

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

*Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e di Processo*

TESI DI LAUREA

in

Dinamica Dei Processi E Simulazione Numerica M

**STUDIO DELLA FLUIDODINAMICA E DELLA REAZIONE
CHIMICA IN UN REATTORE AGITATO TRAMITE
MODELLAZIONE CFD**

Tesi di Laurea di:

FRANCESCO MALUTA

RELATORE:

Prof. ALESSANDRO PAGLIANTI

CORRELATORE:

Prof.ssa GIUSEPPINA MARIA ROSA MONTANTE

Anno Accademico 2013/14

Sessione I

INDICE

1) INTRODUZIONE

- 1.1 Scopo
- 1.2 Fluidodinamica numerica e reattori agitati
- 1.3 Cenni sui metodi di simulazione CFD
- 1.4 Geometria del reattore e simulazione della rotazione dell'agitatore
- 1.5 Teoria
 - 1.5.1 Sistemi monofase*
 - 1.5.2 Sistemi solido-liquido*
 - 1.5.3 Sistemi reagenti*

2) STUDI PRELIMINARI

- 2.1 Studio dell'effetto della griglia sui risultati
- 2.2 Simulazioni monofase
- 2.3 Simulazioni bifase solido-liquido

3) MODELLO DI REAZIONE

- 3.1 Impiego di un modello cinetico di letteratura, nell'ambito delle equazioni disponibili in FLUENT 6.3
- 3.2 Formulazione del modello per una reazione chimica in sistema monofase
- 3.3 Formulazione del modello per una reazione chimica in sistema bifase solido-liquido
 - 3.3.1 Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, senza gradienti di concentrazione (fase secondaria omogeneamente dispersa)*
 - 3.3.2 Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, in presenza di gradienti di concentrazione (distribuzione reale di fase solida)*

3.4 Applicazioni del modello sviluppato

3.4.1 Reazione lenta – influenza della velocità di agitazione sulla velocità di reazione

3.4.2 Reazione lenta – confronto tra due geometrie differenti: biomassa adesa e sospesa

3.4.3 Reazione veloce – confronto tra due geometrie differenti: biomassa adesa e sospesa

3.4.4 Analisi di dettaglio della produzione di idrogeno in un supporto

4) CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

APPENDICE A

1) INTRODUZIONE

1.1 Scopo

L'attività di tesi è stata rivolta a realizzare l'accoppiamento tra modelli di reazione chimica e modelli di fluidodinamica per una reazione eterogenea solido-liquido in un reattore agitato, in ambito di un codice commerciale di fluidodinamica numerica. Lo studio ha avuto come punto di partenza la definizione e la discretizzazione del dominio di calcolo tramite un apposito programma. Per una trattazione completa, si sono svolti studi preliminari volti ad identificare le incertezze dovute ai metodi numerici e i limiti dovuti alla formulazione dei modelli per la descrizione del sistema. Lo studio si è svolto considerando sistemi di complessità crescente, partendo da simulazioni monofase fino ad arrivare allo studio di diverse soluzioni per sistemi reagenti con reazioni eterogenee solido-liquido. Questi ultimi esempi applicativi sono serviti come verifica del modello sviluppato (dove con modello si è indicato l'insieme dei modelli relativi alla fluidodinamica accoppiati al modello di reazione). Questa attività ha contribuito ad affrontare un problema di simulazione completa e completamente predittiva dei reattori chimici, essendo la letteratura a riguardo limitata, a differenza di quella relativa alle simulazioni puramente fluidodinamiche.

1.2 Fluidodinamica numerica e reattori agitati

La miscelazione è un'operazione unitaria dell'ingegneria di processo utilizzata in un largo numero di applicazioni, con diverse finalità, come, ad esempio, la dispersione di gas, la sospensione di solidi particellari all'interno di un liquido, il miglioramento

dello scambio di materia e di calore, etc. L'omogeneizzazione di un sistema, obiettivo della miscelazione, si ottiene tipicamente mediante l'utilizzo di reattori agitati meccanicamente oppure mediante l'utilizzo di miscelatori statici (McCabe et al., 1993). I reattori agitati sono costituiti solitamente da un corpo cilindrico al cui interno è movimentato un fluido per mezzo di uno o più agitatori che possono assumere diverse geometrie a seconda dello scopo prefissato dalla miscelazione. Infatti, il moto del fluido all'interno del reattore agitato dipende dal tipo di girante presente, oltre che dalle caratteristiche del fluido e dalla geometria del contenitore. I reattori agitati spesso devono far fronte a diversi compiti come, ad esempio, la sospensione di particelle catalitiche, l'apporto di reagenti alla superficie di reazione ed il contemporaneo scambio termico. Proprio per questo motivo la scelta della girante più appropriata è un dettaglio fondamentale nella progettazione di questi apparati. Gli agitatori si possono dividere in agitatori a flusso prevalentemente radiale e agitatori a flusso prevalentemente assiale, a seconda che il campo di moto nella fase fluida movimentata sia prevalentemente perpendicolare o parallela all'asse dell'agitatore. Gli agitatori di tipo assiale favoriscono il ricircolo del fluido movimentato, mentre gli agitatori di tipo radiale producono maggiori forze di taglio locali, per questo motivo gli agitatori radiali sono preferiti ogniqualvolta il parametro caratterizzante il processo sia la portata movimentata, mentre gli agitatori radiali vengono utilizzati nel caso sia importante avere un alto grado di turbolenza. Per la progettazione dell'apparato, quindi, non è solo necessario dimensionare il volume del reattore e la geometria, ma è fondamentale determinare la dimensione della girante, la sua posizione rispetto al fondo del reattore e la più appropriata velocità angolare di agitazione. Il reattore agitato più utilizzato in ambito accademico è un apparato cilindrico, con fondo piatto e agitato per mezzo di una turbina Rushton. Nel reattore possono o meno essere presenti dei setti frangivortice, la loro assenza può generare, però, un vortice sul pelo libero del fluido. Il campo di moto all'interno di questi apparati può essere molto complesso e difficile da misurare, rendendo l'incremento di efficienza e la risoluzione di problemi legati al mixing una sfida non sempre facile da superare: per questo motivo c'è bisogno di metodi di analisi affidabili per studiare e progettare questo tipo di apparecchiature (Marshall & Bakker, 2004). Uno strumento sviluppato in tempi recenti per assolvere a questo compito è rappresentato dalla fluidodinamica computazionale (Computational Fluid Dynamics, CFD), strumento che sta trovando largo utilizzo

anche nell'ambito dell'industria chimica grazie alla flessibilità con la quale può essere applicato a problemi di progettazione, ottimizzazione, analisi e previsione dei guasti (Birtigh et al., 2000; Brenner, 2009). La simulazione numerica delle apparecchiature basata su metodi CFD riduce la necessità di ricorrere a prototipi per lo studio dei sistemi e permette di gestire in modo semplificato i cambi nella configurazione degli apparati e nelle condizioni operative, lo "scale-up" e l'analisi dell'effetto delle singole variabili sul processo globale. Un altro importante aspetto è quello derivante dalla possibilità di simulare sistemi pericolosi (a causa delle condizioni operative e/o delle sostanze utilizzate) senza generare un rischio concreto per gli addetti allo studio. La CFD, inoltre, permette una visione locale del sistema e delle sue parti costitutive ed è un valido strumento nell'identificare le zone che richiedono interventi per migliorare l'efficienza. Essendo spesso rilevante l' "hold up" dei reattori utilizzati nell'industria chimica, anche un piccolo aumento dell'efficienza può portare benefici apprezzabili alla riduzione dei costi di produzione: la CFD permette di effettuare analisi delle performance delle apparecchiature a monte degli interventi di ottimizzazione dell'impianto, riducendo i rischi di perdite economiche legate ad interventi non ottimali.

Esistono diversi software commerciali di CFD, usati sia in ambito accademico che industriale: sono codici di calcolo complessi, sia da un punto di vista modellistico che di risoluzione numerica e sono costruiti per far fronte ad un'ampia gamma di problemi termodinamici e fluidodinamici. Per questo motivo sono implementati al loro interno un elevato numero di modelli, che sono progettati per indirizzare l'utente a trovare in ogni caso una soluzione, che non sempre si rivela essere la soluzione del problema analizzato. Questo succede tanto più di frequente quanto meno esperto è l'analista CFD. Inoltre, nei codici CFD commerciali sono utilizzati algoritmi e tecniche di risoluzione finalizzate alla robustezza e alla convergenza della risoluzione numerica (Barozzi et al., 2008), pertanto, l'apparente facilità con la quale si riesce a trovare una risposta al problema studiato può portare ad eccessiva fiducia e scarsa consapevolezza dei limiti della soluzione identificata tramite il codice di calcolo. È bene sottolineare, tuttavia, che la modellazione e la risoluzione numerica richiedono la scelta e la valutazione di numerosi parametri (es. equazioni del modello, discretizzazione spaziale, passi temporali di integrazione, costanti numeriche e costanti dei modelli,...) necessari per l'impostazione della simulazione e, a seconda del settaggio, si possono ottenere svariate risoluzioni del

problema in esame. Per questo motivo, l'utilizzatore di codici commerciali di CFD deve aver sempre chiaro l'obiettivo dell'analisi e procedere con cautela.

1.3 Cenni sui metodi di simulazione CFD

Il moto dei fluidi è governato da tre principi fondamentali: conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia. Questi principi fondamentali possono essere espressi da equazioni matematiche che nella loro forma più generale possono essere equazioni integrali o equazioni differenziali alle derivate parziali. A causa della complessità matematica di queste equazioni, che formano un sistema di equazioni non lineari, non si possono trovare soluzioni analitiche, se non per geometrie estremamente semplici; inoltre quando si considera un regime di moto turbolento, il problema risulta ancora più complesso e si rende spesso necessario introdurre un modello di turbolenza per giungere alla chiusura matematica del problema. La CFD si basa sulla risoluzione delle equazioni di conservazione espresse da un sistema di equazioni algebriche la cui risoluzione porta a determinare i valori delle variabili di interesse (es. pressione, velocità, temperatura,...) in una serie di punti, precedentemente definita, nel dominio dello spazio e/o del tempo. In definitiva, la CFD è la scienza che sostituisce le equazioni integrali o alle derivate parziali, nelle equazioni di conservazione, con le relative forme algebriche discretizzate che sono risolte per ottenere una serie di valori per tutte le variabili nel dominio di calcolo (Anderson, 1995). A questo punto la risoluzione delle equazioni così definite si effettua per mezzo di calcolatori.

Il primo passo nella risoluzione delle suddette equazioni algebriche consiste nel dividere lo spazio fisico, dove si vuole calcolare il moto del fluido, ovvero il dominio di calcolo, in un elevato numero di elementi geometrici, chiamati celle della griglia di calcolo. Il dominio viene discretizzato normalmente in un insieme di elementi triangolari o quadrilateri, nel caso di griglia bidimensionale, e in un insieme di elementi tetraedrici, esaedrici, prismatici e/o piramidali, nel caso di griglie tridimensionali. Una condizione necessaria, per una griglia di calcolo, è che non ci siano "buchi" tra le diverse celle o "sovrapposizioni" tra le celle. Una caratteristica che determina la bontà di una griglia è la mancanza di cambiamenti repentini del volume o della forma di celle adiacenti (Blazek, 2001). La griglia

viene utilizzata per definire i volumi di controllo e approssimare le derivate spaziali delle grandezze del moto.

Una volta generata la griglia, il passo successivo è quello di discretizzare le equazioni di conservazione e i modelli di chiusura in un sistema di equazioni algebriche, la cui soluzione può essere ottenuta per mezzo di opportune iterazioni numeriche. L'accuratezza numerica di una soluzione dipende fortemente dalla discretizzazione, in particolare, più sono piccole le celle più la soluzione si avvicinerà alla soluzione esatta (di contro, più tempo di calcolo è richiesto). Per problemi tempo dipendenti, l'accuratezza della soluzione dipende anche dal passo temporale. La discretizzazione delle equazioni può essere ottenuta per mezzo di diverse metodologie, viene qui brevemente accennato al metodo dei volumi finiti (Versteeg & Malalasekera, 1995). Questo metodo discretizza le equazioni di conservazione in ogni volume di controllo (celle della griglia) e approssima gli integrali sulla superficie delle celle con la somma dei flussi che attraversano le singole facce del volume di controllo. L'approssimazione deriva quindi dall'aver considerato superfici finite e non infinitesimali.

Il sistema di equazioni algebriche lineari risultante dai processi di discretizzazione consiste di N equazioni in N incognite per ogni variabile del problema, essendo N il numero totale di volumi di controllo del dominio computazionale. Ci sono due tipologie di tecniche di risoluzione per questi sistemi di equazioni: un metodo diretto e un metodo iterativo. La risoluzione ad opera di un metodo diretto comporta un numero di operazioni (e di conseguenza un tempo di lavoro richiesto alla CPU) proporzionale a N^3 . Essendo tipicamente N un numero elevato (in questo elaborato: da circa 500'000 a circa 4'000'000), un approccio diretto non risulta applicabile alla risoluzione. I metodi iterativi sono basati sull'applicazione ripetuta di algoritmi che portano la soluzione a convergenza dopo un certo numero di iterazioni e sono più veloci dei metodi diretti nella maggior parte dei casi di interesse. La differenza principale risiede nel fatto che un metodo iterativo non fornirà mai una soluzione esatta mentre, almeno in linea di principio, un metodo diretto potrebbe fornirla: nella pratica, gli errori di troncamento introdotti nei calcoli del metodo diretto impediscono in ogni caso la determinazione di una soluzione esatta.

1.4 Geometria del reattore e simulazione della rotazione dell'agitatore

L'apparato modellato è un reattore a tino cilindrico agitato meccanicamente, schematizzato nelle figure Fig. 1.1 e Fig. 1.2. Il reattore è dotato di 4 setti frangivortice (baffles) disposti simmetricamente a ridosso della parete esterna ed è agitato per mezzo di una girante Rushton a 6 pale (Fig.1.3) posta ad una distanza di 77.33 mm dal fondo dell'apparecchiatura (Clearance). Sul fondo del reattore è posizionato un tubo dal quale è possibile alimentare un gas.

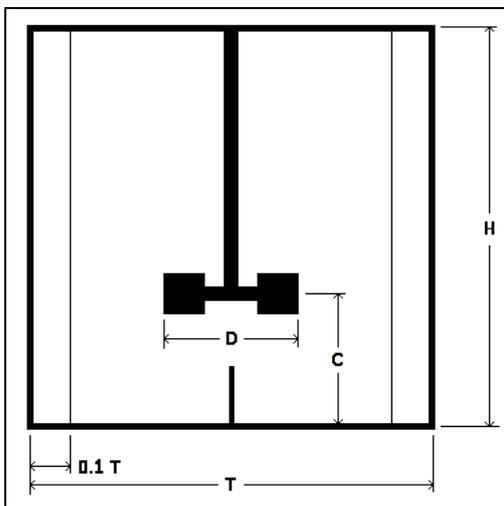


Fig. 1.1

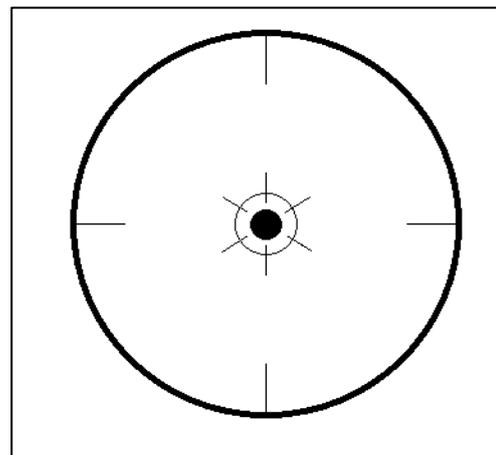


Fig. 1.2

Sezione e pianta del reattore modellato.

