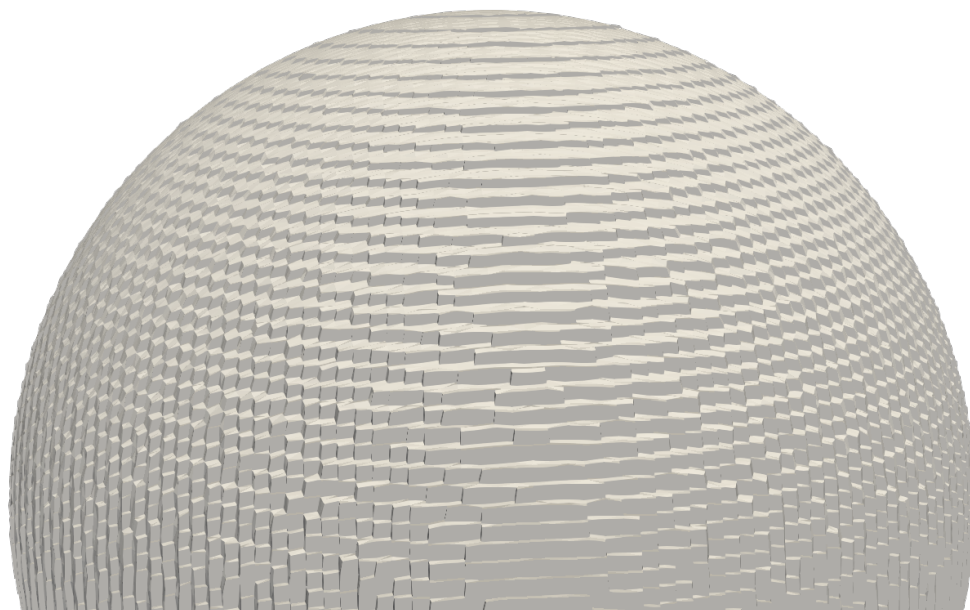


Figura 4.5: Ingrandimento del pellet 3D raffinato.

zone di interesse in modo separato e, più nello specifico, far in modo che nella mesh sia definita in modo completo la zona (l'insieme di celle) che descrive il catalizzatore. Ciò è di grande importanza nell'ottica di una corretta descrizione della reazione chimica, la quale avviene dentro il pellet catalitico nel modello volumico e sulla superficie del catalizzatore nel modello superficiale con BC.

Sono state realizzate diverse mesh di prova nel tentativo di valutare l'utilità effettiva dell'utilizzo del comando in questione e si è poi, infatti, riscontrato che nei casi in cui la mesh veniva realizzata senza `topoSet` le due zone non venivano identificate in modo appropriato.

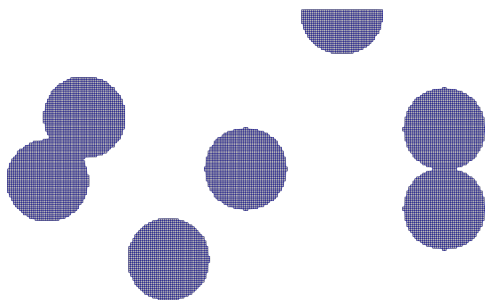


Figura 4.6: Catalizzatore correttamente identificato grazie a `topoSet`.

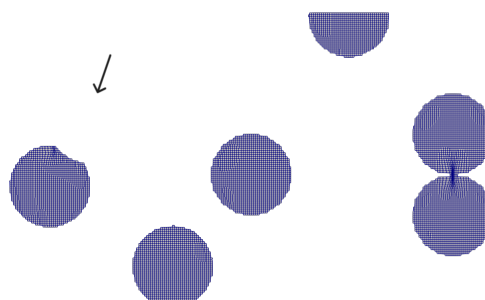


Figura 4.7: Catalizzatore non correttamente identificato.

È riportato in Fig. 4.6 e in Fig. 4.7 un esempio di mesh realizzato tramite `topoSet` rispetto a uno realizzato senza. Si riporta solo la zona del catalizzatore, dove la differenza risulta evidente: nella mesh di sinistra non tutti i pellet vengono identificati. Il secondo pellet da sinistra nella Fig. 4.7 non è presente, e questo costituisce un problema nella definizione delle zone reattive che rischia, quindi, di andare a compromettere il calcolo dei campi di concentrazione una volta arrivati al trasporto reattivo di materia.

4.2 Il campo di moto

A seguito della realizzazione di una mesh valida, si può procedere a simulare il campo di moto. I solver `simpleFoam` e `porousSimpleFoam` risolvono le equazioni di governo e restituiscono una cartella contenente i valori del campo in ciascuna cella del dominio.

Ciò che definisce i risultati che si ottengono, oltre alle equazioni di governo stesse, sono le condizioni al bordo che vengono definite nei file `/p` e `/U`, che rappresentano rispettivamente la pressione e la velocità all'interno del `foamCase`. La loro definizione è fondamentale per garantire una corretta descrizione del campo di moto e la stabilità numerica del solutore.

Sono state analizzate due configurazioni, la prima utilizzata nei casi semplificati e la seconda utilizzata per simulare il reattore nella sua interezza. In entrambe le situazioni si è inizializzato il campo di pressione come uniformemente nullo; questo non significa star simulando una condizione di sottovuoto, ma fa riferimento alla differenza di pressione relativa all'interno del sistema; mentre la velocità risulta inizialmente nulla in tutto il dominio.

Si riporta parte dei codici che definiscono le cartelle di pressione e velocità per due domini tridimensionali analizzati.

La principale differenza nelle due descrizioni delle condizioni al contorno sta nel fatto che nella prima viene definita una velocità iniziale alla parete della faccia denominata *inlet*, mentre nella seconda, al posto di impostare una velocità si è preferito definire la caduta di pressione Δp .

Nel primo caso, la velocità uniforme all'ingresso genera un flusso a pistone che, in prima battuta, non ha un profilo parabolico interamente sviluppato; ciò significa che ha bisogno di una certa zona, sufficientemente grande, per svilupparsi per intero prima di poter incontrare il solido catalitico. La pressione in questo caso è impostata come una `zeroGradient` all'ingresso e di `fixedValue` pari a zero all'uscita, il che implica che la sua distribuzione si adatti spontaneamente alla velocità impostata all'ingresso. Le altre pareti, nel caso bidimensionale, sono trattate invece come piani di simmetria, condizione che annulla il gradiente normale di pressione e velocità e permette di descrivere un dominio parzialmente rappresentativo, tipico

di sezioni estratte da un problema più ampio.

Nel secondo caso invece, sono riportate le condizioni al bordo usate per il reattore nella sua interezza. Si può vedere in primis come per i *wall*, cioè le pareti superiore e inferiore, sia presente una condizione che non è più di simmetria ma che descrive effettivamente la presenza di un confine, in questo caso la parete del reattore. Ciò è imposto nel codice tramite la patch `zeroGradient` per la pressione e tramite `noSlip` per la velocità. Inoltre, in questa situazione si è preferito modellare la forza spingente partendo dalla pressione e quindi imponendo una perdita di carico Δp piuttosto che una velocità in ingresso. Si è scelto di realizzare ciò in quanto l'imposizione del valore di velocità necessita di una zona iniziale, all'interno del dominio, priva di solido in cui il flusso possa sviluppare il suo profilo di velocità. Questo però andrebbe a ingrandire la geometria del dominio, aumentando le celle che lo descrivono e quindi il costo computazionale totale.

```
# Primo caso di /p - Caso 2D:
internalField    uniform 0;
boundaryField
{
    inlet
    {
        type zeroGradient;
    }

    outlet
    {
        type fixedValue;
        value uniform 0;
    }

    top
    {
        type symmetryPlane;
    }

    bottom
    {
        type symmetryPlane;
    }
}
```

```
# Secondo caso di /p - Caso 3D:
internalField    uniform 0;
boundaryField
{
    inlet
    {
        type fixedValue;
        value uniform 0.06539;
    }

    outlet
    {
        type fixedValue;
        value uniform 0;
    }

    wall
    {
        type zeroGradient;
    }
}
```

Il campo di moto nei due casi, quindi, è governato da condizioni di natura leggermente diversa:

- Nel *primo caso*, il flusso è guidato da una velocità imposta in ingresso e dal libero deflusso in uscita, mentre la pressione si adatta come variabile dipendente;

- Nel *secondo caso*, la differenza di pressione imposta tra ingresso e uscita genera un flusso spontaneo, con la velocità calcolata come risposta al gradiente di pressione.

Le condizioni a velocità impostata sono spesso preferite per domini aperti o per casi in cui si voglia riprodurre un flusso noto in ingresso, mentre le condizioni a pressione imposta sono più indicate per studiare gli effetti di un gradiente di pressione fisso. La presenza di superfici di simmetria in entrambe le casistiche permette poi di ridurre la complessità computazionale, simulando una porzione rappresentativa del dominio ma mantenendo il campo di moto coerente rispetto alla geometria reale.

<pre># Primo caso di /U - Caso 2D: internalField uniform (0 0 0); boundaryField { inlet { type fixedValue; value uniform (1 0 0); } outlet { type zeroGradient; } top { type symmetryPlane; } bottom { type symmetryPlane; } }</pre>	<pre># Secondo caso di /U - Caso 3D: internalField uniform (0 0 0); boundaryField { inlet { type zeroGradient; } outlet { type zeroGradient; } wall { type noSlip; } }</pre>
--	---

Nei casi con reazione superficiale il solver **simpleFoam** implementa l'equazione 3.52 che risolve il campo di moto indipendentemente dalla presenza del solido che è presente (sempre ricordando che in queste simulazioni ne viene descritta solo la superficie). Invece, per quanto riguarda le simulazioni con il modello volumico, è **porousSimpleFoam** a risolvere il campo di moto integrando la legge di Darcy-Forchheimer (2.15) alle equazioni di trasporto, e quindi descrivendo il mezzo poroso attraverso cui passa e reagisce il reagente.

4.3 Il trasporto reattivo

Dopo aver risolto il campo di moto, si passa a risolvere i campi di concentrazione. Il solver utilizzato per modellare la reazione è stato **reactiveTransportFoam** come già illustrato in 3.4.2.

Nel corso di questo lavoro sono state utilizzate delle cinetiche ottenute sperimentalmente in lavori pregressi non trattati all'interno di questa tesi. Le cinetiche descrivono le due reazioni 1.8 e 1.12 e sono scritte nel seguente modo:

$$\text{Reazione di APR} \quad r_1 = \frac{k_1 C_{GLY}}{(1 + K_{GLY} C_{GLY} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2} \quad (4.1)$$

$$\text{Reazione parassita} \quad r_2 = \frac{k_2 C_{GLY} \sqrt{C_{H_2}}}{(1 + K_{GLY} C_{GLY} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2} \quad (4.2)$$

Le prove condotte hanno riguardato sia simulazioni che utilizzavano queste cinetiche espresse nella loro interezza così come le si riporta scritte, ma anche delle simulazioni in cui è stata modellata solo la reazione di APR modificata in modo da ottenere una cinetica lineare equivalente.