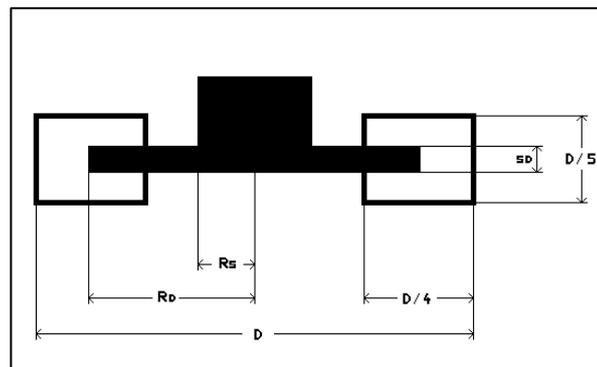


Fig. 1.3 - Girante Rushton

Le principali caratteristiche geometriche del reattore sono riassunte in Tabella 1.1.

T=	232 mm	Diametro del reattore
H=	T	Altezza del reattore
D=	T/3	Ingombro della girante
C=	T/3	Clearance
W=	T/10	Lunghezza dei Baffles
hp=	D/5	Altezza della pala
lp=	D/4	Lunghezza della pala
Rd=	3/8 D	Raggio del disco
sd=	3.4 mm	Spessore del disco
Rs=	9 mm	Raggio dell'albero

Tab. 1.1 - *Principali dimensioni del reattore agitato e della girante*

Essendo il fluido contenuto nel reattore in contatto con elementi mobili (albero e girante) e con parti fisse (pareti esterne, fondo, coperchio, setti frangi vortice e tubo di alimentazione) è necessario, prima di poter procedere alla costruzione della geometria, tenere conto dei possibili metodi di soluzione CFD del problema in un dominio di calcolo così complesso.

Nel corso degli anni sono stati sviluppati specifici metodi che richiedono la suddivisione del dominio di calcolo in due diverse zone: una che include la zona della girante e l'altra il resto del reattore (Brucato et al., 1998; FLUENT 6.3 User's Guide, 2006)

Con queste metodologie di simulazione le equazioni che descrivono il sistema sono risolte rispetto a terne di vettori (che individuano il sistema di riferimento) differenti: una terna solidale col moto delle pale ed una fissa rispetto ai setti. Il dominio di calcolo è diviso quindi in due zone distinte: la zona più interna comprenderà la girante e il sistema di riferimento è rotante mentre la zona più esterna racchiude quella interna, comprende tutte le parti fisse del reattore e il sistema di riferimento è inerziale. Le due zone distinte devono essere separate da due superfici identiche tra loro e devono essere discretizzate col medesimo schema. Ai fini della corretta impostazione nell'ambito del codice di calcolo, è molto importante che, su tali superfici di interfaccia (Fig. 1.4), ci sia corrispondenza biunivoca tra gli elementi della discretizzazione.

Il software FLUENT 6.3, impiegato in questo lavoro, permette di modellare un fluido a contatto con parti in movimento e parti fisse mediante la metodologia “Moving Reference Frame” oppure mediante la metodologia “Moving Mesh”.

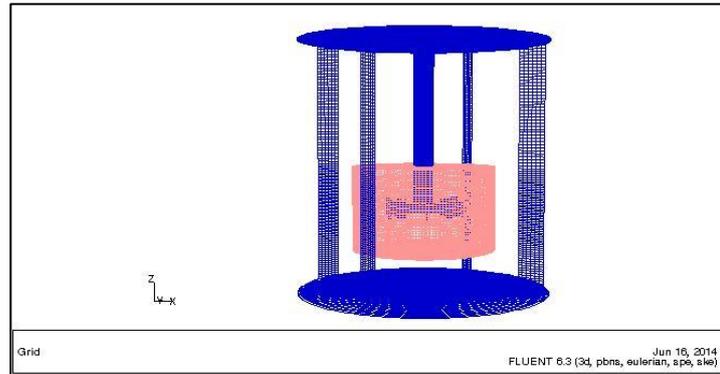


Fig.1.4 - Dominio di calcolo con l'interfaccia, in rosso, tra la zona in contatto con parti mobili (zona interna) e la zona in contatto con parti fisse (zona esterna).

Multiple reference frame (MRF)

In questo tipo di metodologia non vengono risolte le equazioni tempo dipendenti, ma quelle relative al caso stazionario. Gli effetti delle interazioni setto-girante vengono approssimati, generando, in questo modo, risultati mediati nel tempo, per questo motivo i risultati possono perdere di accuratezza nel caso di interazioni particolarmente accentuate. Uno dei vantaggi principali di questo tipo di modellazione è dovuto al fatto che sia un approccio computazionalmente meno oneroso rispetto a metodologie tempo dipendenti.

Moving Mesh (MM)

Il metodo che consente di ottenere la soluzione più accurata è denominato “moving mesh” perchè consente di valutare l'esatta entità delle interazioni girante-setti calcolando il campo di moto tempo dipendente. La soluzione delle equazioni tempo-dipendenti fa sì che il metodo possa valutare il transitorio fino ad ottenere una soluzione pseudo-stazionaria, a differenza di quello che avviene nella metodologia MRF, ottenendo la massima accuratezza ma contemporaneamente un notevole aumento del tempo di calcolo per il raggiungimento della soluzione.

1.5 Teoria

In questo paragrafo si presentano le equazioni che vengono risolte dal risolutore numerico del software FLUENT.

1.5.1 Sistemi Monofase

Come visto nel paragrafo 1.4, il dominio di calcolo è stato diviso in due regioni, in queste due regioni vengono risolte l'equazione di continuità e l'equazione di conservazione della quantità di moto secondo due sistemi di riferimento differenti. Si ricorda che l'equazione della conservazione della quantità di moto è un'equazione vettoriale, equivalente quindi a tre equazioni scalari nelle tre componenti di velocità (v_x, v_y, v_z).

Per quanto riguarda la zona fissa, le equazioni 1.1, 1.2 e 1.3 vengono risolte rispetto ad un sistema di riferimento fisso o inerziale:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad 1.1$$

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad 1.2$$

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad 1.3$$

Dove si è indicato con:

ρ la densità del fluido;

\vec{v} la velocità assoluta del fluido (rispetto al sistema di riferimento inerziale);

p la pressione del fluido;

$\bar{\tau}$ il tensore degli sforzi viscosi;

\vec{F} la risultante delle forze esterne;

μ la viscosità dinamica.

Si porta l'attenzione al termine S_m , che rappresenta tutti i termini di generazione di materia, e al termine $\rho \vec{g}$ che esprime la forza di gravità.

A differenza della zona fissa, per la quale le equazioni che descrivono il moto vengono risolte rispetto ad un sistema di riferimento inerziale, per la zona in rotazione le equazioni 1.4 - 1.7 vengono risolte secondo un sistema di riferimento rotante, solidale con le parti mobili del reattore:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}_r) = 0 \quad 1.4$$

$$\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{u}_r \quad 1.5$$

$$\vec{u}_r = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad 1.6$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho \vec{v}_r)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}_r \vec{v}_r) + \rho(2\vec{\omega} \times \vec{v}_r + \vec{\omega} \times \vec{\omega} \times \vec{r}) = \\ = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}}_r + \vec{F} \end{aligned} \quad 1.7$$

Dove si è indicato con:

\vec{v}_r la velocità relativa del fluido (rispetto alla terna in movimento);

\vec{u}_r la velocità del sistema di riferimento rotante;

$\vec{\omega}$ la velocità angolare di rotazione del sistema di riferimento rotante rispetto ad un sistema di riferimento inerziale;

\vec{r} il raggio vettore che unisce l'origine del sistema di riferimento inerziale con l'origine del sistema di riferimento rotante;

$\bar{\bar{\tau}}_r$ il tensore degli sforzi viscosi, calcolato con le velocità relative;

Il termine $\rho(2\vec{\omega} \times \vec{v}_r)$ esprime la forza di Coriolis, mentre il termine $\rho(\vec{\omega} \times \vec{\omega} \times \vec{r})$ quantifica l'accelerazione centripeta.

Le equazioni appena presentate sono risolubili direttamente su domini di calcolo complessi, come quelli di interesse nell'ambito ingegneristico, solo per condizioni di moto laminare. Nel caso di regime di moto turbolento un possibile approccio può essere quello di utilizzare le equazioni di Navier-Stokes mediate secondo Reynolds (Reynolds-averaged Navier-Stokes, RANS). Utilizzando la decomposizione secondo Reynolds, la velocità istantanea risulta espressa dalla somma di un contributo medio e un contributo di fluttuazione (Equazione 1.8).

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad 1.8$$

Dove si è indicato con \bar{u}_i la componente di velocità media lungo i e con u'_i la componente di fluttuazione di velocità lungo i ($i=x,y,z$). Si sostituisce quindi l'espressione della componente di velocità nelle equazioni di conservazione di quantità di moto e di continuità e si effettua una media su un periodo temporale breve rispetto alla variazione delle variabili di interesse, ma grande rispetto alla fluttuazione delle variabili dovuta alla turbolenza. Le equazioni si possono dunque scrivere, per ogni componente i , nella forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad 1.9$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho \overline{u'_i u'_j}) \end{aligned} \quad 1.10$$

Con ovvio significato dei simboli.

Con questo approccio compaiono delle incognite aggiuntive che tengono conto dell'effetto della turbolenza e per ottenere una chiusura matematica del problema c'è bisogno di modellare il tensore degli sforzi di Reynolds, $-\rho \overline{u'_i u'_j}$.

Per affrontare la modellazione del reattore agitato, per il quale nel presente lavoro sono state considerate condizioni di regime turbolento, è stato utilizzato il modello di turbolenza $k-\varepsilon$ (Launder & Spalding, 1974) sulla base dei risultati già consolidati sulla simulazione di questi sistemi (Coroneo et al., 2011). Il modello $k-\varepsilon$ si basa sull'ipotesi di Boussinesq, secondo la quale il tensore degli sforzi di Reynolds si modella in analogia al tensore degli sforzi viscosi:

$$-\rho \overline{u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad 1.11$$

Dove si definisce μ_t viscosità turbolenta.

L'ipotesi di Boussinesq da sola non permette la chiusura matematica del modello perché introduce una nuova incognita μ_t . Per chiudere il problema nel modello $k-\varepsilon$ standard, la viscosità turbolenta è correlata a due grandezze del sistema: l'energia

cinetica turbolenta per unità di massa (*turbulent kinetic Energy, k*) e la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta per unità di massa (*turbulent dissipation rate, ε*):

$$\mu_t = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon \quad 1.12$$

Dove figura il parametro C_μ .

L'energia cinetica turbolenta e la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta sono ricavate da due equazioni di trasporto che includono dei termini modellati:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + \\ + G_b - \rho \varepsilon + S_k \end{aligned} \quad 1.13$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - \\ - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_\varepsilon \end{aligned} \quad 1.14$$

Con:

G_k = generazione di energia cinetica turbolenta ad opera dei gradienti medi di velocità;

G_b = generazione di energia cinetica turbolenta ad opera delle forze di galleggiamento;

$C_{i\varepsilon}$ = parametri costanti del modello, determinati sperimentalmente;

$\sigma_\varepsilon, \sigma_k$ = numeri di Prandtl turbolenti per ε e per k , rispettivamente (viscosità cinematica turbolenta/diffusività turbolenta)

S_k, S_ε = termini sorgente inseriti dall'utente.

Grazie a questo sistema di equazioni è possibile descrivere il moto di un fluido monofase in regime turbolento.

I valori numerici dei parametri del modello k-ε standard sono elencati in Tabella 1.2

La soluzione del campo di velocità è influenzata dalla presenza delle pareti, per questo è necessario trovare correlazioni che permettano di modellare il moto anche

in prossimità di questi vincoli fisici. Nel software FLUENT, sono implementati diversi di questi modelli, in questo lavoro di tesi si è utilizzato esclusivamente il metodo “Standard Wall Functions”. Una trattazione esauriente esula dallo scopo di questo elaborato, pertanto si riporta a titolo esemplificativo uno schema, Figura 1.5, tratto dalla User’s Guide di FLUENT (FLUENT 6.3 User’s Guide, 2006) che evidenzia come le regioni in prossimità delle pareti, dove acquistano importanza gli sforzi viscosi, possano essere modellate con un approccio semplificato, in modo da non influire troppo sul costo computazionale della simulazione.

C_{μ}	0.09
$C_{1\varepsilon}$	1.44
$C_{2\varepsilon}$	1.92
σ_k	1
σ_ε	1.3

Tab. 1.2 – tabella riportante il valore dei parametri del modello $k-\varepsilon$ standard

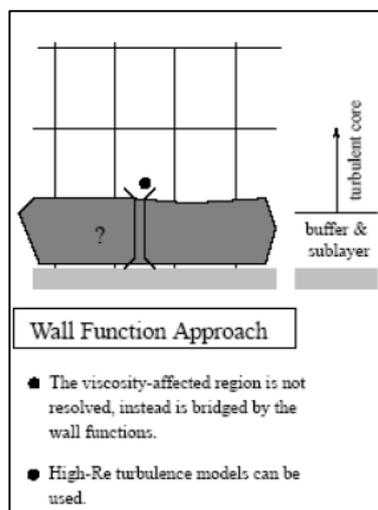


Fig. 1.5 - Schema semplificato del metodo di modellazione nella regione prossima alle pareti tratto da FLUENT 6.3 User’s Guide (2006)

1.5.2 Sistemi solido-liquido

La simulazione dei sistemi bifase è generalmente trattata con due diverse tecniche di modellazione: in entrambe queste tecniche è utilizzata una descrizione euleriana per la fase continua mentre, per la fase dispersa, si adotta una visione discreta o continua della stessa, a seconda del modello scelto. Il primo caso presentato è quello della modellazione Euleriana-Lagrangiana dove vengono risolte le equazioni del moto per ogni particella, vengono tenute in considerazione le forze agenti su tutte le particelle e gli urti tra le stesse, il secondo caso è quello della modellazione Euleriana-Euleriana, in cui le fasi vengono considerate come mezzi continui compenetranti descritti dalle equazioni di conservazione di massa e momento. In questo lavoro di tesi si è utilizzato il modello Euleriano-Euleriano, le due fasi, quindi, sono state considerate come fluidi separati occupanti porzioni di spazio distinte, le equazioni RANS sono risolte separatamente. La formulazione per le equazioni di conservazione di massa e quantità di moto sono simili alla formulazione delle stesse equazioni per la singola fase. L'equazione di continuità per una generica fase k è di seguito riportata:

$$\frac{d\rho_k\alpha_k}{dt} = -\nabla \cdot (\rho_k\alpha_k\vec{u}_k) \quad 1.15$$

dove α_k è la frazione volumetrica della fase k.

Si riporta l'espressione dell'equazione di conservazione della quantità di moto per la fase continua:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_c\alpha_c\vec{u}_c}{dt} + \nabla \cdot (\rho_c\alpha_c\vec{u}_c\vec{u}_c) = & -\alpha_c\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_c + \\ & +\alpha_c\rho_c\vec{g} + \sum_{d_i} F^{d_i c} \end{aligned} \quad 1.16$$

e per la generica fase i:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{d_i}\alpha_{d_i}\vec{u}_{d_i}}{dt} + \nabla \cdot (\rho_{d_i}\alpha_{d_i}\vec{u}_{d_i}\vec{u}_{d_i}) = & -\alpha_{d_i}\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau}_{d_i} + \\ & + \alpha_{d_i}\rho_{d_i}\vec{g} + F^{cd_i} + \sum_{d_k} F^{d_k d_i} \end{aligned} \quad 1.17$$

dove il pedice c fa riferimento alla fase continua e i pedici d_i e d_k fanno riferimento alla generica fase dispersa.

Per tutto il sistema vale:

$$\sum_k \alpha_k = 1 \quad 1.18$$

Si può notare come nell'equazione di bilancio della quantità di moto compaiano nuovi termini, rispetto alla formulazione per la singola fase. Questi termini sono le componenti di trasferimento di quantità di moto interfase e si possono modellare conoscendo i meccanismi di scambio di quantità di moto che intercorrono tra le fasi (es. resistenza fluidodinamica, portanza, etc...), ipotizzando un unico campo di pressione per entrambe le fasi.