Per questo si è linearizzata la forma soprastante in modo da arrivare a una nuova costante cinetica complessiva così scritta:

$$r_1 = \frac{k_1}{A} C_{GLY} \quad \text{con } A = \frac{1}{\text{valorMedio} \left\{ (1 + K_{GLY} C_{GLY} + \sqrt{K_{H_2} C_{H_2}})^2 \right\}} \quad (4.3)$$

dove A è calcolato come media aritmetica nell'intorno di condizioni esplorate e quindi, per quanto alla fine del calcolo risulti costante, è comunque dipendente dalle condizioni scelte. Questo permette di ottenere una cinetica lineare a partire da una non lineare, con la quale sono state svolte poi alcune delle simulazioni sul reattore per intero.

Implementazione delle cinetiche Dal punto di vista del codice, la differenza sta perlopiù nel dizionario che descrive la reazione. Entrambi descrivono una cinetica del tipo di 3.59, ma nel caso di generiche reazioni volumiche viene utilizzato il **reactionDict**, mentre nel caso di reazioni superficiali il **reactionDict**, comunque presente, rimane vuoto e viene usato il **surfaceReactionDict**. La struttura dei due dizionari è estremamente simile e la differenza principale è nel valore della costante cinetica che si va a inserire nel dizionario, dato che, nel caso con reazione superficiale, necessita di una correzione dimensionale.

Le cinetiche usate, infatti, state ottenute in funzione della quantità di catalizzatore

utilizzato e, per questo, è servita una rielaborazione dei dati.

Nel caso di cinetica lineare si partiva dalla seguente espressione di costante specifica:

$$k' \rightarrow \left[\frac{m^3}{s \, kg_{cat}} \right] \quad (4.4)$$

e si è poi passati, moltiplicando per la densità del catalizzatore utilizzato, a:

$$k \rightarrow \left[\frac{1}{s} \right] \quad (4.5)$$

la quale risulta essere il reciproco di un tempo. L'espressione della cinetica così scritta è quella utilizzata per impostare le reazioni volumiche e da questa si ottiene una velocità di reazione:

$$R = k \, C_i \quad \text{con } R \rightarrow \left[\frac{mol}{s \, m^3} \right] . \quad (4.6)$$

Nell'impostazione del dizionario relativo alla reazione superficiale, tuttavia, è necessaria una k che descriva il contributo dato dalla superficie e non dal volume. Si è quindi corretta la cinetica volumica per trasformarla in superficiale nella seguente maniera:

$$k_{superficiale} = k_{volumica} \frac{V}{S} \rightarrow \left[\frac{m}{s} \right] = \left[\frac{1}{s} \right] \cdot \left[\frac{m^3}{m^2} \right] \quad (4.7)$$

dove V e S sono rispettivamente il volume e la superficie del solido catalitico (es. sfera, cilindro). Da questa espressione per la cinetica si ricava una velocità di reazione in $mol/(s \cdot m^3)$, coerente con l'equazione di bilancio da cui deriva.

Lo stesso procedimento è stato applicato per il caso a cinetica complessa dove la k risulta essere così espressa:

$$k' \rightarrow \left[\frac{m^{3(n+1)}}{s \, kg_{cat} \, mol^n} \right] \quad (4.8)$$

da cui:

$$k \rightarrow \left[\frac{m^{3n}}{s \, mol^n} \right] \quad (4.9)$$

dove n è l'ordine di reazione. Da qui deriva che la costante equivalente per la reazione superficiale sarà:

$$k_{superficiale} = k_{volumica} \frac{V}{S} \rightarrow \left[\frac{m^{3n+1}}{s \, mol^n} \right] . \quad (4.10)$$

Questo risultato è poi stato utilizzato nelle simulazioni modellanti le cinetiche complesse.

Così facendo sono stati calcolati i campi di concentrazione.

4.4 Il *postProcess*

Per la fase di post-processing è stato utilizzato un `functionObject`, denominato `inOutConcentration`, che permette di calcolare in modo automatico i flussi molari in ingresso e uscita dal dominio computazionale, nonché di verificare il bilancio atomico di ciascun elemento chimico coinvolto nella reazione.

Il codice accede ai campi scalari delle concentrazioni, presenti nei rispettivi file `/Cg`, `/Ch`, `/Cp`, `/Cd`, e al campo superficiale `phi`, cioè il flusso volumetrico attraverso le facce. Successivamente si individuano le `patch` di ingresso e uscita dal dominio e si estraggono da queste i valori di concentrazione e flusso. Il prodotto scalare tra questi campi permette di determinare i flussi comprensivi per ogni specie dai quali si ricava la conversione del reagente.

Si riporta a seguito parte del codice di post-processing per l'elaborazione dei dati riferiti a un unico composto.

```
# postProcess di Cg, concentrazione del reagente glicerolo:

// Lookup concentrations and flux
    const volScalarField& Cg = mesh().lookupObject<volScalarField>("Cg");
// Get inlet patch
    label patchId1 = mesh().boundaryMesh().findPatchID("inlet");
    const scalarField& CgIn(Cg.boundaryField()[patchId1]);
// Get outlet patch
    label patchId2 = mesh().boundaryMesh().findPatchID("outlet");
    const scalarField& CgOut(Cg.boundaryField()[patchId2]);
// Mole flux calculation
    scalar CgFluxIn(gSum(CgIn*fluxIn));
    scalar CgFluxOut(gSum(CgOut*fluxOut));
// Mole converted calculation
    scalar Cgconv(CgFluxOut+CgFluxIn);
```

Questa procedura, applicata a tutti i composti presenti, permette di eseguire un post-processing automatizzato e integrato nel ciclo di calcolo, senza la necessità di esportare i dati o di utilizzare strumenti esterni.

Capitolo 5

Risultati

Durante questo lavoro di tesi, sono state svolte molte centinaia di simulazioni modellanti il reattore di APR, o una sua parte, con l'intento di valutare il funzionamento del modello superficiale con *boundary condition* rispetto al modello volumetrico.

Le varie simulazioni sono state analizzate al variare dei numeri adimensionali correlati alla scelta delle condizioni operative e cioè variando gradualmente alcuni parametri, come diffusività e permeabilità, in modo da poter ottenere i relativi andamenti della conversione del reagente in ingresso.

I principali numeri adimensionali considerati sono il numero di Péclet e il numero di Damköhler, per cui si rimanda rispettivamente a 2.3.3 e 2.3.4. In particolare, nelle simulazioni condotte, si è cercato di replicare alcune condizioni come costanti, cioè un numero di Péclet maggiore di uno nel fluido, cioè un fenomeno convettivo dominante nel fluido; e un numero di Damköhler convettivo nel solido molto maggiore di uno, intendendo come pressoché trascurabile il fenomeno convettivo all'interno del solido catalitico.

2D: Singola sfera Le prime geometrie analizzate descrivono un dominio bidimensionale con una sezione di una sfera al centro, rappresentante il catalizzatore. Sono state realizzate due mesh separate per descrivere il problema modellato con la reazione volumica (fig. 5.1) e il problema con reazione superficiale (fig. 5.2).

Questo perché nel primo caso è necessario risolvere le equazioni anche all'interno del solido catalitico, mentre nel caso dell'immagine 5.2 l'interno del pellet non viene descritto computazionalmente e risulta come una zona vuota.

Il modello superficiale va quindi a modellare delle geometrie *forate* ogni qualvolta sia presente del solido catalitico. Ciò si traduce in una mesh con un inferiore numero di celle. Questo permette quindi al solver di risolvere le equazioni di governo un minor numero di celle e ciò è uno dei motivi per cui il modello superficiale risulta effettivamente più veloce del modello volumetrico. Il principale problema del modello

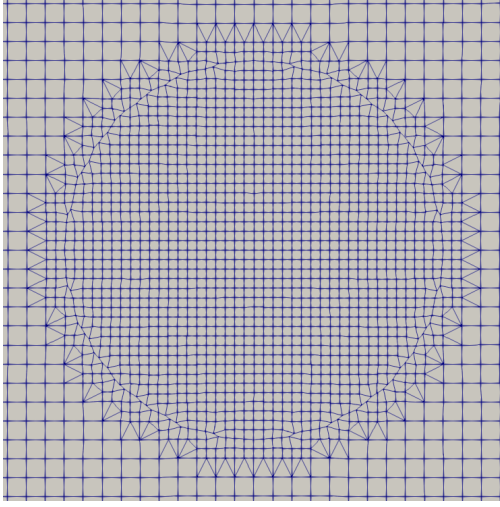


Figura 5.1: Mesh del catalizzatore nel caso con reazione volumica.

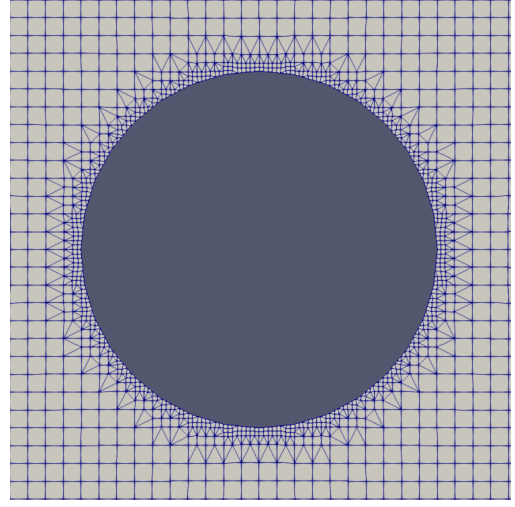


Figura 5.2: Mesh del catalizzatore nel caso con reazione superficiale.

volumetrico risiede, però, proprio nel fatto che esso non va a modellare la diffusività all'interno del solido presente. Ciò non si rivela problematico fintanto che il fenomeno diffusivo risulta trascurabile. Quando però questo fenomeno risulta invece presente, allora il modello non è più capace di predire correttamente i risultati. Per simulare sistemi in cui la diffusione all'interno del solido ricopre un ruolo è necessario l'impiego del modello volumetrico, il quale modella il volume del catalizzatore nella sua interezza. Ciò però comporta un maggior numero di calcoli computazionali.

Inizialmente, l'analisi si è concentrata sul cercare di comprendere il comportamento della conversione del reagente al variare della diffusività all'interno del solido. In particolare, questo parametro caratterizza, come illustrato nel paragrafo 2.3.2, la capacità del componente (in questo caso, in particolare, del reagente) di entrare nel solido catalitico.

Tabella 5.1: Set-up casi 2D - Singola reazione

Cinetica di reazione	Velocità u [m/s]	Diffusività D_s [m^2/s]
Lineare	$2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-17} \div 10^{-6}$
Lineare	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^{-17} \div 10^{-6}$
Non lineare	$2 \cdot 10^{-4}$	$10^{-16} \div 10^{-6}$

Le simulazioni analizzate sono state tutte in stato stazionario. Inizialmente, sono state indagate due cinetiche per la reazione di APR di tipo diverso, una lineare e una non lineare, con una velocità in ingresso pari a $u = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ e variando la diffusività del glicerolo nel solido da $D_s = 1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ a $D_s = 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Fisicamente, valori bassi come $D_s = 1 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ non hanno un significato reale, ma sono comunque stati simulati per poter valutare in modo più completo i risultati. Nel caso della cinetica lineare si è poi anche voluto analizzare un caso a velocità in ingresso minore, pari a $u = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$, per poter osservare dei valori di conversione più alti. Infatti, una velocità più bassa comporta un maggiore tempo di permanenza e, per questo, una più alta conversione.