Il modello di turbolenza che si è adottato nel caso di modellazione bifase è il modello k-ε omogeneo, nel quale si ipotizza che entrambe le fasi condividano lo stesso valore sia per k che per ε. Le equazioni di trasporto per k e per ε diventano quindi, nel caso generale di N fasi:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m k) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m k) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_k} \nabla k \right) + G_{k,m} - \rho_m \varepsilon \quad 1.19$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho_m \vec{v}_m \varepsilon) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_{t,m}}{\sigma_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right) + \\ + \frac{\varepsilon}{k} (C_{1\varepsilon} G_{k,m} - C_{2\varepsilon} \rho_m \varepsilon) \end{aligned} \quad 1.20$$

Con:

$$\rho_m = \sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \quad 1.21$$

$$\vec{v}_m = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^N \alpha_i \rho_i} \quad 1.22$$

Con la seguente formulazione per la viscosità turbolenta:

$$\mu_{t,m} = \rho_m C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad 1.23$$

E con l'equazione per il calcolo della produzione di energia cinetica turbolenta nella seguente forma:

$$G_{k,m} = \mu_{t,m} (\nabla \vec{v}_m + (\nabla \vec{v}_m)^T) : \nabla \vec{v}_m \quad 1.24$$

Le costanti in queste equazioni sono le stesse descritte per la formulazione monofase del modello.

1.5.3 Sistemi reagenti

Nel caso si voglia modellare la dispersione ad opera di meccanismi di convezione e diffusione di N specie chimiche, eventualmente reagenti, prodotte nel recipiente agitato, occorre calcolare il valore della frazione in massa di ogni specie, attraverso la risoluzione di N-1 equazioni di trasporto. La generica equazione per il composto i-esimo assume la seguente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad 1.25$$

dove:

Y_i è la frazione in massa del componente i;

R_i è la velocità di produzione o scomparsa della specie i, ad opera delle reazioni chimiche;

S_i è un termine sorgente o di scomparsa definito dall'utente.

Il termine \vec{J}_i è il flusso diffusivo che si genera dai gradienti di concentrazione, l'equazione che descrive tale flusso assume forme diverse a seconda che il regime di moto del sistema sia laminare o turbolento. Nel caso di moto turbolento, di interesse in questo lavoro di tesi, l'equazione costitutiva per il flusso diffusivo è:

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i \quad 1.26$$

Con $D_{i,m}$ che indica il coefficiente di diffusione molecolare per la specie i nella miscela, μ_t rappresenta la viscosità turbolenta e Sc_t è il numero di Schmidt turbolento, pari a $\mu_t / \rho D_t$ con D_t che indica la diffusività turbolenta. Il valore standard del numero di Schmidt turbolento è 0.7 e l'effetto della diffusione turbolenta è generalmente molto più importante rispetto a quello della diffusione laminare.

Per implementare una reazione chimica, il primo passo è quello di scegliere un modello opportuno per la descrizione della velocità di reazione. Nel software, sono disponibili 4 modelli denominati: Laminar Finite-Rate, Finite-Rate/Eddy-Dissipation, Eddy-Dissipation e EDC (Eddy-Dissipation-Concept). Col primo modello (Laminar Finite-Rate), sono ignorati gli effetti di fluttuazione dovuti alla turbolenza e le velocità di reazione sono calcolate per mezzo dell'espressione di Arrhenius; col terzo modello (Eddy-Dissipation), si assume che il tempo caratteristico delle velocità di reazione sia molto minore rispetto al tempo caratteristico delle oscillazioni dovute alla turbolenza: l'ipotesi di fondo è quindi che appena due reagenti si incontrano, questi reagiscono immediatamente e la reazione dipende soltanto dalla probabilità che i reagenti si incontrino. Il secondo modello (Finite-Rate/Eddy-Dissipation) confronta i tempi caratteristici e della velocità di reazione assunta con una cinetica di Arrhenius e delle fluttuazioni dovute al moto turbolento e ipotizza un meccanismo di reazione sulla base del processo controllante. L'ultimo modello (EDC) include la cinetica chimica di Arrhenius in un campo di moto turbolento ed opera una risoluzione diretta: questo modello è computazionalmente molto oneroso.

Nel caso il processo controllante risulti essere la reazione chimica, la velocità molare di generazione/scomparsa della specie i nella reazione irreversibile r è calcolata tramite la seguente equazione:

$$\hat{R}_{i,r} = (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{(\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r})} \right) \quad 1.27$$

Dove:

$v'_{i,r}$ è il coefficiente stechiometrico del reagente i nella reazione r ;

$v''_{i,r}$ è il coefficiente stechiometrico del prodotto i nella reazione r ;

$k_{f,r}$ è la costante cinetica della reazione r ;

$C_{j,r}$ è la concentrazione molare della specie j nella reazione r [kmol/m³];

$\eta'_{j,r}$ è il "rate-exponent" del composto j come reagente nella reazione r ;

$\eta''_{j,r}$ è il "rate-exponent" del composto j come prodotto nella reazione r .

La costante cinetica $k_{f,r}$ della reazione r è espressa come:

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \quad 1.28$$

Con

A_r = fattore pre-esponenziale;

E_r = energia di attivazione per la reazione r [J/kmol];

R = costante universale dei gas [J/kmol-K].

Il termine R_i è quindi calcolato come:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_r} \hat{R}_{i,r} . \quad 1.29$$

Dove $M_{w,i}$ è la massa molecolare della specie i.

2) STUDI PRELIMINARI

Si presentano in questo capitolo gli studi preliminari che sono stati svolti sul sistema, prima di poter affrontare la modellazione di un reattore solido-liquido con reazione. La suddetta modellazione prevede infatti un avvicinamento graduale che passa dal valutare, in prima istanza, le incertezze numeriche e successivamente le incertezze relative ai modelli necessari alla modellazione finale della reazione bifase. Questi studi vengono svolti su sistemi di complessità crescente.

2.1 Studio dell'effetto della griglia sui risultati

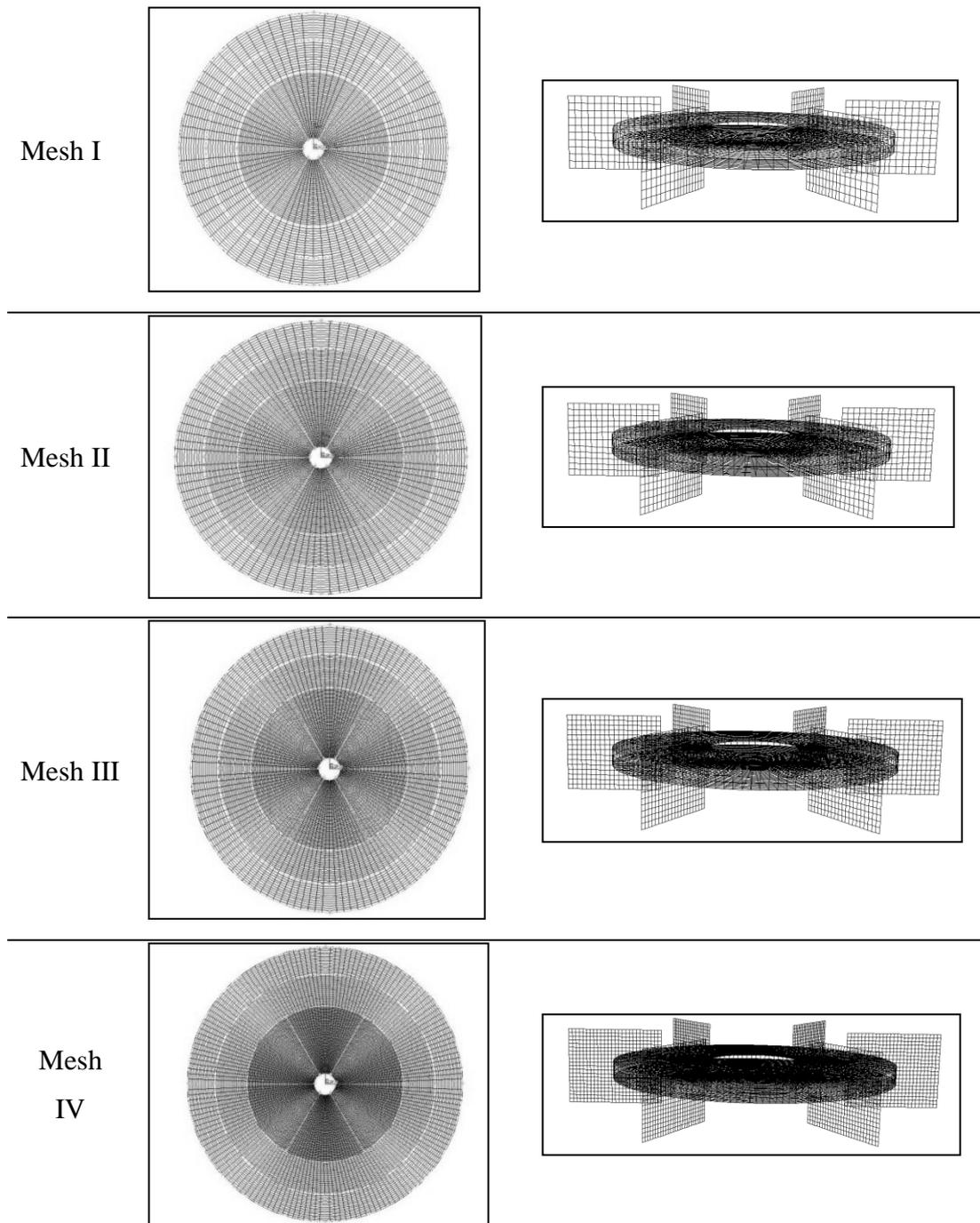
In questa sezione viene presentato il lavoro svolto per determinare la dipendenza dei risultati numerici dalla griglia di calcolo utilizzata.

Definito il dominio di calcolo (paragrafo 1.4), si è proceduto a costruire diverse griglie (mesh) con un numero crescente di celle, come riportato nella Tabella 2.1.

Mesh I	536'052 celle
Mesh II	1'153'458 celle
Mesh III	1'927'830 celle
Mesh IV	3'901'284 celle

Tab. 2.1 – *Denominazione della griglia di calcolo e rispettivo numero di celle di calcolo*

Si riporta in Tabella 2.2 la superficie superiore del reattore (top) e la girante con i rispettivi schemi di mesh.



Tab. 2.2 - *Denominazione della griglia usata, le celle della griglia nella parte superiore del reattore e sulle pale della girante*

Le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di acqua liquida con le proprietà fisiche elencate in Tabella 2.3, inizialmente ferma, risolvendo le equazioni del moto turbolento allo stato stazionario (Paragrafo 1.5.1). La velocità di agitazione, N , è stata impostata a 850 rpm.

Un metodo per valutare la convergenza della soluzione in un problema numerico prevede che si osservi l'andamento dei residui. La risoluzione delle equazioni

algebriche che descrivono il problema è di tipo iterativo (paragrafo 1.3), perciò è possibile calcolare, per ogni iterazione, n , e per ogni cella, le seguenti quantità:

$$r_n = \|\varphi_n - \varphi_{n-1}\| \quad 2.1$$

Dove si è indicato con r_n il residuo della quantità φ (pressione, velocità, concentrazione,...) all'iterazione n . Per avere indicazioni più appropriate sulla convergenza di una soluzione, si può dividere il residuo per una quantità che normalizzi questo valore (la quantità φ al passo precedente, il più grande residuo in un insieme di m iterazioni,...). Con questa operazione si ottengono i residui scalati all'iterazione n .

Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalati non cambiavano più di valore, come mostrato a titolo di esempio in Figura 2.1.

Acqua	
Densità	998 kg/m ³
Viscosità	0.001 Pa·s

Tab.2.3 – Proprietà dell'acqua

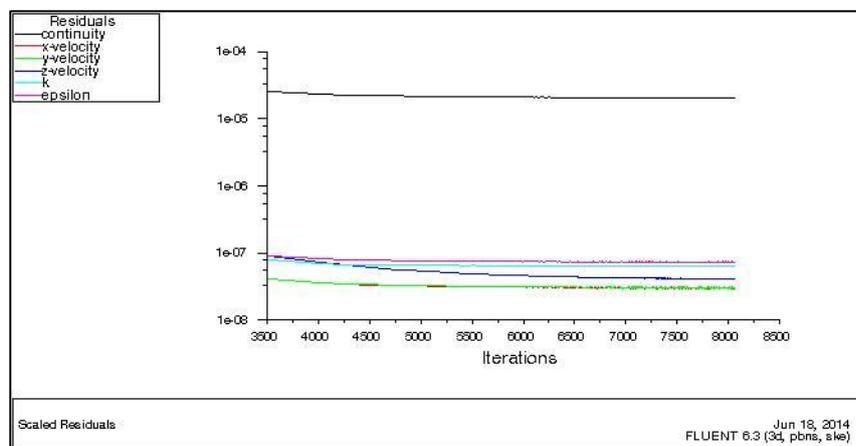


Fig.2.1 - Andamento dei residui scalati dell'equazione di continuità, delle componenti della velocità, di k e di ε con il numero di iterazioni

Una volta raggiunta la soluzione, si è proceduto all'analisi dei risultati (post processing). Si sono valutati, in particolare, i profili: del modulo del vettore velocità, della velocità radiale, dell'energia cinetica turbolenta e di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta. I dati sono stati raccolti in prossimità delle pale della girante, in una zona "cilindrica" posta a distanza 1.5mm dalle pale, come

mostrato in Figura 2.2, dove è rappresentata la superficie a cui si riferiscono i risultati confrontati di seguito.

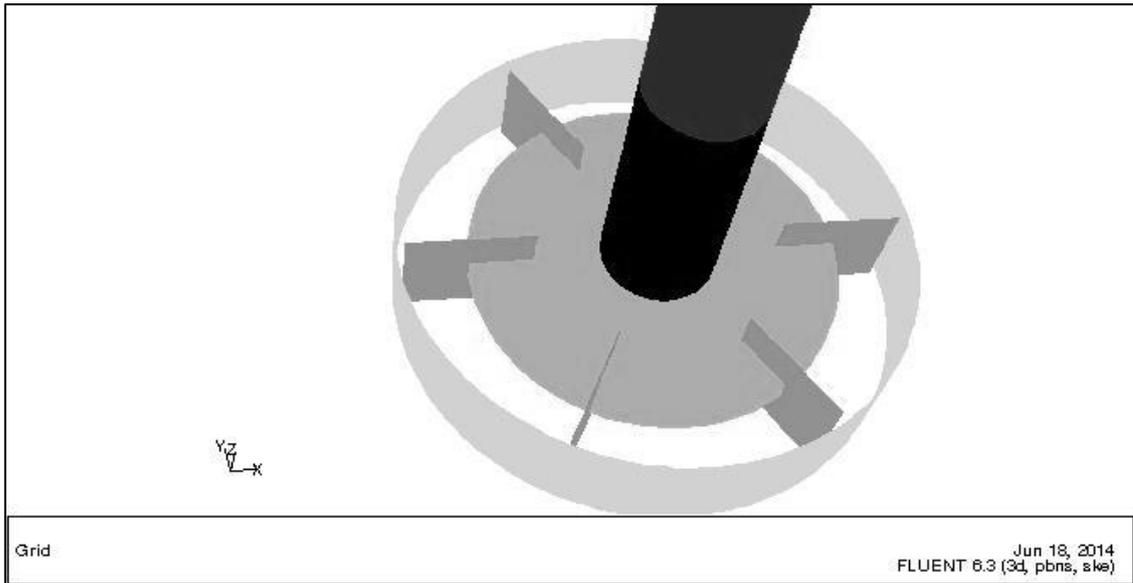


Fig. 2.2 - *Superficie in corrispondenza delle pale sulla quale si sono raccolti i dati per l'analisi della simulazione*

Nelle Figure 2.3-2.6 sono riportati i risultati ottenuti con le diverse griglie descritte in precedenza, presentati come quantità adimensionali.

Il modulo della velocità e la velocità radiale sono state scalate con la velocità periferica della girante calcolata all'estremità della pala (tip velocity, v_{tip}), l'energia cinetica turbolenta per unità di massa è stata scalata con il quadrato di v_{tip} e la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta per unità di massa è stata scalata con il cubo del numero di giri (N) moltiplicato per il quadrato del diametro della girante (D). Da questi confronti si può notare che utilizzando la Mesh I si ottengono già valori indipendenti dalla discretizzazione spaziale delle variabili medie, mentre l'effetto della griglia è più marcato per le variabili turbolente, in particolare per ϵ .