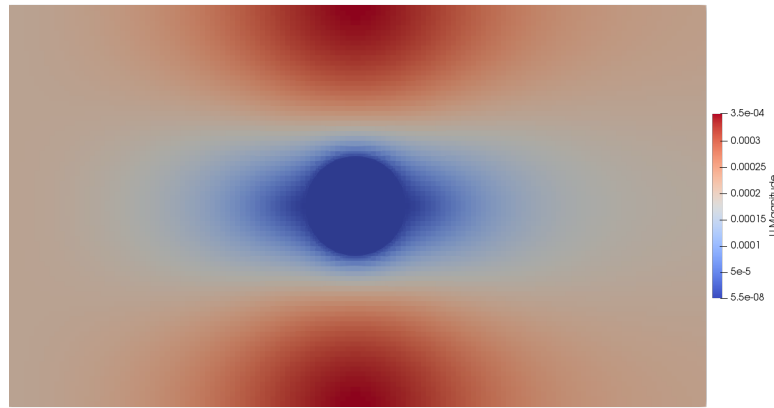


Figura 5.3: Campo di moto del caso 2D volumetrico ad alta velocità.

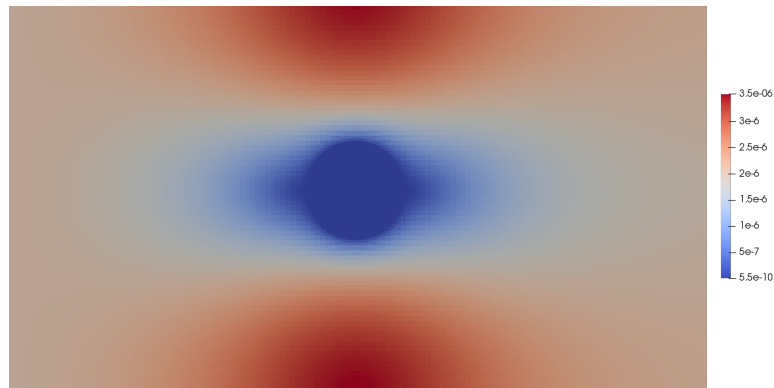


Figura 5.4: Campo di moto del caso 2D volumetrico a bassa velocità.

Dalle simulazioni sono stati estratti i contour plot dei campi di moto. I profili corrispondenti ai casi a cinetica lineare ad alta velocità (Fig. 5.3) e a bassa velocità

(Fig. 5.4) sono pressoché identici, questo conferma che in regime laminare, come nelle simulazioni eseguite, il regime di Stokes correla i campi di moto di sistemi con la stessa fisica (stessa permeabilità e viscosità) in modo proporzionale alle rispettive velocità. Ciò che infatti cambia nel caso a più bassa velocità è solo la scala di valori (inferiori di due ordini di grandezza), il profilo nel suo complesso risulta poi lo stesso.

Dall'elaborazione dei dati di post processo delle simulazioni a differenti diffusività, sono stati ricavati i valori di conversione del reagente come:

$$\zeta_g = \frac{C_{g, in} - C_{g, out}}{C_{g, in}} \quad (5.1)$$

dove $C_{g, in}$ è la concentrazione del glicerolo, mediata sul flusso nella faccia di ingresso, e $C_{g, out}$ è la concentrazione del glicerolo, mediata sul flusso nella faccia di uscita.

I profili di conversione ζ del glicerolo C_g risultanti dall'analisi del caso lineare a velocità $u = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ sono riportati in Fig. 5.5.

La curva in arancione riporta il variare della conversione percentuale del reagente

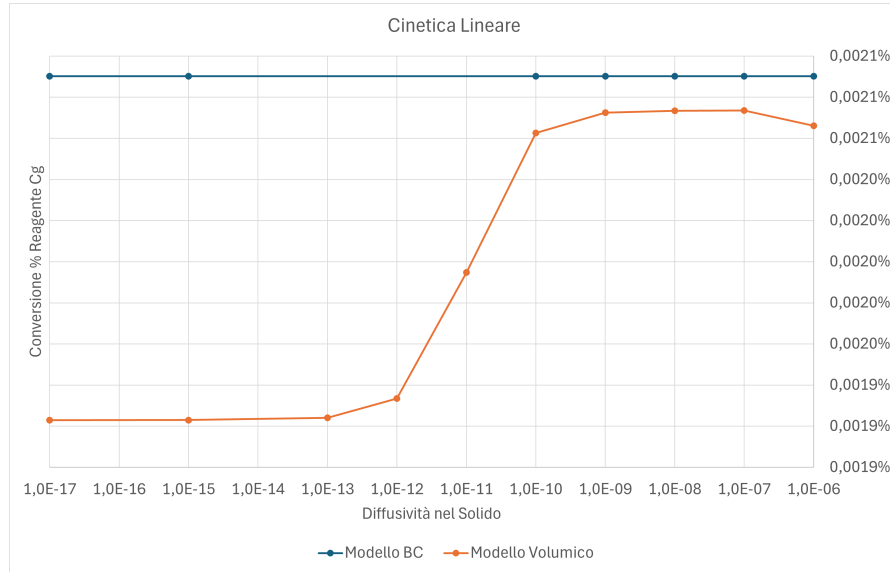


Figura 5.5: Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D ad alta velocità.

C_g al variare della diffusività nel solido. All'aumentare della diffusività si osserva un incremento della conversione, poiché il trasporto di materia all'interno del solido catalitico risulta più efficiente. In termini di bilancio, una maggiore diffusività va ad aumentare il termine di trasporto diffusivo il quale era stato scritto come $\nabla \cdot (D\nabla C)$, favorendo una maggiore distribuzione del reagente all'interno del pellet.

Di conseguenza, una maggiore quantità di glicerolo raggiunge le zone attive e reagisce, determinando un aumento complessivo della conversione.

La seconda curva presente nel grafico rappresenta invece la conversione ottenuta dal modello superficiale.

Questo modello è stato sviluppato durante il corso di studi pregressi non trattati in questo lavoro di tesi, per descrivere l'avvenire della reazione esclusivamente sulla superficie dei catalizzatori col fine di ridurre il costo computazionale delle simulazioni.

Questa modellazione può esser vista come equivalente a un modello volumetrico in cui la concentrazione di reagente all'interno del catalizzatore rimane circa pari alla concentrazione iniziale e priva di gradienti, come se il catalizzatore si trovasse ad una concentrazione costante del reagente in ingresso. Questo perché, nel modello superficiale, l'unico apporto di reagente alla superficie del catalizzatore deriva dall'esterno, mentre dall'interno del catalizzatore non è presente nulla. La concentrazione che reagisce quindi è quella che arriva a toccare la particella solida e cioè la concentrazione di ingresso. Si può considerare questa concentrazione come

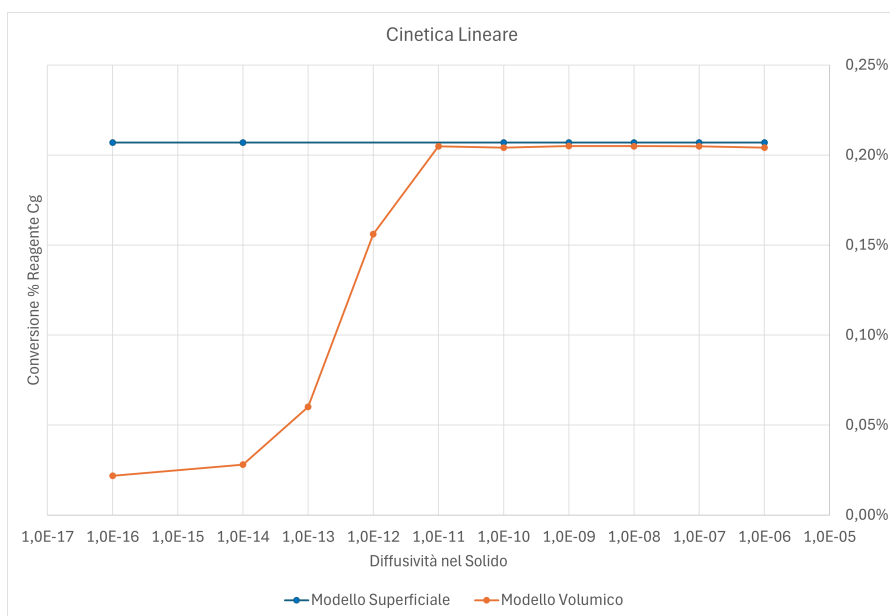


Figura 5.6: Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D a bassa velocità.

teoricamente sempre massima, quindi come se la concentrazione di reagente non potesse mai diminuire all'interfaccia. Da ciò si deduce che il modello superficiale sia in realtà il caso a massima conversione possibile, in quanto la concentrazione di reagente rimane massima nella zona di reazione. La curva blu nel grafico 5.5 rappresenta infatti il plateau teorico a cui il modello volumetrico tende all'aumentare della diffusione nel solido.

In termini grafici, la curva relativa alla conversione del glicerolo nel modello superficiale non varia al variare della diffusività in quanto il modello non descrive la diffusività dei composti all'interno del solido catalitico e quindi non dipende da quel parametro. Ne risulta cioè una retta orizzontale.

Sono stati poi testati i casi di reazione lineare a velocità minore (Fig. 5.6). Queste simulazioni sono state realizzate, come già detto, con l'intento di aumentare il tempo di permanenza del reagente nel reattore, per poter osservare una conversione maggiore. Si può osservare come, anche in questo caso, la curva relativa alla conversione del reagente nel modello volumetrico segua un andamento crescente che raggiunge un plateau appena al di sotto della curva relativa al modello superficiale. Si nota anche una conversione di due ordini di grandezza maggiore, coerente con il tempo di permanenza più alto nel reattore.

Lo stesso andamento crescente è osservato poi nella curva che descrive la reazione non lineare di APR, anche qui con una conversione maggiore data dal diverso tipo di cinetica descritta.

In tutti e tre i grafici, nella curva relativa al modello volumetrico, il punto a

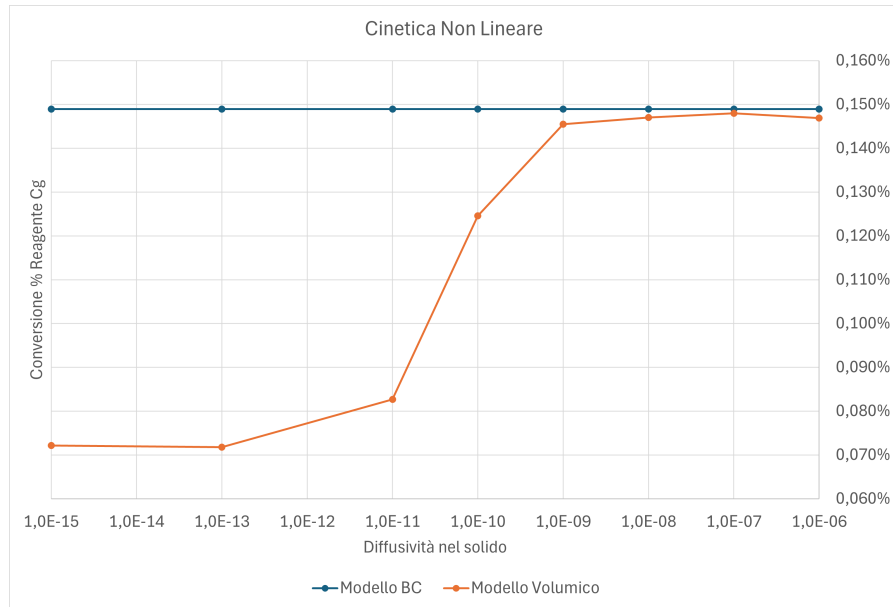


Figura 5.7: Profilo di conversione del glicerolo C_g - Caso 2D non lineare.

diffusività maggiore (in 5.5 pari a $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e in 5.6 e 5.7 pari a $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) risulta a conversione leggermente inferiore rispetto al plateau raggiunto dalle conversioni precedenti. Questo si ritiene che sia dovuto al fatto che, per valori alti di diffusività, il solver incontri maggiori difficoltà a trovare la soluzione numerica del problema. Ciò è confermato dal fatto che le simulazioni ad alta diffusività hanno

impiegato più tempo (quasi il doppio) per far diminuire i residui fino alla soglia impostata per l'interruzione dei calcoli, rispetto alle simulazioni con diffusività inferiore di un ordine di grandezza.

Sono stati poi analizzati gli andamenti dell'efficienza del catalizzatore per i tre

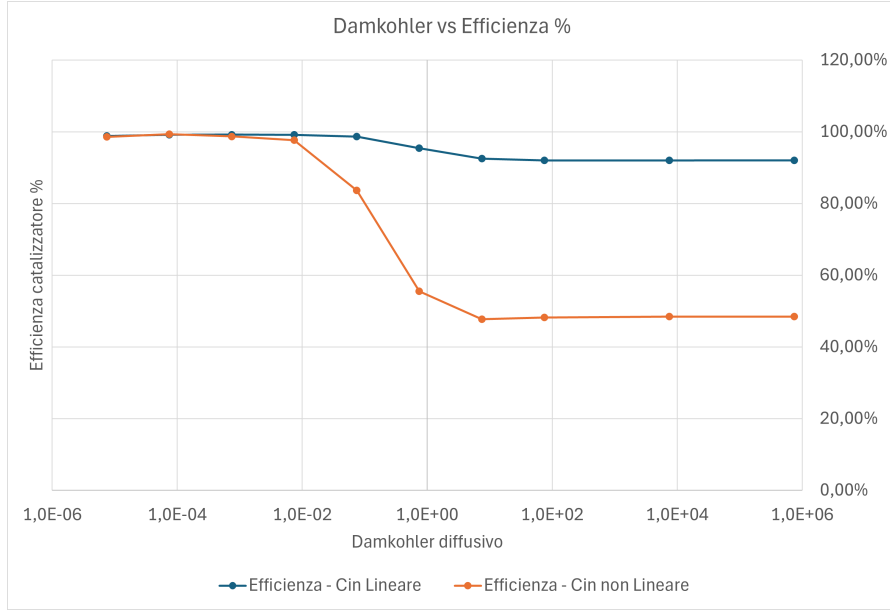


Figura 5.8: Efficienza del catalizzatore - Caso con velocità = $2 \cdot 10^{-4}$.

casi sopraelencati in funzione del numero adimensionale di Damköhler diffusivo (2.18). L'efficienza è stata calcolata come:

$$Eff = \frac{\zeta_{\text{modello Volumetrico}}}{\zeta_{\text{modello Superficiale}}} \quad (5.2)$$

cioè come valore realistico dell'utilizzo del catalizzatore intero rispetto al valore teorico rappresentato dal modello superficiale. In particolare, quando si va a considerare l'intero volume in casi a bassa diffusività si può osservare come i due modelli si discostino. Il catalizzatore viene infatti, o non utilizzato nella sua interezza o utilizzato molto più lentamente rispetto a ciò che corrisponderebbe nel modello teorico.

Quello che si è visto è che l'efficienza risulta molto buona, quindi che l'utilizzo del catalizzatore è altrettanto buono, fintanto che si è al di sotto di $Da \ll 1$, mentre all'aumentare del numero di Damköhler, le efficienze vanno via via decrescendo per poi assestarsi a un plateau. Ciò si traduce nel fatto che fin quando $\tau_{diff} \ll \tau_{reac}$, cioè finché il fenomeno reattivo risulta lento rispetto alla diffusione, allora il modello superficiale appare valido.

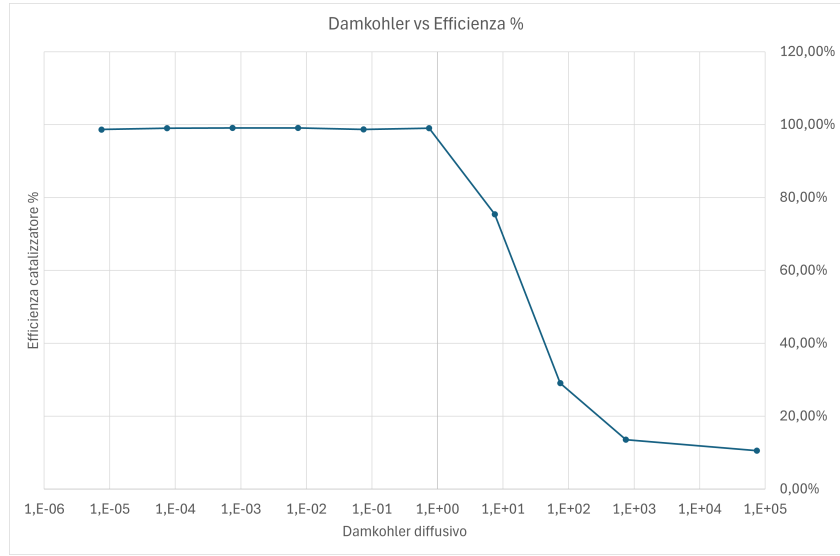
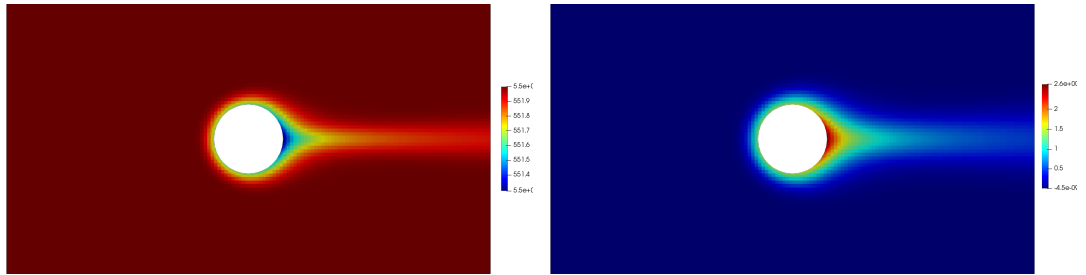


Figura 5.9: Efficienza del catalizzatore - Caso con velocità = $2 \cdot 10^{-6}$.

Questo comportamento si può riscontrare sia nei casi ad alta velocità riportati in Fig. 5.8 che nell'andamento dell'efficienza relativa al caso di cinetica lineare a bassa velocità riportato in Fig. 5.9.

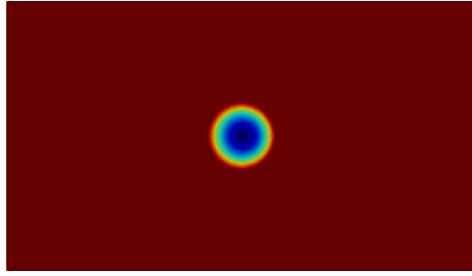
Si riportano i contour plot relativi al reagente glicerolo C_g e al prodotto principale cioè l'idrogeno C_h nei casi relativi al modello superficiale e al modello volumetrico con due diffusività diverse.

Una ulteriore conferma della similitudine presente tra modello superficiale e

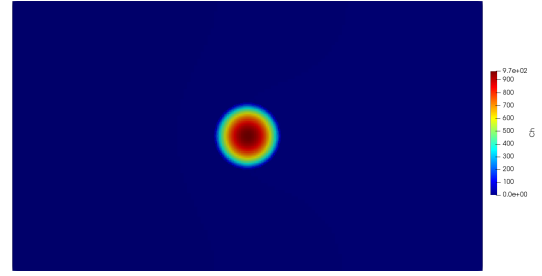


Mod. superficiale - C_g con $u = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Mod. superficiale - C_h con $u = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$.

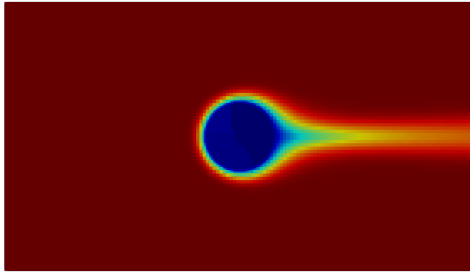
modello volumetrico è osservabile a partire dai contour plot. Infatti, i contour plot corrispondenti a diffusività maggiori risultano più simili a quelli relativi al modello superficiale, questo a confermare l'analogia presente tra i due modelli in quelle condizioni.



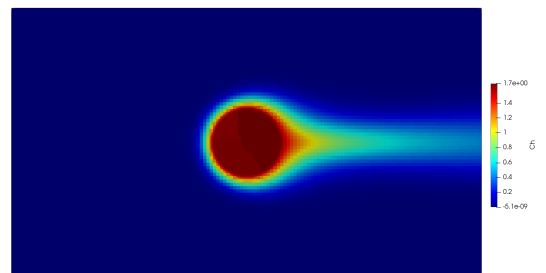
C_g con $u = 2 \cdot 10^{-4}$ e $D_s = 10^{-12}$.



C_h con $u = 2 \cdot 10^{-4}$ e $D_s = 10^{-12}$.



C_g con $u = 2 \cdot 10^{-4}$ e $D_s = 10^{-6}$.



C_h con $u = 2 \cdot 10^{-4}$ e $D_s = 10^{-6}$.

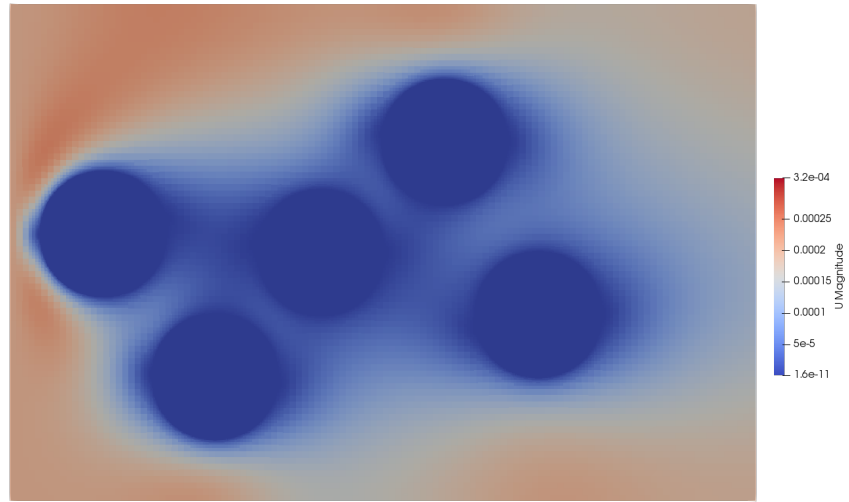


Figura 5.10: Il profilo del campo di moto per i casi multisfera

3D: Sfere multiple Si è passati ad analizzare geometrie più complesse, in particolare il caso di cinque sfere tridimensionali, posizionate al centro del dominio e con condizioni di simmetria al contorno. Si è voluto, infatti, analizzare l'interazione di pellet tridimensionali senza però incorrere in costi computazionali troppo elevati. È stata quindi realizzata una nuova mesh e nuovamente i solver `simpleFoam` e `porousSimpleFoam` hanno calcolato i campi di moto, di cui si riporta un esempio grafico in Fig. 5.10.