Sono stati inoltre valutati gli effetti della griglia calcolando il numero di potenza (N_P) e il numero di pompaggio (N_Q):

$$N_P = \frac{P}{\rho \cdot N^3 \cdot D^5} \quad 2.2$$

$$N_Q = \frac{Q}{N \cdot D^3} \quad 2.3$$

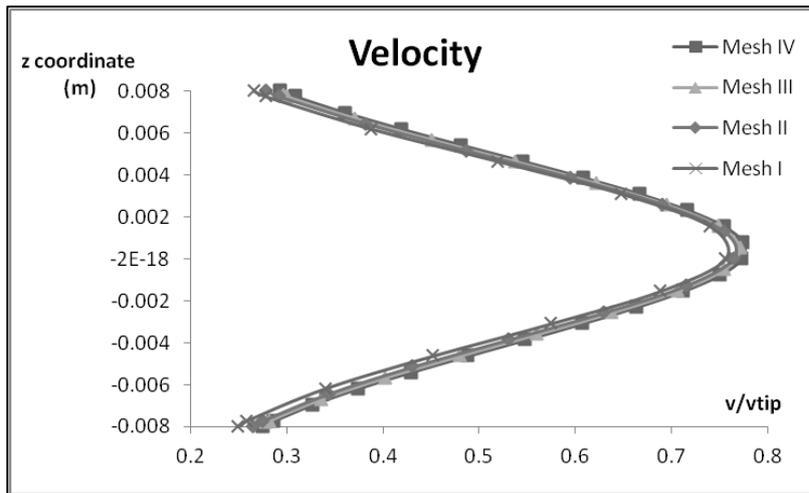


Fig.2.3 - Profilo in prossimità delle pale del modulo del vettore velocità

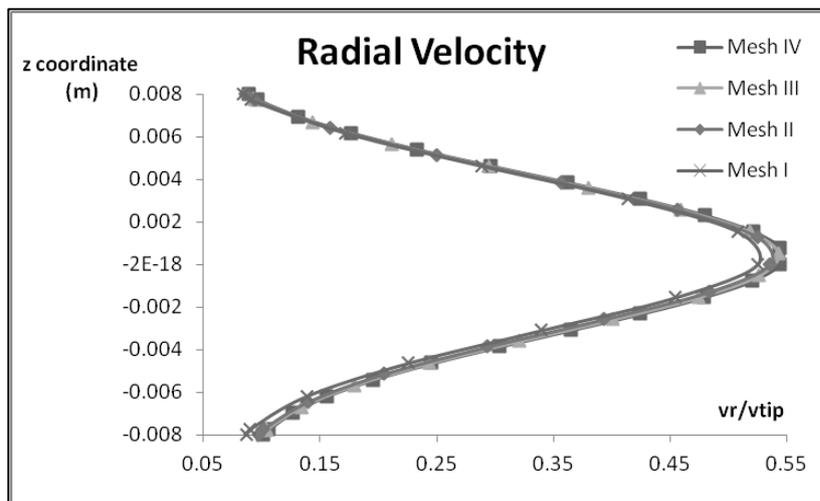


Fig.2.4 - Profilo in prossimità delle pale della velocità radiale

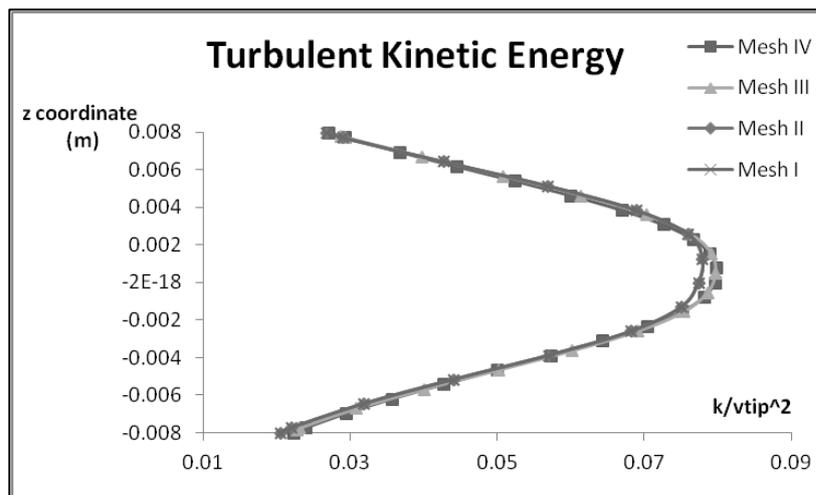


Fig.2.5 - Profilo in prossimità delle pale dell'energia cinetica turbolenta

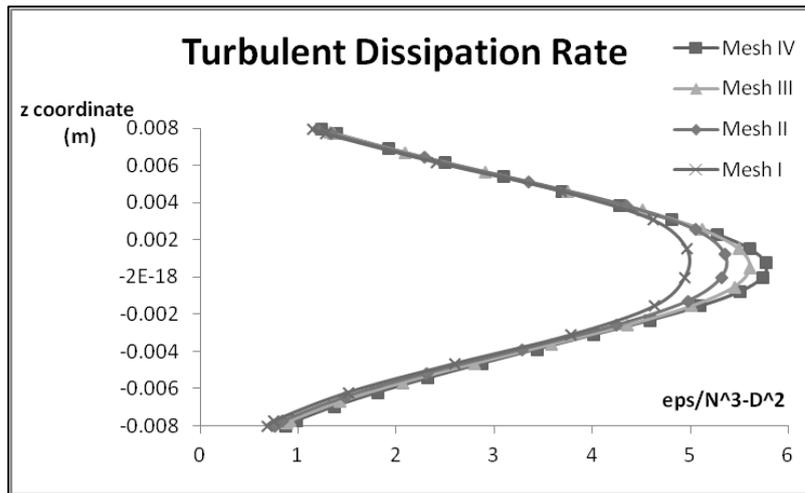


Fig.2.6 - *Profilo in prossimità delle pale della dissipazione dell'energia cinetica turbolenta*

Con:

P = potenza dissipata dall'agitazione;

Q = portata di fluido movimentata dalla girante.

La potenza dissipata dall'agitazione è stata calcolata in tre modi diversi:

- 1) dalla coppia totale misurata sulle pareti fisse del reattore (N_{pfw});
- 2) dalla coppia totale misurata sulle pareti mobili del reattore (N_{pmw});
- 3) dall'integrale sulla massa totale di fluido della dissipazione dell'energia cinetica turbolenta per unità di massa (N_{pEps}).

La portata di fluido movimentata dalla girante è stata calcolata come integrale della velocità del fluido sulla superficie cilindrica a ridosso delle pale.

I risultati dei calcoli sono riportati nelle Figure 2.7 e 2.8.

Il valore del numero di potenza cambia notevolmente a seconda del metodo di calcolo della potenza dissipata dall'agitatore, in particolare, si osserva una sottostima media del 24% circa, nel caso di N_{pEps} , a fronte di una sottostima media dell'8% circa per quel che riguarda N_{pfw} e N_{pmw} . Questo è dovuto principalmente alle incertezze legate al modello di turbolenza che rendono le variabili turbolente maggiormente dipendenti dalla griglia di calcolo.

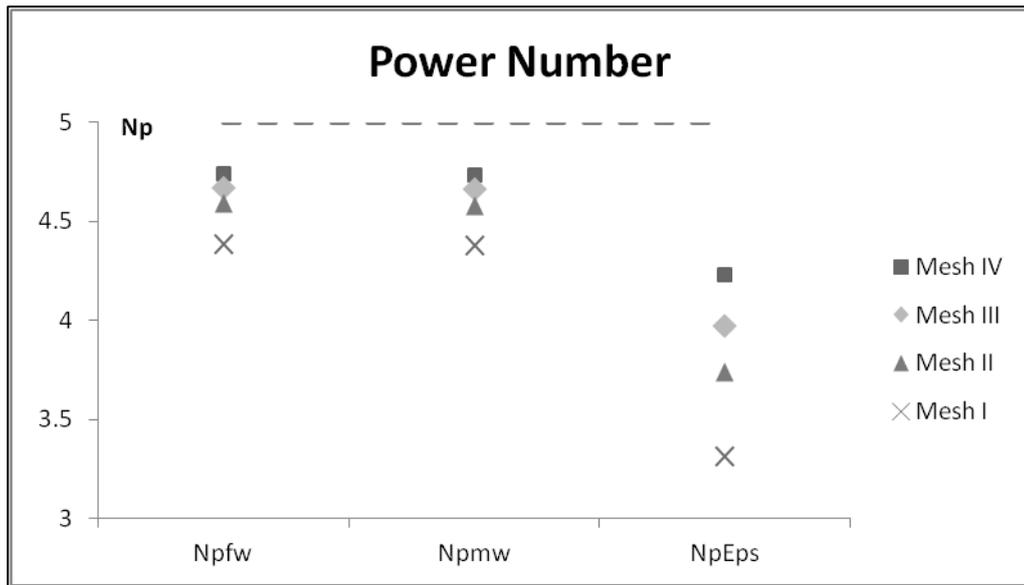


Fig.2.7 - Dipendenza del numero di potenza dalla griglia di calcolo, il valore di letteratura è indicato dalla linea tratteggiata

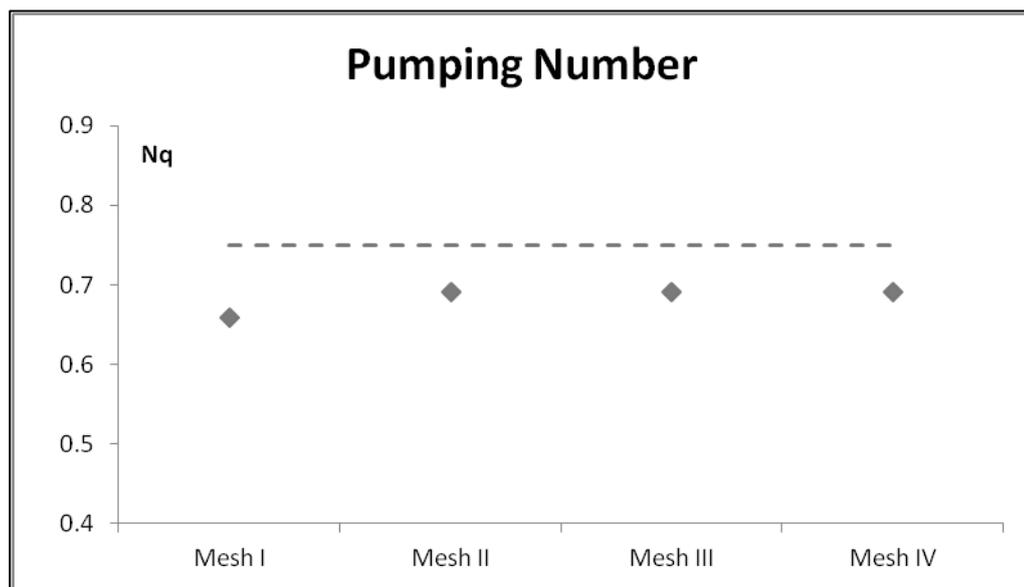


Fig.2.8 - Dipendenza del numero di pompaggio dalla griglia di calcolo, il valore sperimentale è indicato dalla linea tratteggiata

Per quanto riguarda il confronto delle griglie di calcolo, si osserva come la sottostima del numero di potenza sia fortemente dipendente dalla densità della griglia: si riporta in Tabella 2.4 l'errore relativo del numero di potenza rispetto al valore di letteratura. Come valore di riferimento per il numero di potenza della turbina Rushton si è assunto il valore classico di 5 (McCabe et al., 1993). Il numero di pompaggio non presenta una dipendenza così marcata dalla densità della griglia

di calcolo, infatti è calcolato a partire dal modulo del vettore di velocità che si è visto, per questo caso di studio, essere indipendente dalla griglia di calcolo utilizzata.

	Np _{fw}	Np _{mw}	Np _{Eps}	N _q
Mesh I	12.2%	12.4%	33.8%	12.1%
Mesh II	8.2%	8.4%	25.2%	7.9%
Mesh III	6.6%	6.8%	20.5%	7.8%
Mesh IV	5.2%	5.4%	15.4%	7.9%

Tab. 2.4 - *Errori relativi del numero di potenza e del numero di pompaggio calcolati nelle simulazioni, rispetto ai valori di riferimento.*

I risultati ottenuti sono in accordo con quelli già riportati in letteratura e relativi ad una diversa configurazione geometrica (Coroneo et al., 2011). Si è deciso di utilizzare la Mesh III nelle simulazioni successive poiché rappresenta un compromesso accettabile tra accuratezza della soluzione e tempo di calcolo della stessa.

2.2 Simulazioni monofase

Sulla base dei risultati dell'indagine precedentemente descritta, sono stati osservati nel dettaglio i risultati ottenuti dalle simulazioni del reattore agitato operante in condizioni monofase, con la griglia di calcolo III e la metodologia MRF, risolvendo le equazioni RANS chiuse col modello di turbolenza k-ε standard. La soluzione numerica delle equazioni è stata ottenuta utilizzando l'algoritmo di accoppiamento pressione-velocità SIMPLEC, con una discretizzazione delle equazioni del moto del I ordine. Il risolutore è stato impostato per risolvere le equazioni di conservazione allo stazionario. L'accuratezza dei risultati è stata valutata per confronto con dati disponibili in letteratura e raccolti presso il DICAM, tramite la tecnica sperimentale di velocimetria ad immagini di particelle (Particle Image Velocimetry, PIV).

Dalla mappa vettoriale riportata in figura 2.9 si può notare la presenza dei due anelli di ricircolazione, rispettivamente uno sopra la girante e uno sotto la girante, evidenziati in Fig. 2.10. Questo risultato, ai fini dello studio di questo lavoro di tesi,

ha confermato la ben nota caratteristica del campo di moto generato dalla turbina Rushton (Lee & Yianneskis, 1998).

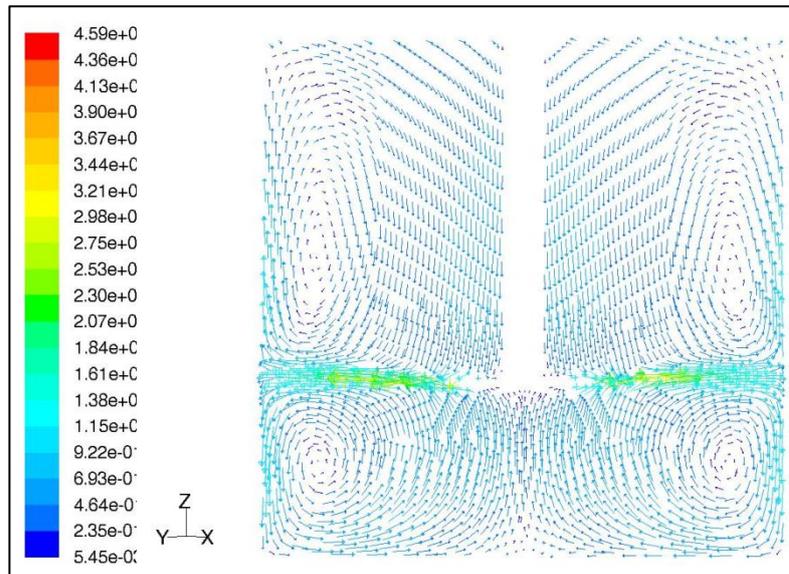


Fig. 2.9 – Mappa vettoriale del campo di moto all'interno del reattore agitato, visualizzata su un piano verticale posizionato a 45° rispetto a due setti contigui

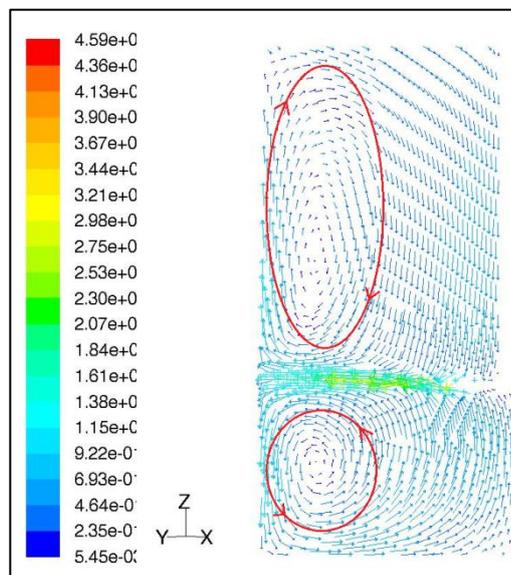


Fig. 2.10 – Mappa vettoriale del campo di moto all'interno del reattore, in evidenza i due anelli di ricircolazione sopra e sotto la girante

Per procedere con un'analisi quantitativa, si sono successivamente valutati i profili locali di velocità assiale, di velocità radiale, delle componenti di fluttuazione della velocità assiale, delle componenti di fluttuazione della velocità radiale e

dell'energia cinetica turbolenta in diverse posizioni del reattore, indicate nella Tabella 2.5.

I dati ricavati dalla CFD sono stati confrontati con quelli ottenuti da misure sperimentali con tecnica PIV monofase (Montante et al., 2012). Si riporta a titolo di esempio, nelle Figure 2.11-2.15, il confronto tra dati CFD e dati PIV delle grandezze a $r/T = 0.363$ (con r = coordinata radiale di centro l'asse del reattore e T il diametro del reattore).

r/T	z/T	
	da	a
0.481	0.2	0.6
0.470	0.2	0.6
0.449	0.2	0.6
0.427	0.2	0.6
0.406	0.2	0.6
0.384	0.2	0.6
0.363	0.2	0.6

Tab. 2.5 – Tabella che riporta la distanza radiale adimensionale (r/T) e l'estensione assiale adimensionale (z/T) delle zone di analisi dei risultati

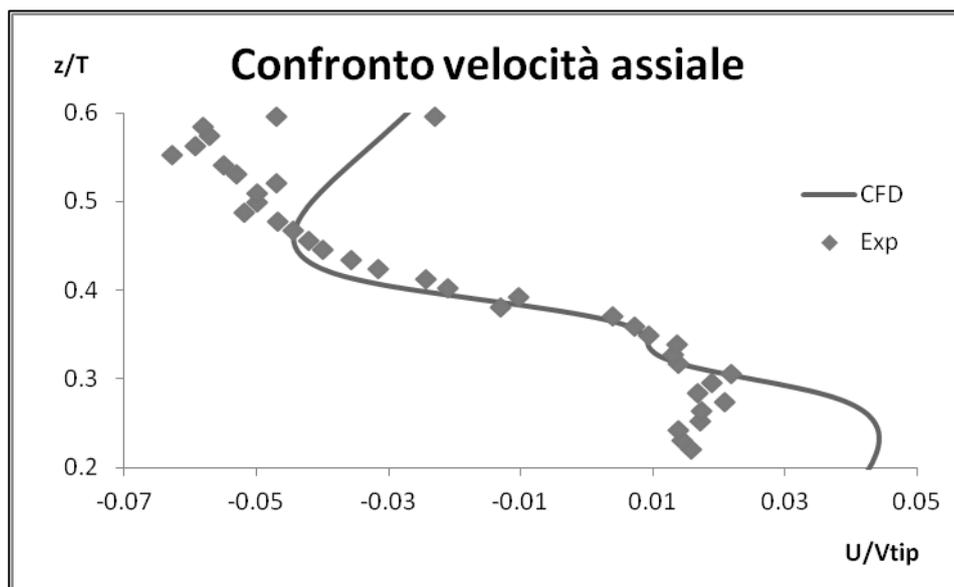


Fig. 2.11 - Confronto tra dati sperimentali (Exp) e risultati della simulazione (CFD) della velocità assiale

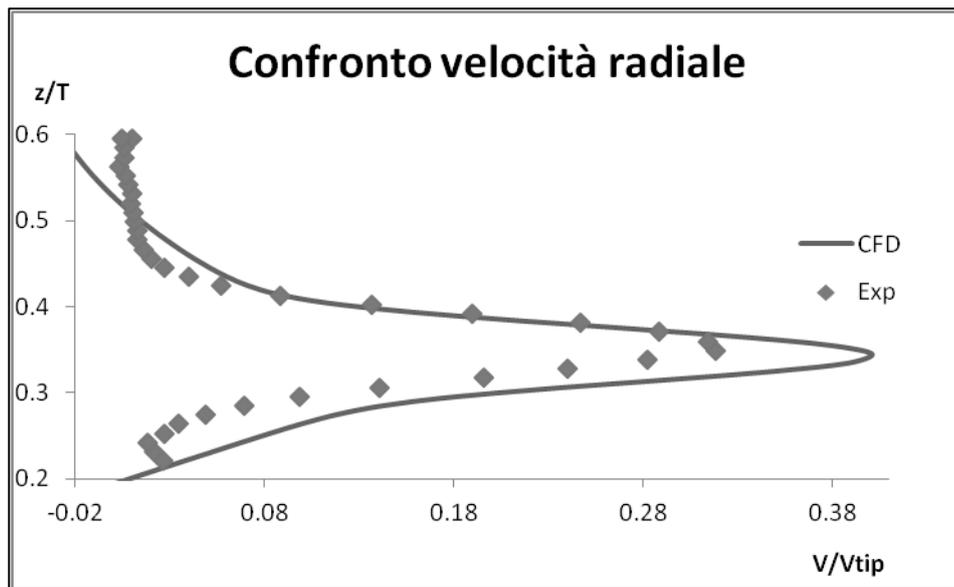


Fig. 2.12 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) della velocità radiale

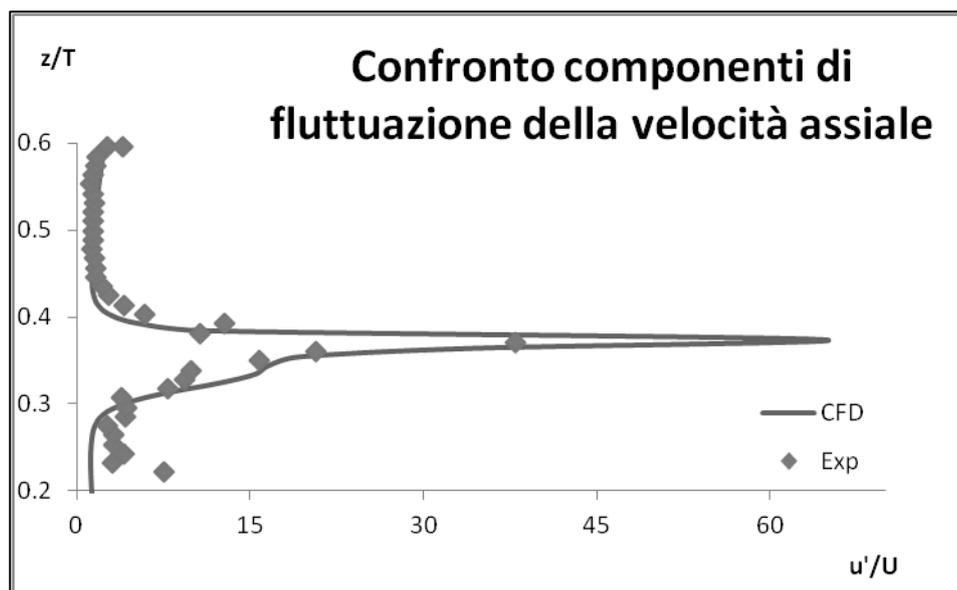


Fig. 2.13 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) delle componenti di fluttuazione della velocità assiale

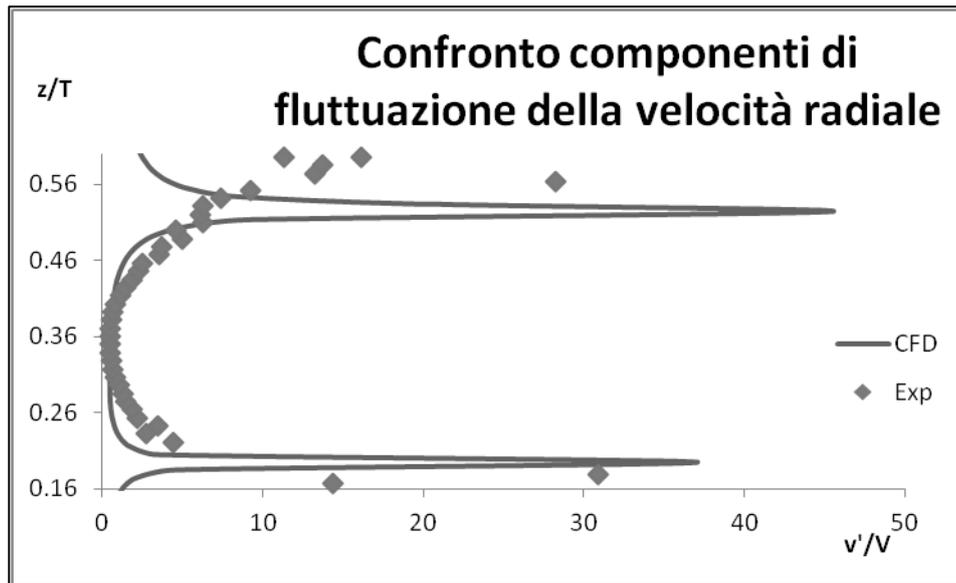


Fig. 2.14 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) delle componenti di fluttuazione della velocità radiale

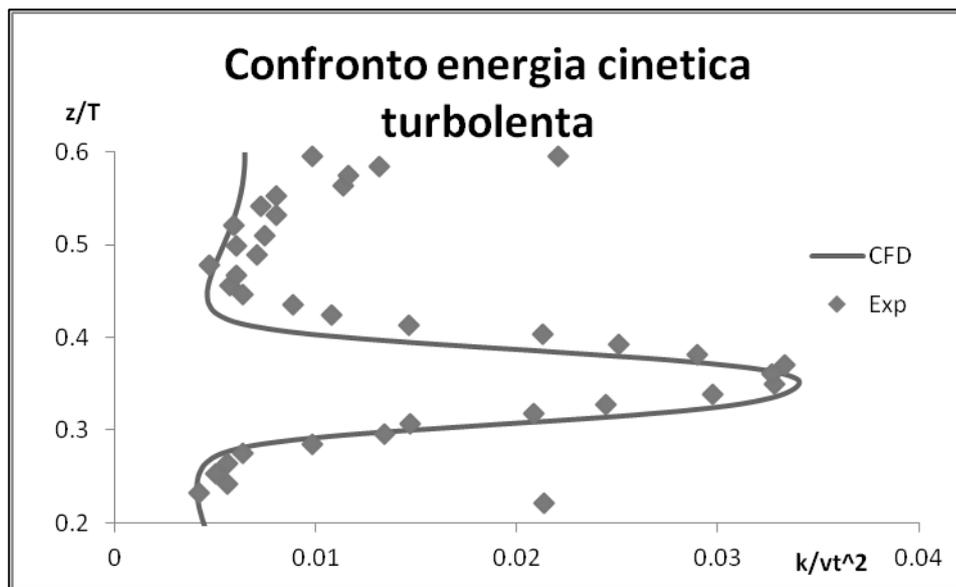


Fig. 2.15 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) dell'energia cinetica turbolenta

Si nota, generalmente, un buon accordo tra la simulazione CFD e i dati ottenuti sperimentalmente tramite tecnica PIV, questi ultimi sono stati ottenuti con una griglia di calcolo molto meno densa rispetto alla simulazione numerica perciò è normale che in prossimità di variazioni repentine delle grandezze considerate

aumenti la differenza tra i dati considerati, nella fattispecie ci si aspetta una generale sottostima da parte della tecnica PIV.

Il modello k-ε standard utilizzato per modellare la turbolenza è un modello isotropo, cioè considera uguali nelle tre componenti le fluttuazioni delle grandezze dovute alla turbolenza. Il confronto delle fluttuazioni, pertanto, non è di grande rilevanza: per questo motivo si è riportato inoltre il confronto tra l'energia cinetica turbolenta calcolata sperimentalmente e l'energia cinetica turbolenta calcolata con simulazione numerica.

Visto il più che soddisfacente accordo tra i dati ottenuti sperimentalmente e quelli ottenuti con simulazione CFD, vista l'esperienza del gruppo di ricerca sulle simulazioni fluidodinamiche, non si è proceduto ad ulteriori analisi.

2.3 Simulazioni bifase solido-liquido

Il sistema solido-liquido preso in esame aveva l'obiettivo di sottoporre a verifica il modello CFD da utilizzare nel caso di sistema reagente e, pertanto, si è selezionato un caso per cui erano disponibili dati sperimentali (Montante et al., 2012). Il sistema era costituito da acqua e sfere di vetro del diametro di 115μm e 774μm. Le proprietà fisiche delle due fasi sono riportate in Tabella 2.6.

Acqua		Vetro	
Densità [kg/m ³]	998	Densità [kg/m ³]	2470
Viscosità [Pa·s]	0.001	Diametro particelle [μm]	115 / 774

Tab. 2.6 - Proprietà delle fasi nel sistema studiato

A causa della diversa densità delle due fasi, si rende necessario considerare la forza di gravità nella risoluzione delle equazioni che descrivono il sistema (nel caso di sistema monofase si era trascurata).

Come spiegato nel paragrafo 1.5.2, nell'equazione di conservazione della quantità di moto nel caso di sistemi bifase, compaiono termini nuovi rispetto al caso monofase. Uno di questi è la resistenza fluidodinamica (drag force):

$$F_D = \frac{3}{4} \frac{C_D}{d_p} \alpha_k \rho_c (\vec{u}_{d_i} - \vec{u}_c)^2 \quad 2.4$$

Con:

d_p diametro della particella di fase dispersa;

α_k frazione volumetrica della fase k;

ρ_c densità della fase continua;

\vec{u}_{d_i} velocità della i-esima fase dispersa;

\vec{u}_c velocità della fase continua;

C_D coefficiente di attrito.

Per la chiusura matematica del problema, è necessario calcolare il coefficiente di attrito: nel software sono implementate diverse correlazioni tra le quali quella standard per il sistema solido-liquido in esame è la correlazione di Schiller-Naumann:

$$C_D = \frac{24(1+0.15 Re^{0.687})}{Re} \quad Re \leq 1000 \quad 2.5$$

Dove “Re” è il numero di Reynolds di particella relativo:

$$Re = \frac{\rho_c |\vec{v}_p - \vec{v}_c| d_p}{\mu_c} \quad 2.6$$

Da risultati ottenuti in precedenza (Montante & Magelli, 2005) si è visto come la correlazione di Schiller-Naumann non permetta una buona previsione del coefficiente di attrito nel caso in cui ci sia un effetto marcato della turbolenza della fase continua sul coefficiente di attrito della particella, per questo motivo si è confrontato il valore numerico del coefficiente di attrito predetto dalla correlazione di Schiller-Naumann con lo stesso predetto da un'altra correlazione (Pinelli et al., 2001).

Sono state lanciate simulazioni che descrivevano due sistemi diversi, entrambi con fase dispersa costituita da vetro di proprietà riportate sopra ma con diametro delle particelle di 115 μ m prima e 774 μ m poi.

Si riportano in Tabella 2.7 i valori del coefficiente di attrito calcolato con le diverse correlazioni.

Per le particelle grandi si è reso necessario fornire il valore corretto del coefficiente di drag per mezzo della compilazione di una UDF (User-Defined Function).

d_p	Schiller-Naumann	Magelli et al.
115 μm	25.9	26.6
774 μm	1.2	7.2

Tab. 2.7 - Valori del coefficiente di attrito per le diverse particelle

Un altro aspetto rilevato durante le simulazioni è dovuto ad errori numerici del software: nel caso di risoluzione allo stazionario delle equazioni che descrivono il sistema, la frazione volumetrica di fase dispersa non rimane costante ma, nella fattispecie, aumenta. Per ovviare a questo inconveniente è stata aggiunta una UDF che forza la frazione volumetrica della fase dispersa ad un valore costante.