Sono state eseguite delle analisi preliminari variando il numero di Reynolds (intesa come variazione della viscosità) e la permeabilità del catalizzatore. Questo perché si è voluto realizzare delle simulazioni in condizioni di Reynolds laminare e in condizioni per cui il numero di Damköhler convettivo dentro il solido fosse effettivamente molto basso.

In particolare sono state analizzate le combinazioni riportate in tabella 5.2.

Dall'analisi delle simulazioni preliminari al variare del numero di Reynolds si

Tabella 5.2: Set-up casi 3D multisfere

	Parametro variato	Parametri fissi
Caso 1	Numero di Reynolds:	$Pe > 1$ e $Da_{conv} \gg 1$
	da $Re = 1.8 \cdot 10^{-6}$ (con $\nu = 1.6 \cdot 10^{-1}$)	$\mathbf{u} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
	a $Re = 1.8$ (con $\nu = 1.6 \cdot 10^{-7}$)	$k = 1.525 \cdot 10^{-2}$ e $d = 10^{-12}$
Caso 2	Permeabilità pellet:	$Pe > 1$ e $Da_{conv} \gg 1$
	da $d = 10^{-12}$	$\mathbf{u} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$
	a $d = 10^{-10}$	$k = 1.525 \cdot 10^{-2}$ e $Re = 1.8$

è visto come, rimanendo sempre in regime laminare, i valori di conversione del reagente non cambiassero e si siano ottenuti valori identici. Si riporta a scopo esemplificativo il caso corrispondente a $Re = 1.8 \cdot 10^{-3}$ in Fig. 5.11 al variare della diffusività del glicerolo nel solido. La differenza principale si trova nel profilo del campo di moto, il quale si presenta sempre con lo stesso profilo medio, ma i cui valori variano in maniera proporzionale al valore di Reynolds (cioè della velocità) secondo la legge di Darcy, esattamente come succede nelle Fig. 5.3 e 5.4 del caso bidimensionale. Si può notare che, anche in questo caso, il profilo delle conversioni ottenute a partire dal modello volumetrico segue un andamento crescente, orientato verso la retta corrispondente al modello superficiale. In queste simulazioni, l'attenzione non era posta sulla diffusività, per questa ragione, sono state analizzate condizioni per soli tre differenti valori di D_s .

Quanto mostrato assicura che i risultati delle simulazioni condotte all'interno di questo range di condizioni risultino indipendenti dalla viscosità cinematica. Rimanendo quindi in questi range di numeri di Reynolds, corrispondenti a un regime di

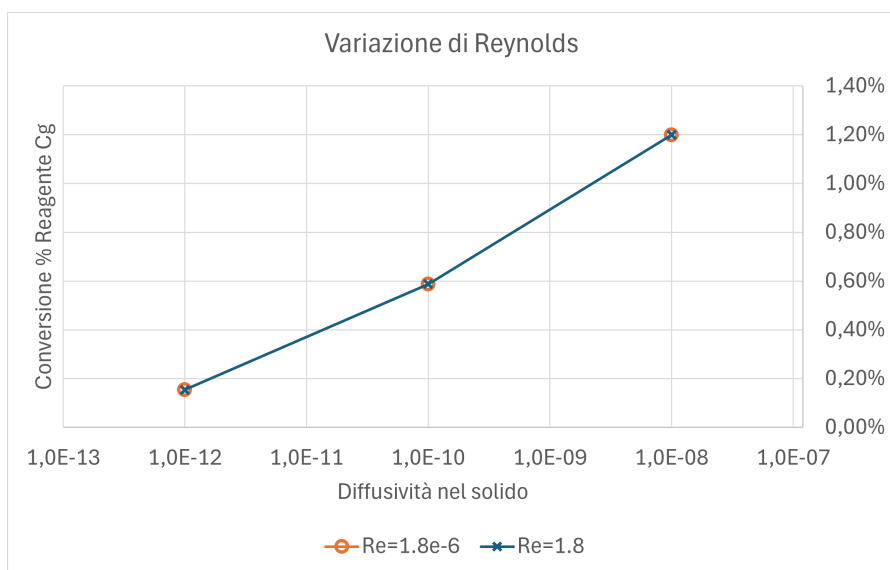


Figura 5.11: Conversioni reagente C_g con numero di Reynolds $Re = 1.8 \cdot 10^{-6}$ e $Re = 1.8$.

moto laminare, il campo di moto non risulta alterato e, di conseguenza, nemmeno i fenomeni reattivi che si vogliono osservare.

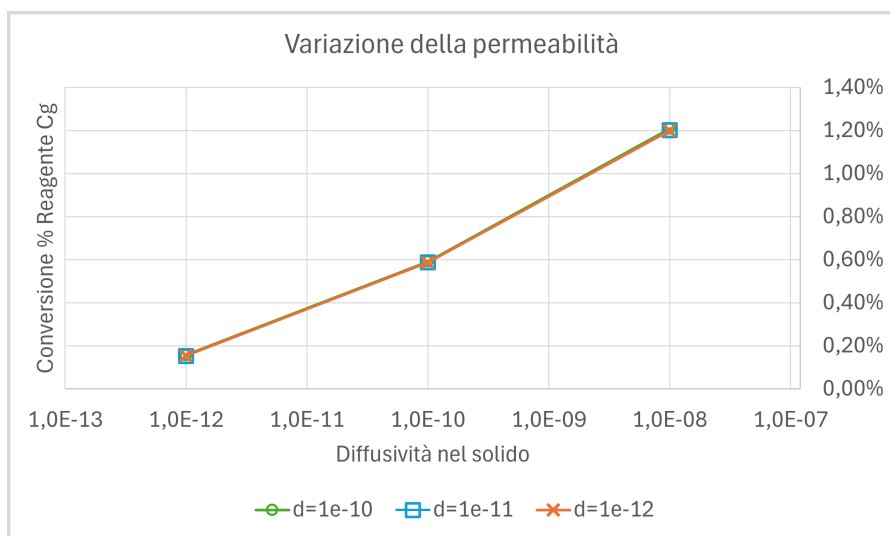


Figura 5.12: Conversioni reagente C_g con permeabilità $d = 10^{-12}$, $d = 10^{-11}$ e $d = 10^{-10}$.

Per quanto riguarda l'analisi delle conversioni al variare della permeabilità del pellet catalitico, i risultati ottenuti indicano che, proprio come per la variazione del numero di Reynolds, non sono presenti variazioni significative.

I valori esplorati di permeabilità risultano molto piccoli perchè l'interesse in questa parte di analisi era rivolto all'accertarsi che fossero sufficientemente piccoli da garantire un flusso convettivo all'interno delle particelle solide trascurabile. La simulazione di casi con permeabilità molto alte non è stato di interesse per questo lavoro; potrà certamente essere svolto nei successivi studi in merito all'ottimizzazione dei parametri di processo. Si riportano in Fig. 5.12 i risultati, i quali, come anticipato, presentano andamenti pressochè sovrapposti.

3D: Reattore impaccato Nella parte finale di questo lavoro di tesi si è voluto simulare un letto impaccato nella sua interezza. Si sono analizzate quattro differenti geometrie di impaccamento: sfere, cilindri, trilobi e frammenti (Fig. 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16). Si è voluto analizzare il funzionamento del modello superficiale applicato a un sistema molto più complesso rispetto ai casi tridimensionali finora osservati, e andare a valutare se fosse presente un ottimo nella scelta della geometria del pellet dal punto di vista della conversione del reagente.

Sono state utilizzate delle mesh costituite da circa venti milioni di celle l'una e sono stati poi calcolati i campi di moto (Fig. 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20). Si è operato mantenendo un flusso di reagente costante all'ingresso del reattore, un regime in

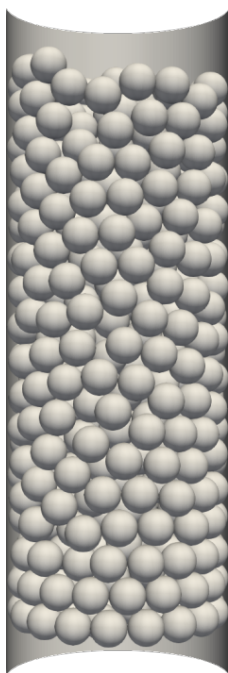


Figura 5.13:
Geometria sferica.

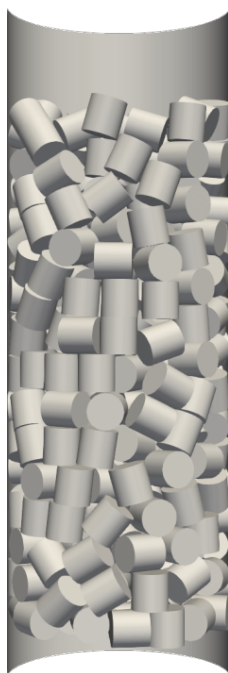


Figura 5.14:
Geometria a cilindri.



Figura 5.15:
Geometria a trilobi.

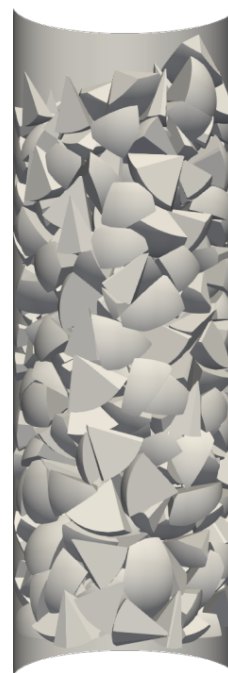


Figura 5.16:
Geometria a frammenti.

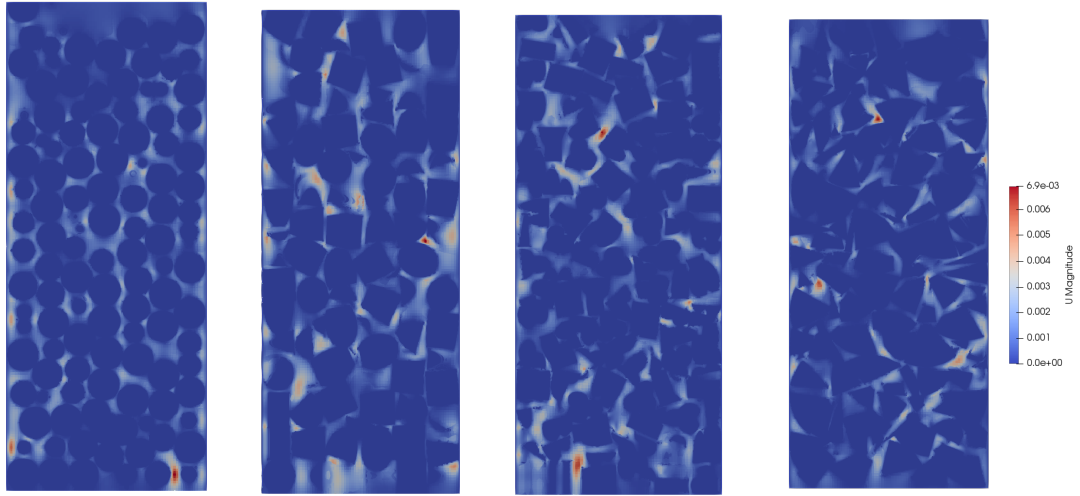


Figura 5.17: Geometria sferica. **Figura 5.18:** Geometria a cilindri. **Figura 5.19:** Geometria a trilobi. **Figura 5.20:** Geometria a frammenti.

moto laminare e un numero di Damköhler convettivo maggiore di uno. Inoltre, la permeabilità dei pellet è stata mantenuta sufficientemente piccola da rendere il flusso convettivo dentro il solido trascurabile.