Per la simulazione, si è utilizzata una griglia con circa 2'000'000 di celle (Mesh III), le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di acqua liquida, inizialmente ferma, contenente la fase secondaria uniformemente dispersa nel volume del sistema. Le proprietà della fase continua e della fase dispersa sono riportate in tabella Tab.2.6. L'accorgimento di considerare la fase secondaria uniformemente dispersa nel volume del sistema è stato adottato per migliorare la convergenza numerica (Montante et al., 2001). Si sono risolte le equazioni del moto allo stato stazionario, con velocità di agitazione impostata a 850rpm. Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalati non cambiavano più di valore.

Una volta che la simulazione fosse giunta a convergenza, si è proceduto all'analisi dei risultati valutando l'accuratezza del campo di moto del liquido per confronto con i dati PIV disponibili. Per la distribuzione di solido non erano disponibili dati quantitativi, ma si è valutata la qualità del risultato ottenuto nei due casi considerando il valore calcolato di N_{js} .

Si definisce sospensione completa la condizione per cui le particelle di solido non stazionano sul fondo per più di 1-2 s. Il numero di giri corrispondente a tale condizione, N_{js} , dipende dalle caratteristiche delle particelle e del liquido, dalla configurazione del sistema di agitazione e dalla geometria del serbatoio. La correlazione utilizzata per il calcolo di N_{js} è quella dovuta a Zwietering (McCabe et al., 1993), di origine empirica:

$$N_{js} = S \frac{v^{0.1} d_p^{0.2} (g \Delta \rho / \rho_L)^{0.45} X^{0.13}}{D^{0.85}} \quad 2.7$$

Con

S = parametro adimensionale funzione della geometria del sistema;

v = viscosità cinematica del liquido;

d_p = diametro delle particelle;

X = concentrazione della sospensione in kg di solido per kg di liquido;

D = diametro della girante

Si riportano nelle Figure 2.16 e 2.17 le mappe di distribuzione della frazione volumetrica della fase solida in un piano verticale posizionato a 45° tra due setti frangivortice successivi.

Dalla Figura 2.17 può sembrare che non sia presente solido nella parte di reattore colorata in blu. In realtà la concentrazione del solido sul fondo è molto più alta che nelle altre parti del reattore e questo fa sì che la colorazione, dovendo tener conto di un grande intervallo di concentrazioni, non riesca a mettere in evidenza piccole variazioni di concentrazione. Se si limita il valore massimo riportato in figura ad una concentrazione minore, si possono apprezzare anche piccole variazioni nella distribuzione del solido, prima non rilevabili.

Si può notare come siano presenti gradienti di concentrazione nonostante il solido sia completamente sospeso: la velocità di agitazione di 850 rpm, infatti, è superiore al N_{js} di entrambe le tipologie di particelle (riportato nella Tabella. 2.8).

	N _{js} (rpm)
d _p = 115 μm	481
d _p = 774 μm	744

Tab. 2.8 – N_{js} delle particelle

Come era atteso, la distribuzione delle particelle più grandi è meno omogenea rispetto alla distribuzione delle particelle più piccole. La velocità di agitazione è infatti di molto superiore al N_{js} delle particelle di diametro 115 μm, mentre supera di poco il N_{js} delle particelle di diametro 774 μm. Il risultato, in quest'ultimo caso, è

una presenza maggiore di solido verso il fondo del reattore rispetto alla testa, rimanendo comunque nelle condizioni di completa sospensione.

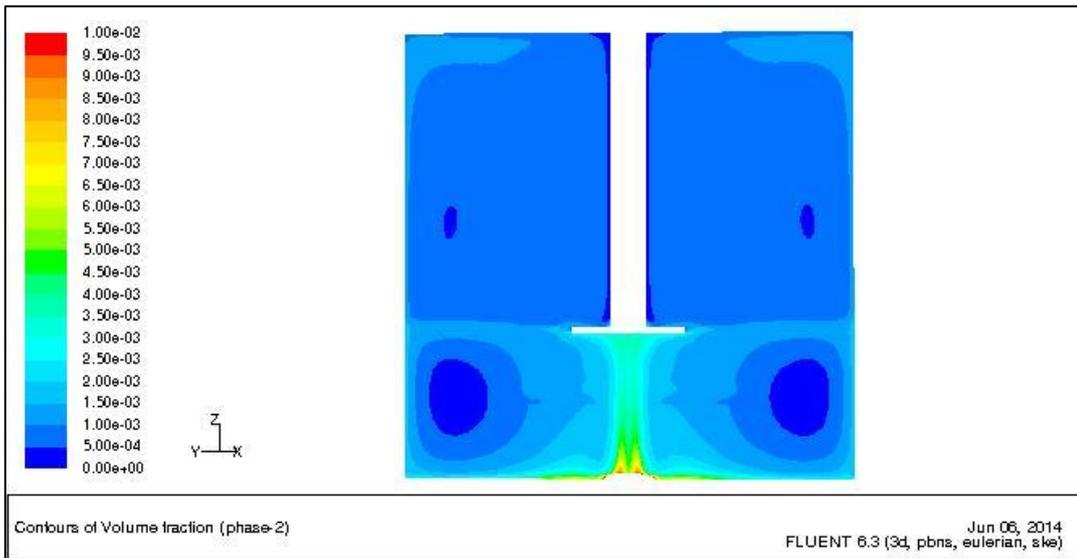


Fig. 2.16 - *Dispersione delle particelle di diametro 115 µm all'interno del sistema.*
Nel volume erano presenti 22.37g di solido.

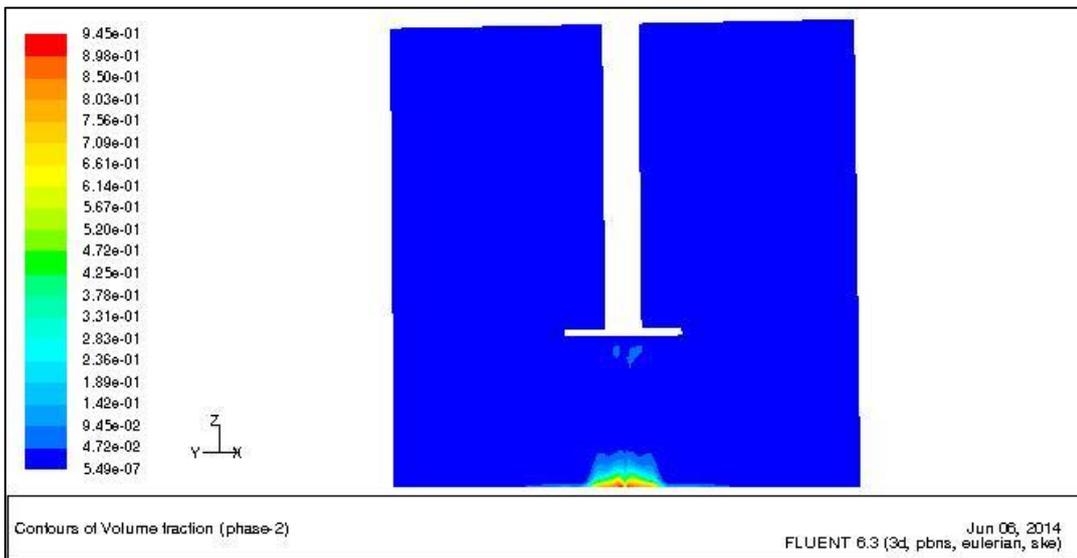


Fig. 2.17 - *Dispersione delle particelle di diametro 774 µm all'interno del sistema.*
Nel volume erano presenti 36.15g di solido.

Per procedere con un'analisi quantitativa, si sono successivamente valutati i profili locali di velocità assiale, di velocità radiale, delle componenti di fluttuazione della velocità assiale, delle componenti di fluttuazione della velocità radiale e dell'energia cinetica turbolenta della fase primaria in diverse posizioni del reattore, indicate nelle Tabelle 2.9 e 2.10.

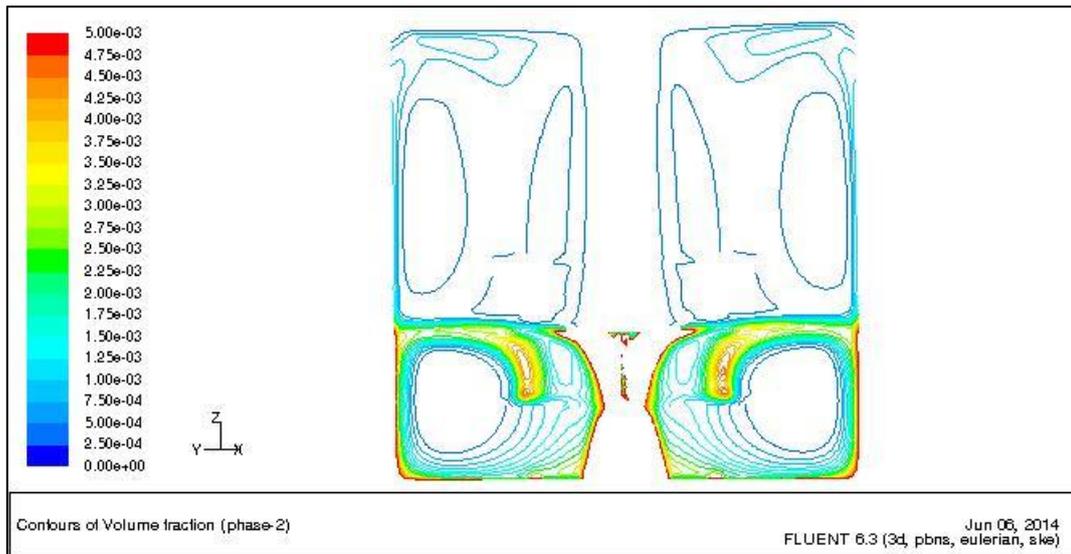


Fig. 2.18 - *Dispersion delle particelle di diametro 774 μm all'interno del sistema: focus sulle basse concentrazioni.*

I dati ricavati dalla CFD sono stati confrontati con quelli ottenuti da misure sperimentali con tecnica PIV per un sistema contenente 25g di solido in particelle di 115 μm di diametro e per un sistema contenente 37.5 g di solido in particelle di 774 μm di diametro. Si riportano a titolo di esempio il confronto tra dati CFD e dati PIV delle grandezze a $r/T = 0.427$ (con r = coordinata radiale di centro l'asse del reattore e T il diametro del reattore) per le particelle di diametro 115 μm .

r/T	z/T	
0.481	0.2	0.6
0.470	0.2	0.6
0.449	0.2	0.6
0.427	0.2	0.6
0.406	0.2	0.6
0.384	0.2	0.6
0.363	0.2	0.6

Tab. 2.9 - *Tabella che riporta la distanza radiale adimensionale (r/T) e l'estensione assiale adimensionale (z/T) delle zone di analisi dei risultati per le particelle di diametro 115 μm*

r/T	z/T	
0.477	0.2	0.6
0.434	0.2	0.6
0.413	0.2	0.6
0.392	0.2	0.6
0.370	0.2	0.6
0.327	0.2	0.6
0.049	0.2	0.6

Tab. 2.10 - Tabella che riporta la distanza radiale adimensionale (r/T) e l'estensione assiale adimensionale (z/T) delle zone di analisi dei risultati per le particelle di diametro $774\mu\text{m}$

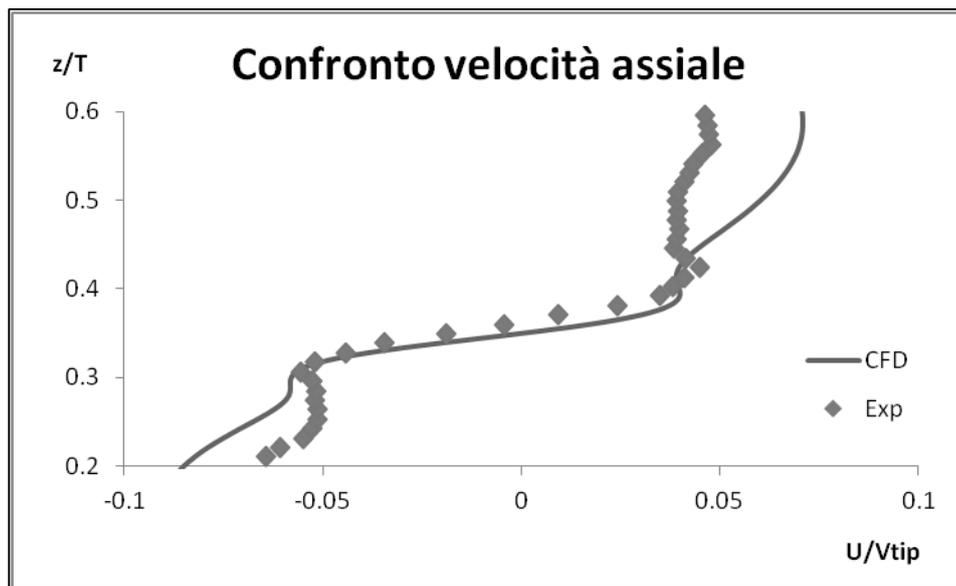


Fig.2.19 - Confronto tra dati sperimentali (Exp) e risultati della simulazione (CFD) della velocità assiale della fase continua

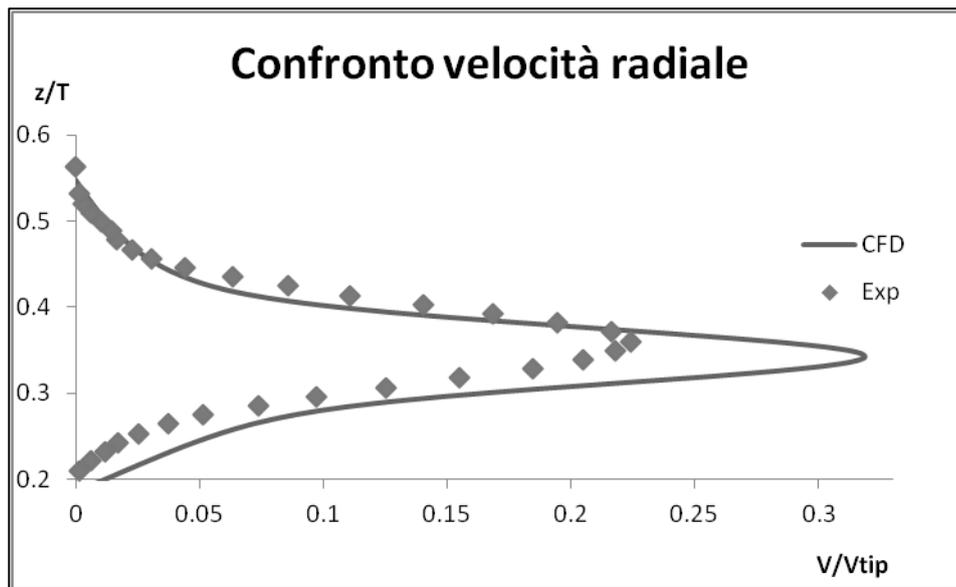


Fig. 2.20 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) della velocità radiale della fase continua

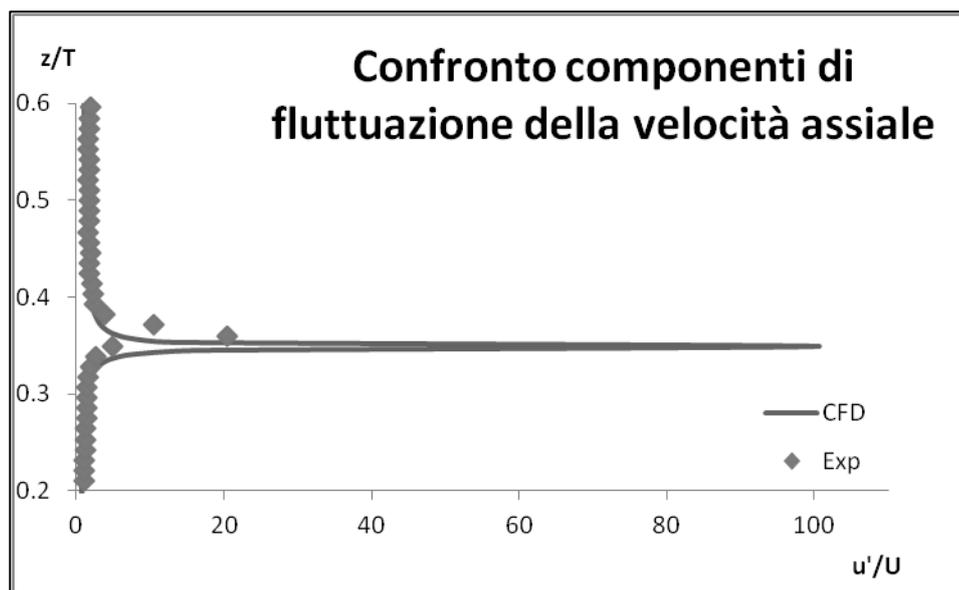


Fig. 2.21 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) delle componenti di fluttuazione della velocità assiale della fase continua

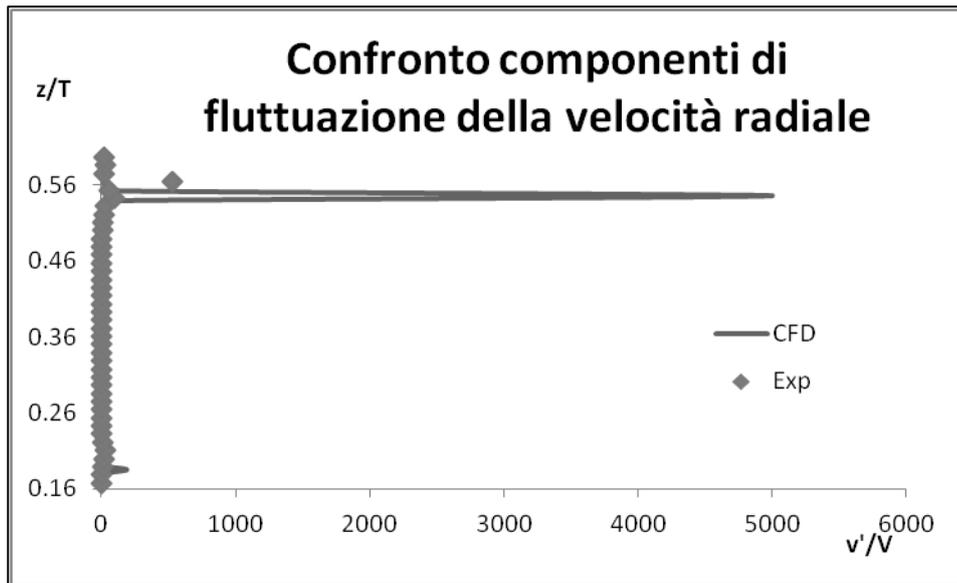


Fig. 2.22 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) delle componenti di fluttuazione della velocità radiale della fase continua

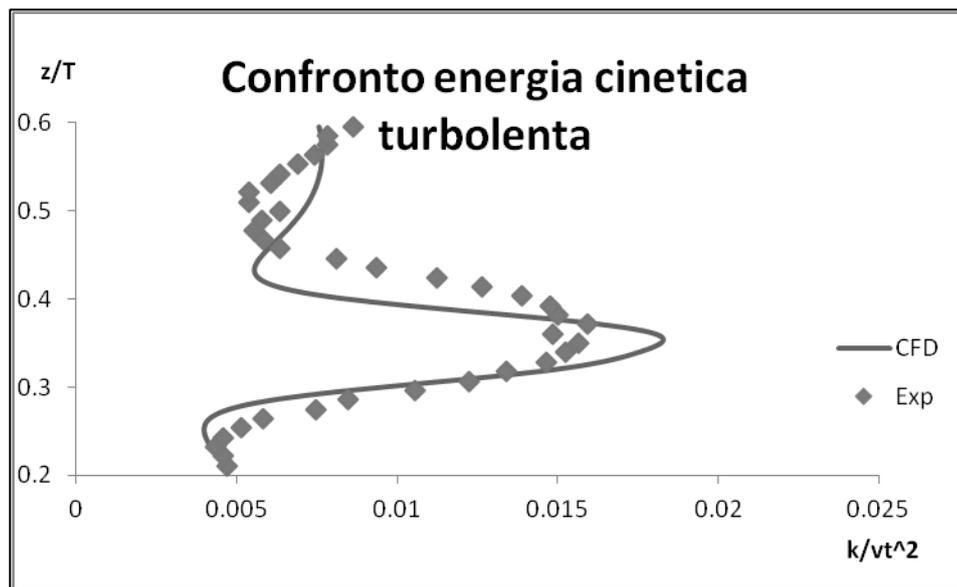


Fig. 2.23 - Confronto tra dati sperimentali (*Exp*) e risultati della simulazione (*CFD*) dell'energia cinetica turbolenta della fase continua

La geometria utilizzata nelle simulazioni bifase è leggermente differente rispetto a quella utilizzata nelle simulazioni monofase: in particolar modo, si è rimosso il tubo

per l'alimentazione del gas. La presenza di questo componente introduceva, infatti, errori di tipo numerico.

Il volume lasciato vuoto, in un primo momento, è stato discretizzato in modi diversi, successivamente, vista l'incongruenza dei risultati, si è proceduto a modificare ulteriormente la geometria, eliminando tutte quelle celle che introducevano una discontinuità nella griglia di calcolo. È interessante notare come le diverse soluzioni, applicate ad un dettaglio tutto sommato poco rilevante, abbiano inizialmente condotto a risultati profondamente diversi. Si riportano nella tabella Tab. 2.11, alcuni tipi di griglie di calcolo utilizzate prima di aver cambiato in modo sostanziale la geometria. Le griglie qui proposte rappresentano una zona circolare di diametro 2mm al centro del fondo del reattore (la zona più scura nella Figura 2.24): originale posizione di innesto del tubo per l'alimentazione del gas. A fianco è riportata la distribuzione di concentrazione su tutto il fondo del reattore (l'intervallo di frazione volumetrica va da 0 a 86%), calcolata con le rispettive griglie di calcolo.

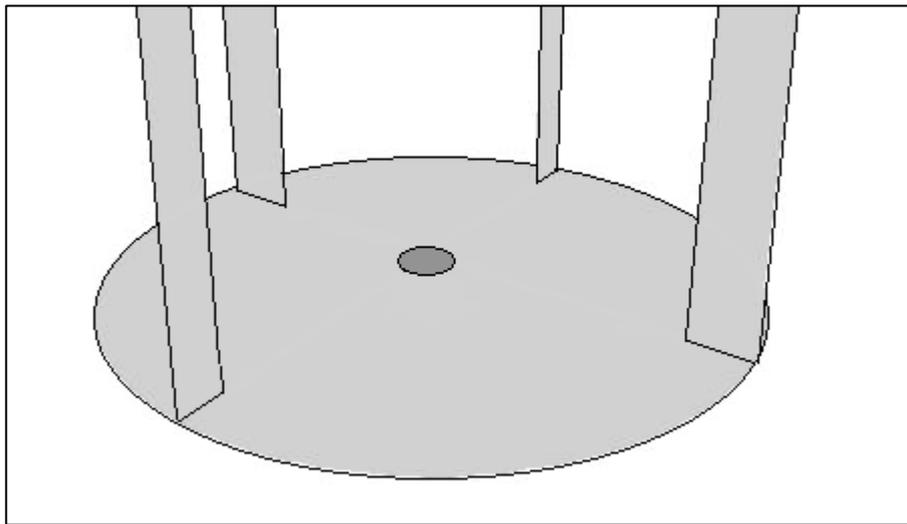
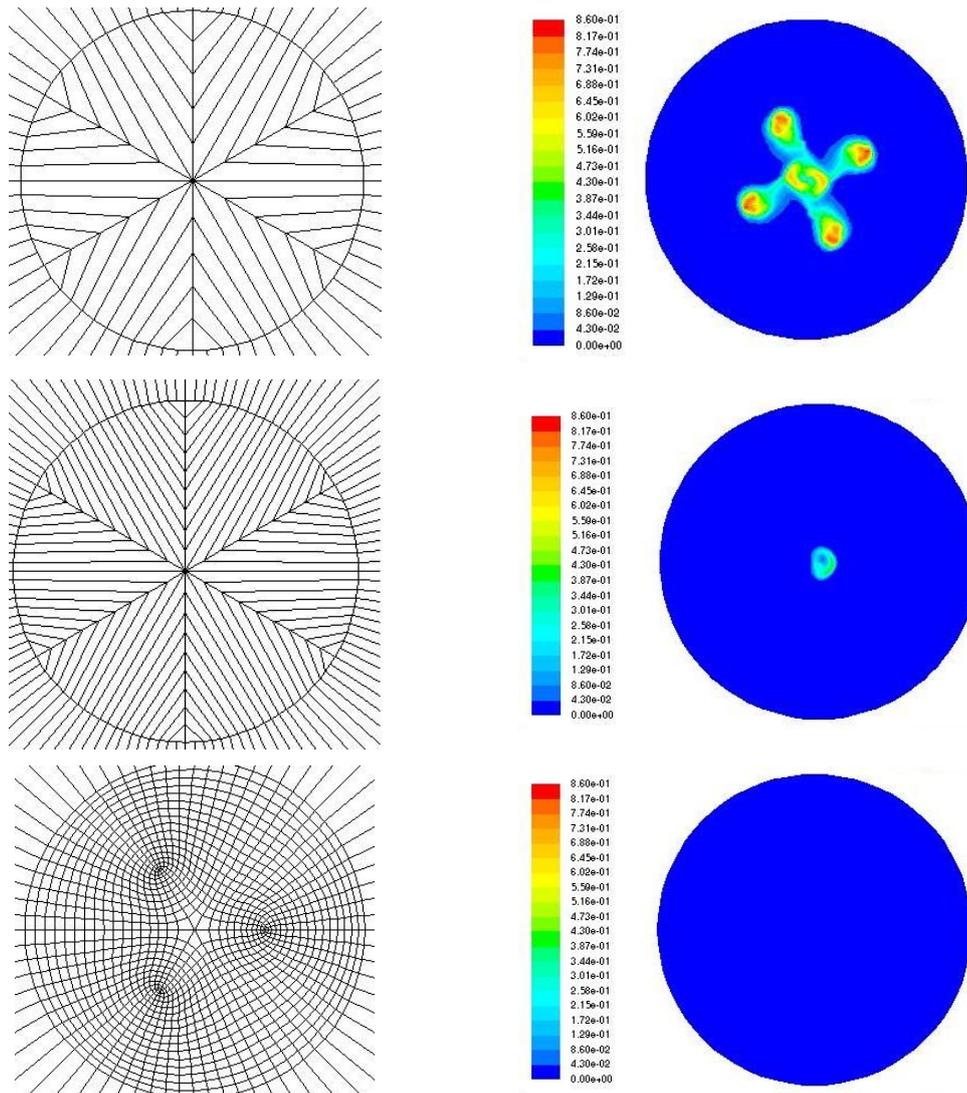
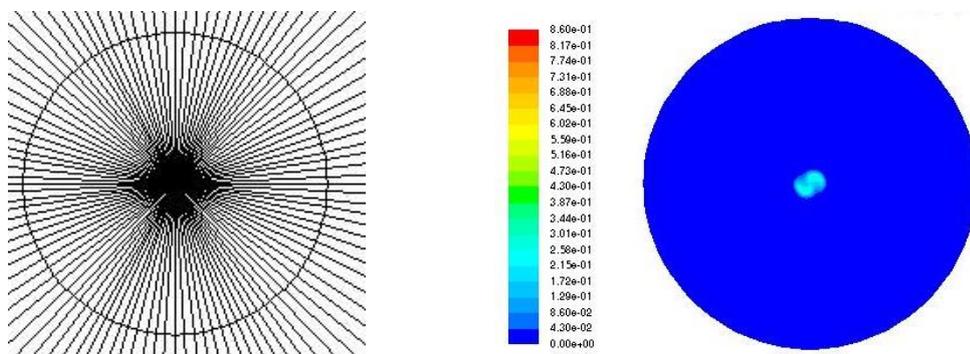


Fig. 2.24 - Fondo del reattore, è evidenziato dove il tubo di alimentazione del gas si inseriva nel fondo del reattore.

Vista la forte dipendenza dalla griglia, si è proceduto ricostruendo il fondo del reattore e le celle di calcolo posizionate sotto la girante con una geometria omogenea e non modificata. Si riporta in Tabella 2.12 la griglia di calcolo della zona centrale del fondo del reattore e la distribuzione di concentrazione su tutto il fondo del reattore, calcolata con la sopracitata griglia di calcolo.



Tab. 2.11 – Griglia di calcolo nella zona precedentemente occupata dal tubo per l'alimentazione del gas e mappe di distribuzione della frazione volumetrica su tutto il fondo del reattore



Tab. 2.12 - Griglia di calcolo nella zona precedentemente occupata dal tubo per l'alimentazione del gas e mappa di distribuzione della frazione volumetrica su tutto il fondo del reattore

3) MODELLO DI REAZIONE

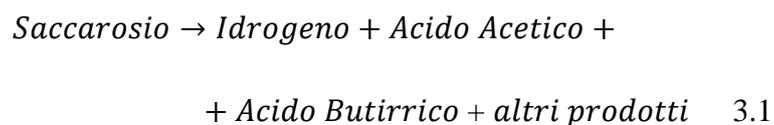
In questo capitolo si presenta il modello sviluppato per la reazione eterogenea, scopo di questo elaborato di tesi, e i passi che ne hanno permesso la formulazione. Alla fine del capitolo vengono presentati alcuni possibili esempi di applicazione.

3.1 Impiego di un modello cinetico di letteratura, nell'ambito delle equazioni disponibili in FLUENT 6.3

Si è considerata una reazione di produzione di idrogeno a partire da saccarosio ad opera di una coltura mista di microorganismi dispersi omogeneamente nel volume del reattore.

Si è studiato un modello non strutturato presente in letteratura (Mu et al., 2005) per la descrizione di un processo batch di produzione di idrogeno da una coltura mista di microorganismi in condizioni anaerobiche.

La reazione, come descritta nella pubblicazione di riferimento, può essere così espressa:



Si ripropongono di seguito le equazione del modello cinetico:

$$v = \frac{v_m S}{k_m + S}; \quad 3.2$$

$$\frac{dP_i}{dX} = \alpha_i; \quad 3.3$$

$$\frac{dP_i}{dS} = -Y_{P_i/S}; \quad 3.4$$

che rappresentano la cinetica di Michaelis-Menten per la velocità specifica di degradazione del substrato -per unità di concentrazione di biomassa-, v , (Eq. 3.2), la velocità di produzione del prodotto P_i in funzione della velocità di produzione di biomassa (Eq. 3.3) e la velocità di produzione del prodotto P_i in funzione della velocità di scomparsa del substrato (Eq. 3.4). I valori dei parametri delle equazioni sopra riportate sono indicati nella Tabella 3.1.

Parametro	Valore	Unità di misura	Nome
v_m	0.28	G gSSV ⁻¹ h ⁻¹	Velocità specifica massima di degradazione del substrato
k_m	13.5	g L ⁻¹	Costante di dissociazione
α_{H_2}	759	ml gSSV ⁻¹	Coefficiente di formazione di H ₂ associato alla crescita di biomassa
$Y_{H_2/S}$	143	ml g ⁻¹	Resa di H ₂ per unità di massa di substrato
$Y_{AA/S}$	0.03	g g ⁻¹	Resa di acido acetico per unità di massa di substrato
$Y_{AB/S}$	0.35	g g ⁻¹	Resa di acido butirrico per unità di massa di substrato

Tab. 3.1 - Significato dei simboli e valori adottati per le costanti del modello cinetico

Si noti come la produzione di idrogeno sia lineare con la produzione di biomassa, questo porta a concludere che l'idrogeno sia un prodotto associato alla crescita della biomassa e non venga prodotto durante la fase stazionaria. L'equazione 3.3, infatti, è una semplificazione del modello di Luedeking-Piret:

$$\frac{dP_i}{dt} = \alpha_i \frac{dX}{dt} + \beta_i X; \quad 3.5$$

dove il secondo termine additivo nella parte destra dell'uguaglianza rappresenta la formazione di prodotto non associata alla crescita dei microrganismi.