A seguito, sono stati valutati i campi di concentrazione al variare della diffusività dei componenti nel solido (da $D_s = 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a $D_s = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$), cioè per un corrispondente numero di Damköhler decrescente (tab. 5.3). Il modello volumetrico

Tabella 5.3: Valori di diffusività nel solido e corrispondenti numeri di Damköhler.

Diffusività nel solido D_s	Numero di Damköhler diffusivo Da_{dif}
$1 \cdot 10^{-11}$	$6.61 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-10}$	$6.61 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-9}$	$6.61 \cdot 10^0$
$1 \cdot 10^{-8}$	$6.61 \cdot 10^1$

implementa due reazioni, quella principale di APR (1.8) e una parassita (1.12), entrambe descritte da una cinetica complessa; invece, quello superficiale utilizza le stesse cinetiche rielaborate come spiegato in 4.3 in modo tale da poter rispettare le unità dimensionali in modo appropriato. Sono riportati i grafici delle conversioni del glicerolo in funzione della diffusività nel solido per le quattro morfologie analizzate (Fig. 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24).

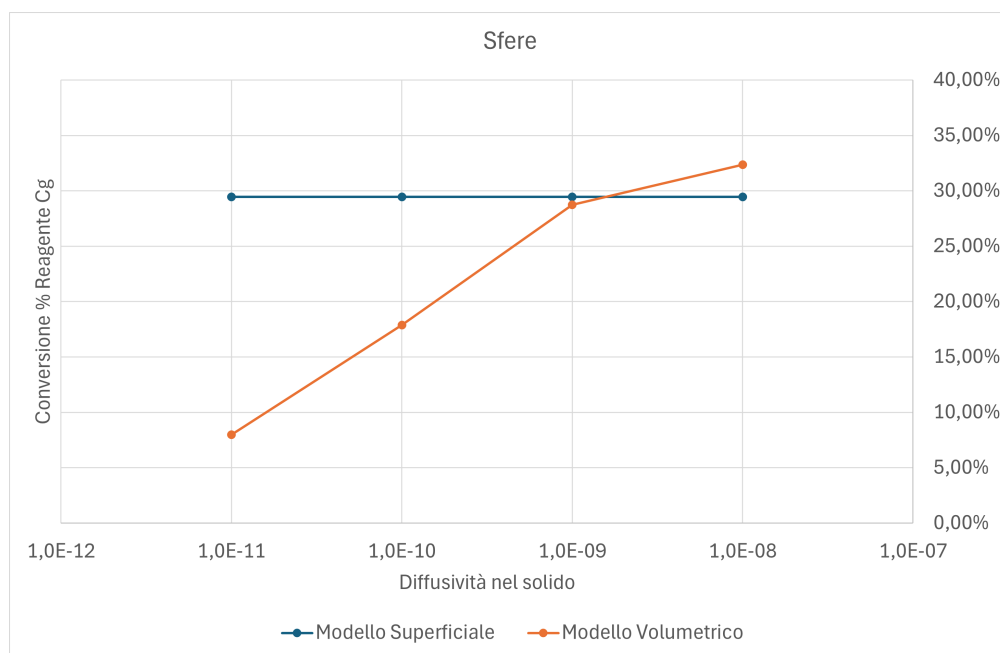


Figura 5.21: Geometria a sfere: confronto tra modello volumetrico e superficiale.

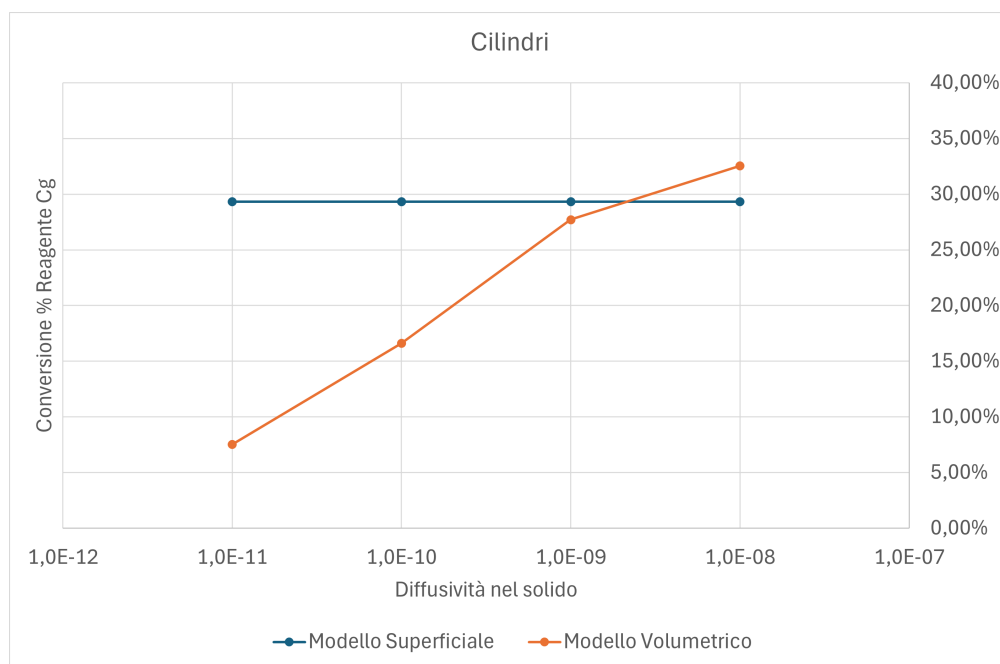


Figura 5.22: Geometria a cilindri: confronto tra modello volumetrico e superficiale.

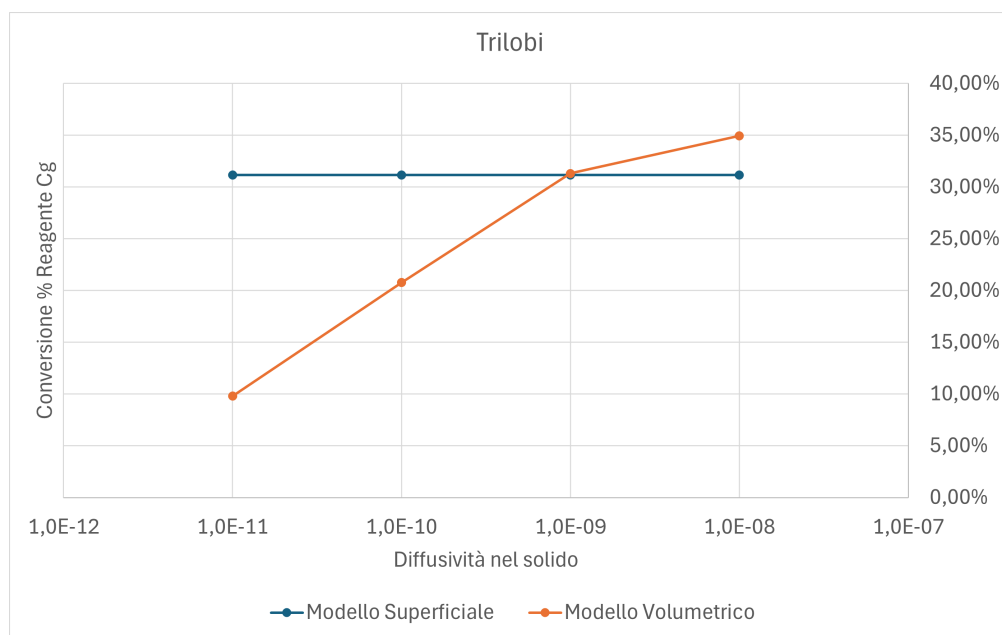


Figura 5.23: Geometria a trilobi: confronto tra modello volumetrico e superficiale.

Si può notare che gli andamenti delle conversioni relative al glicerolo per i casi del reattore a letto impaccato seguono un andamento crescente, coerente con l'aumentare della diffusività nel solido, ma superano tuttavia il valore raggiunto dal modello superficiale. La variazione rispetto al modello superficiale si attesta attorno al $5 \div 8$ % massimo.

I motivi più plausibili che spiegano questo tipo di andamento sono da ricercarsi, in primis, nella principale differenza presente tra i due modelli oggetto di studio. Infatti, il modello superficiale, per quanto possa essere teoricamente equivalente, non descrive l'interno del volume dei catalizzatori e cioè risolve le equazioni di governo considerando completamente assente la convezione interna al solido. Il modello volumetrico, al contrario, presenta una convezione interna ai catalizzatori, anche se minima. Il flusso di reagente colpisce le superfici catalitiche, poi, invece di passare loro attorno come succede nel modello superficiale, le penetra e le attraversa. È quindi presente un contributo dato dal fenomeno convettivo all'interno del solido, che nel modello superficiale non viene modellato.

Un altro motivo plausibile che possa giustificare i valori di conversione ad alte diffusività più alti del previsto, è dato dal fatto che, durante l'identificazione delle zone all'interno della geometria del dominio, viene utilizzato il comando `topoSet`. Il comando `topoSet` va a definire correttamente l'insieme dei solidi come un'unica zona, ma non permette di descrivere bene i dettagli delle loro superfici morfologiche. Viene a definirsi una zona catalitica in ogni caso spigolosa o comunque non

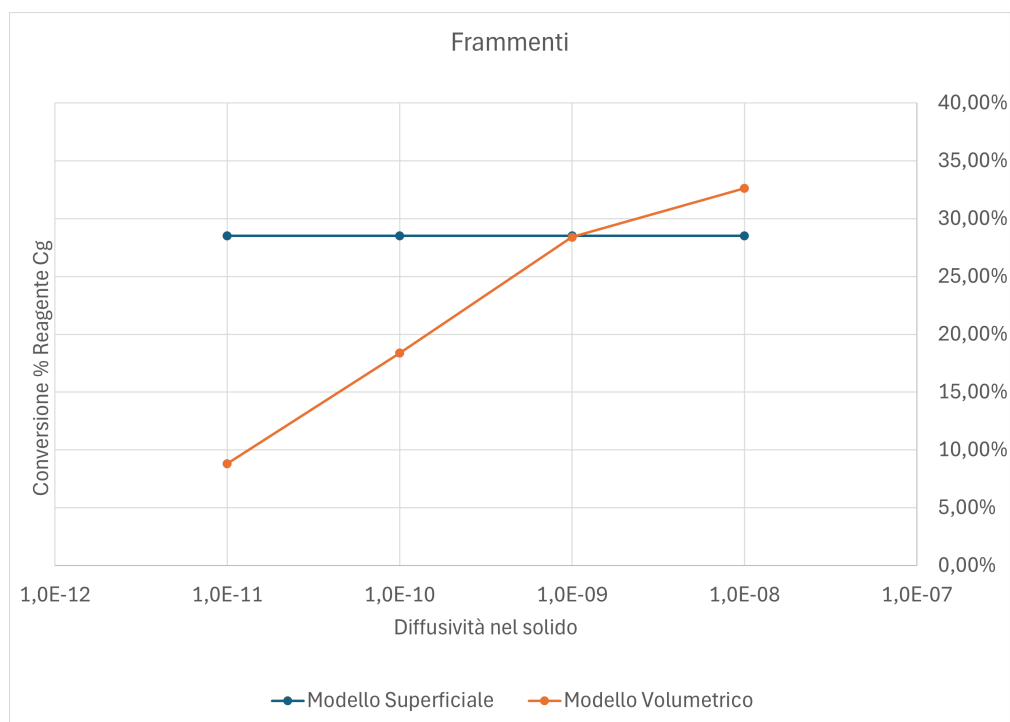


Figura 5.24: Geometria a frammenti: confronto tra modello volumetrico e superficiale.

perfettamente aderente al file `.stl` che la descrive in origine. È possibile che alcune celle vengano incluse nella zona reattiva senza che davvero ne facciano parte, o, al contrario, che celle facenti parte del catalizzatore non vengano considerate. Questo genera quindi un errore trascurabile su una singola particella solida (non se ne è vista traccia nelle simulazioni su geometrie semplici), ma uno già ben presente una volta che il solido catalitico descritto passa dall'essere costituito da cinque sfere all'essere un intero letto impaccato. Infatti, la geometria descritta nel letto impaccato forma molti spigoli complessi, e l'elevato numero di particelle catalitiche può portare all'accumularsi di piccoli errori.

L'ultima possibile fonte di errore è l'errore numerico dato dal calcolo di macchina. Questo può accumularsi durante la risoluzione dei campi e poi propagarsi, infatti, nonostante la scelta di schemi numerici appropriati, le simulazioni CFD comportano sempre un errore numerico dato dalle approssimazioni e dalle semplificazioni realizzate dai modelli stessi.

Tutto ciò può andare a spiegare come mai i punti a maggiore diffusività di tutte e quattro le geometrie analizzate non coincidano esattamente tra i due modelli, ma presentino uno scarto di alcuni punti percentuale.

Per quanto riguarda il confronto tra le geometrie, è risultato leggermente più favorevole in termini di conversione l'utilizzo di una morfologia dei pellet a forma di trilobi. Si riportano in Fig. 5.25 gli andamenti delle conversioni riferiti a tutte e quattro le geometrie. Le differenze presenti in termini di punti percentuali sono

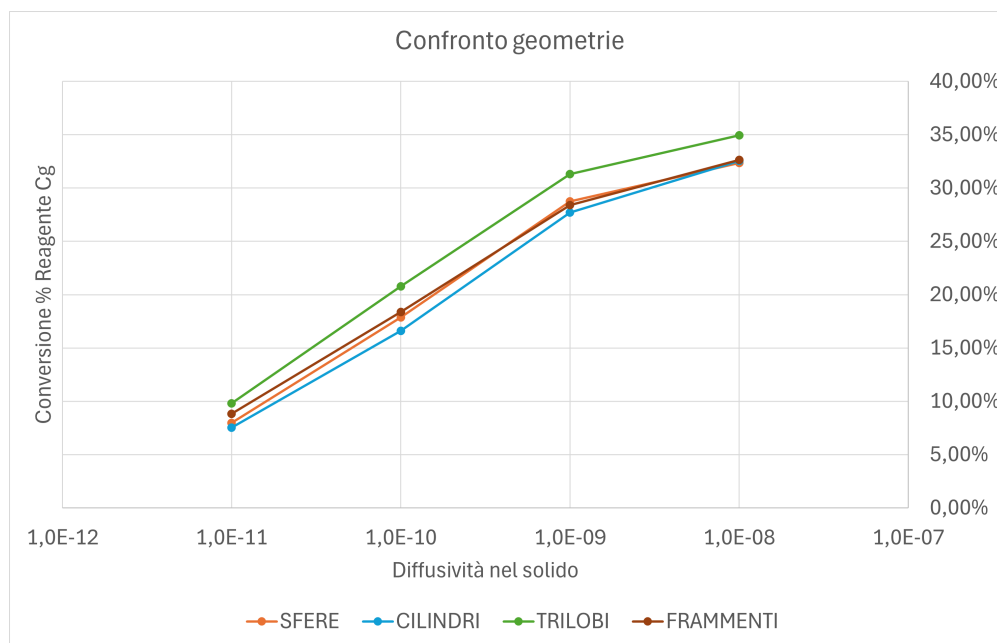


Figura 5.25: Andamento delle conversioni del reagente al variare delle geometrie.

basse, ma evidenziano comunque la possibile presenza di una morfologia dei solidi catalitici preferibile in termini di conversione del reagente e, quindi, in termini di produzione di idrogeno.

È stata poi analizzata l'efficienza del catalizzatore, nella maniera già riportata a 5.2, al variare del numero adimensionale di Damköhler. Si edince che, così come nei casi bidimensionali visti in Fig. 5.8 e 5.9, per numeri di Damköhler diffusivi bassi, corrispondenti ad alti valori di diffusività nel solido, l'utilizzo del catalizzatore è in percentuale maggiore e diminuisce all'aumentare del numero di Damköhler (i fenomeni diffusivi nei pellet rallentano).

Si noti che i punti a più bassi valori di Damköhler corrispondono a efficienze del catalizzatore superiori al 100 %. Ciò è dovuto alla definizione utilizzata di efficienza, cioè il rapporto tra la conversione nel modello volumetrico e la conversione nel modello superficiale. Dato che quei punti, per i motivi già spiegati, presentano una conversione del modello volumetrico maggiore rispetto al modello superficiale, ne consegue un'efficienza superiore al 100 %.

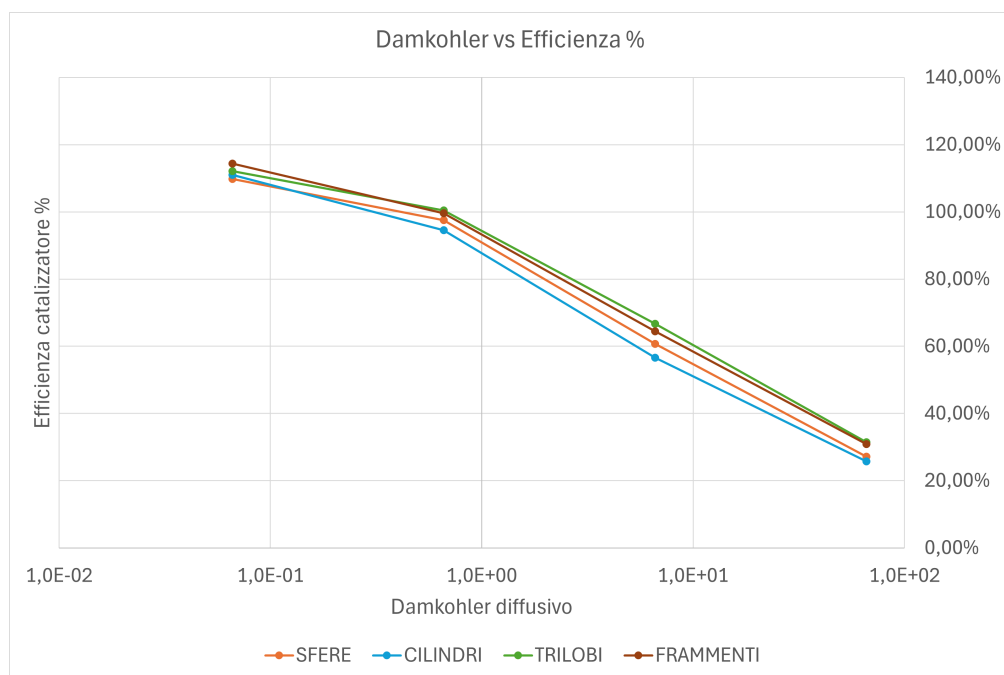


Figura 5.26: Andamenti dell'efficienza del catalizzatore al variare delle geometrie.

Un'ulteriore analisi ha riguardato la selettività di produzione dell'idrogeno. Questo viene infatti consumato dalla reazione secondaria (1.12), ma l'ottimizzazione delle condizioni operative può arrivare a trovare l'ottimo della reazione principale (1.8) a discapito della reazione secondaria. Si riporta in Fig. 5.27 l'andamento della selettività del prodotto. Data la reazione parallela parassita che consuma idrogeno, è interessante osservare come la selettività aumenti all'aumentare del numero di Damköhler, cioè quando i fenomeni diffusivi nel catalizzatore risultano lenti.

Si può considerare che per bassi numeri di Damköhler il fenomeno diffusivo è dominante, mentre quello reattivo è trascurabile. Quindi, i risultati riportati per $Da \ll 1$ corrispondono principalmente all'effetto della diffusione. Al contrario, per $Da \gg 1$ il fenomeno dominante è la reazione, mentre il fenomeno diffusivo risulta trascurabile.

I risultati relativi al lato destro della Fig. 5.27 descrivono gli effetti relativi dei tempi di reazione delle due reazioni presenti. Si edince dai valori raggiunti nel grafico dalla selettività, che per $Da \gg 1$, la reazione primaria sia più rapida, portando a una selettività maggiore.

Si è visto, quindi, che sia nelle simulazioni bidimensionali che tridimensionali il modello volumetrico risulti essere una buona approssimazione del modello superficiale quando i fenomeni diffusivi diventano dominanti ($Da \ll 1$), e come quindi

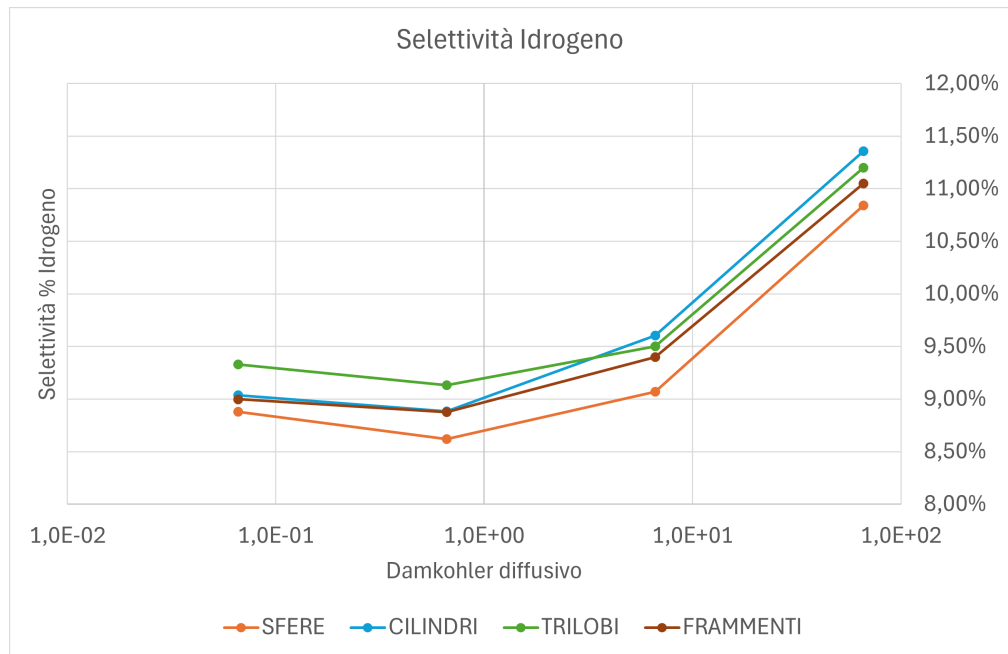


Figura 5.27: Andamento della selettività dell'idrogeno prodotto.

sia possibile descrivere in maniera semplificata il sistema per poter ottenere dei risultati validi dalle simulazioni condotte col modello superficiale.

Capitolo 6

Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi si è voluta indagare la performance di due diversi modelli reattivi per comprenderne le differenze e i limiti di applicabilità, uno in cui la reazione è accuratamente descritta in termini espliciti di volume di catalizzatore, ed uno più semplificato dove la reazione è modellata sulla superficie del solido catalitico.

A seguito delle analisi preliminari e delle successive analisi di carattere più complesso, si è potuto osservare come, in certe condizioni di numeri adimensionali, il modello superficiale risulti in un'approssimazione accettabile del modello volumetrico e, quindi, sia potenzialmente utilizzabile. Nello specifico, si è potuto osservare che per numeri di Péclet e Damköhler convettivo maggiori di uno, Damköhler diffusivo nel solido minore di uno e, soprattutto, numeri di Reynolds non più grandi dell'unità (moto laminare), il modello volumetrico sia approssimabile con il modello superficiale, semplificato ma più veloce computazionalmente. Al di fuori di questi range, il modello superficiale restituisce valori affetti da errore, in quanto non tiene conto dei meccanismi tramite i quali i composti diffondono all'interno del volume solido.

Sono comunque necessari ulteriori studi in termini di geometrie complesse, cinetiche più elaborate e maggiori intervalli di numeri adimensionali analizzati rispetto a quelli condotti durante questo lavoro, per poter garantire un effettivo funzionamento del modello. Ciò sarebbe di grande interesse dal punto di vista dello sviluppo del processo di APR e potrebbe velocizzare le simulazioni computazionali del trasporto reattivo all'interno dei reattori catalitici. Possibili strade perseguibili in future ricerche riguardano anche maggiori analisi numeriche e una descrizione quantitativa delle caratteristiche geometriche e morfologiche dei letti impaccati, le quali permetterebbero una più precisa definizione di un punto di ottimo in merito alla conversione e alla selettività dei prodotti.

Acronimi

APR

Aqueous Phase Reforming

BC

Boundary Condition

CFD

Computational Fluid Dynamics

FDM

Finite Difference Method

FEM

Finite Element Method

FVM

Finite Volume Method

LUDS

Linear Upwind Differencing Scheme

MUSCL

Monotonic Upwind Scheme for Conservation Laws

PIMPLE

PISO + SIMPLE

PISO

Pressure-Implicit with Splitting of Operators

PSA

Pressure Swing Adsorption

SIMPLE

Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations

SMR

Steam Methane Reforming

TVD

Total Variation Diminishing

UDS

Upstream Weighted

WGS

Water-Gas Shift

Lista dei Simboli

C_i	Concentrazione specie i	$\left[\frac{mol}{m^3}\right]$
Co	Numero adimensionale di Courant	$[-]$
D_i	Diffusività specie i	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
D_s	Diffusività nel solido	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
Da	Numero adimensionale di Damkohler	$[-]$
F	Flusso	$\left[\frac{mol}{s \cdot m^2}\right]$
$\mathbf{g}$	Vettore accelerazione gravitazionale	$\left[\frac{m}{s^2}\right]$
h	Entalpia specifica	$\left[\frac{J}{kg}\right]$
H	Entalpia	$\left[\frac{kJ}{mol}\right]$
J_i	Flusso diffusivo per la specie i	$\left[\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right]$
k	Costante cinetica	$[-]$
K	Permeabilità del mezzo	$[m^2]$
L	Lunghezza caratteristica	$[m]$
p	Pressione	$[Pa]$
Pe	Numero adimensionale di Péclet	$[-]$
Q^Φ	Termine sorgente	$[-]$
r	Velocità di reazione	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
R	Termine reattivo volumico	$[-]$
Re	Numero adimensionale di Reynolds	$[-]$
S	Superficie	$[m^2]$
S_{por}	Termine di resistenza del mezzo poroso	$\left[\frac{kg}{m^2 \cdot s^2}\right]$
t	Tempo	$[s]$
T	Temperatura	$[K]$

$\mathbf{u}$	Vettore velocità	$\left[\frac{m}{s}\right]$
Y	Frazione massica	$[-]$
α	Coefficiente sotto rilassamento	$[-]$
β	Coefficiente di Forchheimer	$[m^{-1}]$
Γ	Coefficiente di diffusione	$[-]$
Δx	Passo della cella	$[m]$
ε	Porosità del mezzo	$[-]$
ζ	Conversione	$[-]$
λ	Conducibilità termica	$\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$
μ	Viscosità dinamica	$[Pa \cdot s]$
ν	Viscosità cinematica	$\left[\frac{m^2}{s}\right]$
$\dot{\omega}$	Termine sorgente chimico	$\left[\frac{mol}{m^3 \cdot s}\right]$
ρ	Densità	$\left[\frac{kg}{m^3}\right]$
τ	Tortuosità del mezzo	$[-]$
τ_{conv}	Tempo caratteristico di convezione	$[s]$
τ_{diff}	Tempo caratteristico di diffusione	$[s]$
τ_{reac}	Tempo caratteristico di reazione	$[s]$
Φ	Generica grandezza scalare	$[-]$

Bibliografia

- [1] Abhijit Dutta. «A review of hydrogen production technologies and challenges for fuel cell applications». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014), pp. 406–421. DOI: [10.1016/j.rser.2014.07.136](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.136) (cit. a p. 1).
- [2] IEA. *Global Hydrogen Review 2025*. Rapp. tecn. IEA, 2025 (cit. a p. 1).
- [3] European Commission, Directorate-General for Research e Innovation. *European Green Deal – Research innovation call*. Publications Office of the European Union, 2021. DOI: [doi/10.2777/33415](https://doi.org/10.2777/33415) (cit. a p. 1).
- [4] United Nations Environment Programme. «Emissions Gap Report 2024: No more hot air ... please! With a massive gap between rhetoric and reality, countries draft new climate commitments». In: (2024). DOI: <https://doi.org/10.59117/20.500.11822/46404>. (cit. a p. 1).
- [5] Haris Ishaq, Ibrahim Dincer e Curran Crawford. «A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 47.62 (2022). SI: Progress in Hydrogen Production, Storage and Distribution (Ahmadi), pp. 26238–26264. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.149>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921045377> (cit. a p. 2).
- [6] Lukasz Szablowski, Malgorzata Wojcik e Olaf Dybinski. «Review of steam methane reforming as a method of hydrogen production». In: *Energy* 316 (2025), p. 134540. ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.134540>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544225001823> (cit. alle pp. 2, 3).
- [7] Adnan Midilli, Haydar Kucuk, Muhammed Emin Topal, Ugur Akbulut e Ibrahim Dincer. «A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 46.50 (2021), pp. 25385–25412. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921018425> (cit. a p. 4).

-
- [8] Navid Khallaghi, Shamsoddin Ghiami, Harish Jeswani, Seyed Ali Nabavi e Edward J Anthony. «Blue hydrogen production through partial oxidation: a techno-economic and life cycle assessment». In: *International Journal of Energy Research* 2024.1 (2024), p. 3249514 (cit. a p. 4).
- [9] Andrea Fasolini, Daniele Cespi, Tommaso Tabanelli, Raffaele Cucciniello e Fabrizio Cavani. «Hydrogen from renewables: a case study of glycerol reforming». In: *Catalysts* 9.9 (2019), p. 722 (cit. alle pp. 5, 6).
- [10] Giuseppe Pipitone, Giulia Zoppi, Raffaele Pirone e Samir Bensaid. «A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming». In: *International Journal of Hydrogen Energy* 47.1 (2022), pp. 151–180. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921037848> (cit. alle pp. 5, 7).
- [11] 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). 100 years of CASALE SA: a scientific perspective on catalytic processes, pp. 224–236. ISSN: 0920-5861. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.002>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586121002662> (cit. a p. 7).
- [12] Pietro Andrigo, Roberto Bagatin e Giovanni Pagani. «Fixed bed reactors». In: *Catalysis Today* 52.2-3 (1999), pp. 197–221. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00076-0 (cit. alle pp. 7, 8).
- [13] J.H. Ferziger e M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3rd. Berlin, Germany: Springer, 2002. ISBN: 9783540420743. DOI: 10.1007/978-3-642-56026-2 (cit. alle pp. 11, 12, 21, 23, 26–28, 30–32, 36, 37).
- [14] H.K. Versteeg e W. Malalasekera. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method*. 2nd. Harlow, UK: Pearson Education, 2007. ISBN: 9780131274983 (cit. alle pp. 11, 15, 17, 21, 24–29).
- [15] F. Moukalled, L. Mangani e M. Darwish. *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab*. Vol. 113. Fluid Mechanics and Its Applications. Cham, Switzerland: Springer, 2016. ISBN: 9783319168739. DOI: 10.1007/978-3-319-16874-6 (cit. alle pp. 12, 14, 17, 21–24, 26, 27, 30–32).
- [16] Frank M. White. *Fluid Mechanics*. 7th. McGraw-Hill Education, 2011. ISBN: 9780077422417 (cit. a p. 12).
- [17] George K. Batchelor. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, 2000. ISBN: 9780521663960 (cit. a p. 13).

-
- [18] R. Byron Bird, Warren E. Stewart e Edwin N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. 2nd. John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 9780470115398 (cit. alle pp. 13–15).
- [19] H. Scott Fogler. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 5th. Pearson Education, 2016. ISBN: 9780133887518 (cit. alle pp. 13, 16, 18).
- [20] John Crank. *The Mathematics of Diffusion*. 2nd. Oxford University Press, 1975. ISBN: 9780198533443 (cit. a p. 14).
- [21] 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), p. 013032 (cit. a p. 15).
- [22] Jacob Bear. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: Elsevier, 1972. ISBN: 9780486656755 (cit. a p. 16).
- [23] Faruk Civan. «CHAPTER 7 - MULTIPHASE AND MULTISPECIES TRANSPORT IN POROUS MEDIA». In: *Reservoir Formation Damage (Second Edition)*. A cura di Faruk Civan. Second Edition. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2007, pp. 177–190. ISBN: 978-0-7506-7738-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-075067738-7/50008-7>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750677387500087> (cit. a p. 16).
- [24] Donald A. Nield e Adrian Bejan. *Convection in Porous Media*. 3rd. New York: Springer, 2006. ISBN: 9780387290966. DOI: 10.1007/978-0-387-30438-6 (cit. alle pp. 16, 36).
- [25] Daniele L. Marchisio e Rodney O. Fox. *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2013. DOI: 10.1017/CB09781139015524 (cit. alle pp. 18, 19).
- [26] O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor e J.Z. Zhu. *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*. 7th. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 2013. ISBN: 9781856176330 (cit. a p. 23).
- [27] S. V. Patankar. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Washington, DC: Hemisphere Publishing, 1980. ISBN: 9780891165225 (cit. alle pp. 27, 29, 36).
- [28] Henry G Weller, Gavin Tabor, Hrvoje Jasak e Christopher Fureby. «A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques». In: *Computers in physics* 12.6 (1998), pp. 620–631. DOI: 10.1063/1.168744 (cit. alle pp. 33, 35).
- [29] OpenFOAM Foundation. *OpenFOAM User Guide*. <https://doc.openfoam.org>. 2025 (cit. alle pp. 33, 35–38).

Ringraziamenti

paragrafo

paragrafo

paragrafo

Con affetto