Le condizioni operative prese in esame sono riportate nella Tabella 3.2:

Variabile	Valore	Nome
$C_{\text{sacc}} =$	30 g/L	Concentrazione saccarosio
$C_{\text{BM}} =$	5 gSSV/L	Concentrazione di Biomassa
$T =$	35 °C	Temperatura

Tab. 3.2 - Condizioni operative utilizzate nel modello di letteratura

Si è studiato l'andamento nel tempo delle concentrazioni delle specie reagenti e prodotte (Fig. 3.1) ipotizzando la concentrazione di biomassa costante nel tempo, successivamente si sono calcolati i coefficienti stechiometrici per idrogeno, acido acetico ed acido butirrico, essendo:

$$\frac{dC_{Pi}}{dC_s} = -\nu_{Pi}; \quad 3.6$$

i risultati sono riportati nella Tabella 3.3.

ν_{H_2}	1.989	Coefficiente stechiometrico dell'idrogeno
ν_{AA}	0.171	Coefficiente stechiometrico dell'acido acetico
ν_{AB}	1.360	Coefficiente stechiometrico dell'acido butirrico
ν_{H_2O}	11.560	Coefficiente stechiometrico dell'acqua

Tab.3.3 - Coefficienti stechiometrici dei prodotti della bioreazione

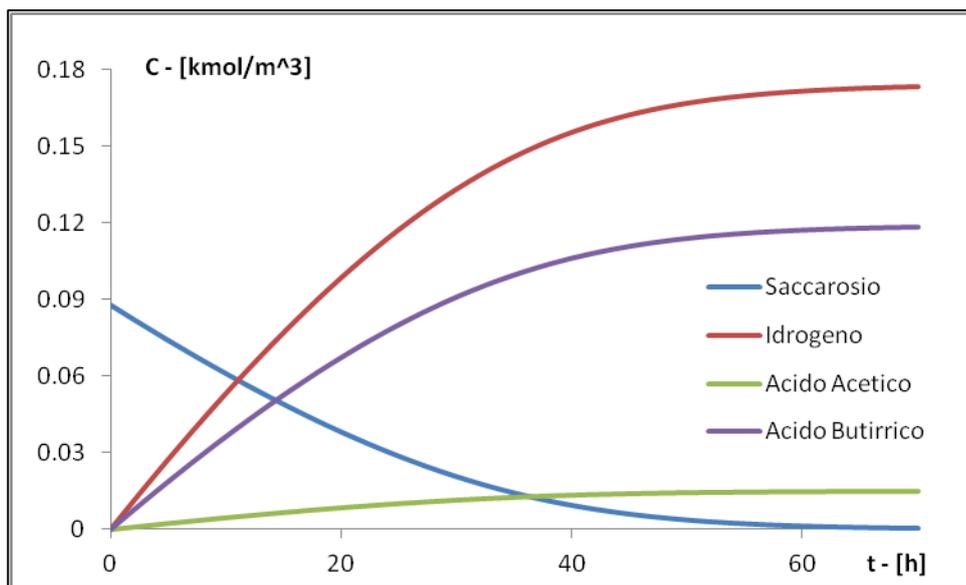


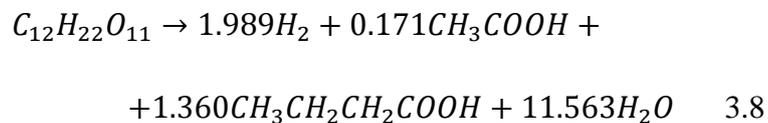
Fig.3.1 - Andamento nel tempo delle concentrazioni molari delle varie specie

È stata eseguita un'indagine preliminare mirata a calcolare l'ordine di reazione e la costante di velocità in condizioni di concentrazione di biomassa costante, nell'ipotesi che la velocità di reazione fosse approssimabile con una legge di potenza. Questi parametri sono richiesti dal software FLUENT per la modellazione della reazione senza l'uso di una UDF.

Per introdurre un termine sorgente nell'equazione 1.25, il software FLUENT consente di inserire, per mezzo delle equazioni già implementate, una reazione che soddisfi la seguente equazione di bilancio di materia:

$$\sum_{j=1}^N v_j PM_j = 0 ; \quad 3.7$$

dove si è indicato con v_j il coefficiente stechiometrico della specie j (positivo per i prodotti e negativo per i reagenti) e con PM_j la massa molecolare della specie j ; per questo motivo si è ipotizzato che, oltre ai tre prodotti per i quali si disponeva di dati, si fosse formata anche acqua (questa è chiaramente un'approssimazione, si noti, ad esempio, come il bilancio di materia relativo al numero di atomi presenti non sia soddisfatto). La reazione approssimata risultante è quindi:



La cinetica di reazione è stata calcolata considerando la concentrazione di biomassa costante. Inizialmente si è calcolato l'andamento della concentrazione delle varie specie nel tempo, sviluppando su un foglio di calcolo i modelli di letteratura. Lo studio è proceduto calcolando la velocità di reazione e la velocità di reazione per unità di concentrazione di biomassa secondo le seguenti formule:

$$R = \frac{dC_{H_2}}{dt} \cdot \frac{1}{v_{H_2}} ; \quad 3.9$$

$$\hat{R} = \frac{dC_{H_2}}{dt} \cdot \frac{1}{v_{H_2}} \cdot \frac{1}{C_{biomassa}}. \quad 3.10$$

Si è successivamente riportato il logaritmo della velocità di reazione per unità di concentrazione di biomassa in funzione del logaritmo della concentrazione molare di substrato, si è determinato l'ordine della reazione (n) e la costante cinetica (k),

per mezzo di un'interpolazione lineare regressa col metodo dei minimi quadrati. I risultati sono riportati in Figura. 3.2 e in Tabella 3.4.

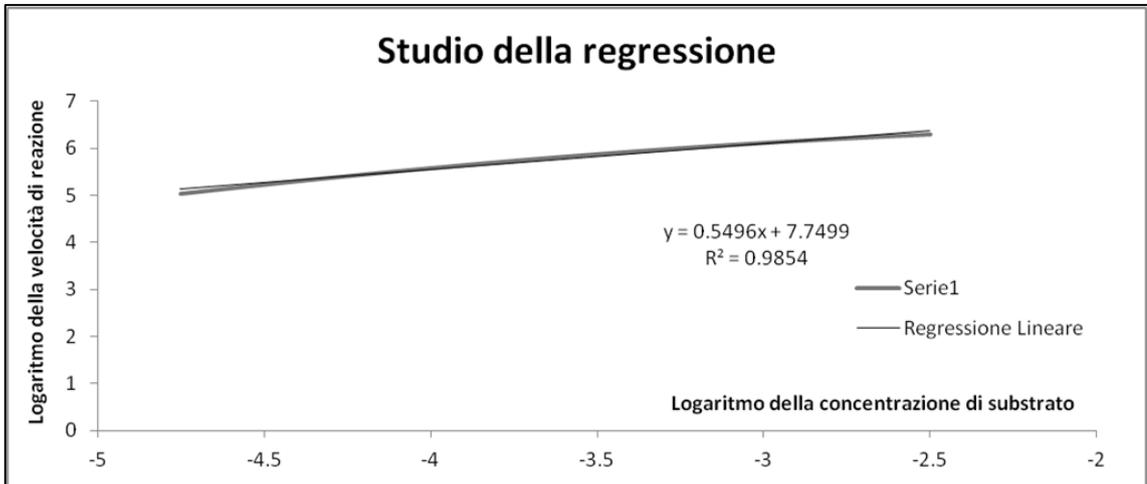


Fig. 3.2 - *Logaritmo della velocità specifica di reazione in funzione del logaritmo della concentrazione molare di saccarosio*

$$\hat{R} = k \cdot C_S^n; \quad 3.11$$

R^2	0.985
n	0.5496
k	2321

Tab. 3.4 - *Parametri della regressione effettuata sul modello di cinetica di letteratura*

Si riporta il confronto tra la velocità di reazione calcolata secondo il modello di letteratura e la velocità di reazione regressa col procedimento descritto sopra.

$$R = \hat{R} \cdot C_{biomassa}; \quad 3.12$$

$$R = k \cdot C_S^n \cdot C_{biomassa}; \quad 3.13$$

Per verificare che l'ipotesi che vede la velocità di reazione espressa da una legge di potenza fosse accettabile, si è calcolata la velocità di degradazione del substrato specifica –per unità di concentrazione di biomassa, espressa in gSSV/L- (v) sia con il modello di Michaelis-Menten fornito in letteratura, sia con il modello regresso ipotizzando una legge di potenza. Il confronto è riportato in Figura 3.4.

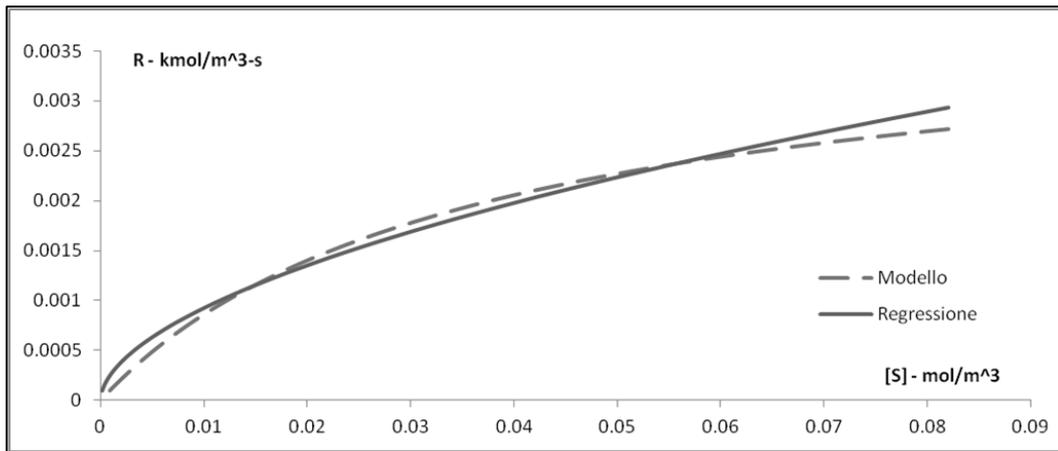


Fig. 3.3 – Confronto tra velocità di reazione calcolata secondo il modello di letteratura (*Modello*) e secondo la legge di potenza con i parametri regressi (*Regressione*), in funzione della concentrazione molare di saccarosio

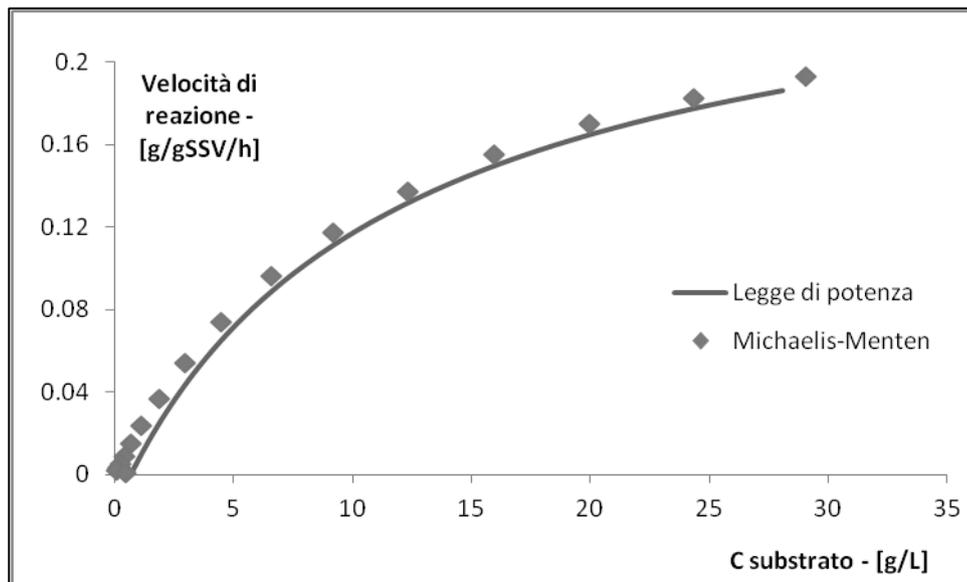


Fig. 3.4 - Confronto tra velocità specifica di reazione calcolata con la cinetica di Michaelis-Menten e con l'approssimazione con legge di potenza, in funzione della concentrazione di saccarosio.

Si è calcolato anche il coefficiente di determinazione, R^2 , che misura l'efficacia di una regressione tanto più il suo valore si avvicina a 1:

$$Sq_{res} = \sum_i^{Np} (y_{v,i} - y_i')^2; \quad 3.14$$

$$Sq_{tot} = \sum_i^{Np} (y_{v,i} - \langle y_v \rangle)^2; \quad 3.15$$

$$R^2 = 1 - \left(\frac{Sq_{res}}{Sq_{tot}} \right); \quad 3.16$$

dove si è indicato con $y_{v,i}$ il valore reale della variabile di interesse (v calcolata secondo la cinetica di Michaelis-Menten, in questo caso), con y_i' il valore corrispondente della variabile di interesse calcolato secondo la regressione e con $\langle y_v \rangle$ la media di tutti i valori reali della variabile di interesse. Il valore del coefficiente di determinazione è $R^2 = 0.998$, valore che conferma che l'approssimazione è ammessa.

Lo sviluppo del modello a biomassa variabile potrà essere affrontato in studi futuri definendo la velocità di reazione attraverso l'implementazione di una "User Defined Function" (UDF). Nonostante il modello semplificato a biomassa costante, per questa reazione, sia chiaramente un assurdo (l'idrogeno è infatti un prodotto associato alla crescita di biomassa), si tenga in considerazione, comunque, che lo scopo principale di questo elaborato di tesi è quello di muovere i primi passi verso lo sviluppo di un modello per simulare una reazione chimica utilizzando dapprima modelli già implementati nel codice di calcolo e, successivamente, sviluppando anche UDF originali.

3.2 Formulazione del modello per una reazione chimica in sistema monofase

Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare un modello per la simulazione della fermentazione anaerobica di saccarosio ad idrogeno in condizioni semplificate, in modo da poter estendere poi il modello alla condizione di reazione eterogenea solido-liquido.

Le ipotesi che stanno alla base di questo modello semplificato sono di seguito riportate.

- 1) *Si è ipotizzato che l'idrogeno prodotto rimanesse in soluzione indefinitamente.*

La concentrazione di idrogeno disciolta nella soluzione acquosa supera di molto la solubilità in acqua alla temperatura e pressione del sistema. Un

modello completo richiederà dunque in futuro l'implementazione di un termine che modelli il desorbimento dell'idrogeno. Per evitare di avere un liquido con una densità non realistica, si è quindi assunta la densità dell'idrogeno pari a quella dell'acqua alla temperatura del sistema. Questa ipotesi, difficilmente accettabile da un punto di vista rigoroso, sarà rimossa negli sviluppi successivi essendo lo scopo di questo studio limitato a sviluppare un metodo di lavoro per l'accoppiamento tra fluidodinamica e reazione chimica in FLUENT.

- 2) *Si è ipotizzato fosse possibile scalare il tempo di reazione da ore a secondi.*

La bioreazione di letteratura è una reazione lenta (tempo di completamento della reazione ~ 60 h) e, vista la necessità di fornire al risolutore numerico un passo temporale compatibile con la stabilità dei calcoli, i tempi di calcolo sarebbero stati inaccettabili per il tipo di studio richiesto. Si è deciso quindi di esprimere la velocità di reazione in secondi, in modo da avere la reazione completa dopo un tempo pari a circa 60s. Nell'applicare questa ipotesi si è assunto che la variazione del rapporto tra tempo caratteristico della reazione chimica e tempi caratteristici degli altri fenomeni all'interno del reattore (ad es. miscelazione, turbolenza, diffusione,...) non modificasse significativamente la fisica del sistema.

- 3) *Si è ipotizzata una massa molecolare per la biomassa.*

Il software FLUENT nell'espressione della velocità di reazione utilizza le concentrazioni molari dei reagenti, per questo motivo è stato necessario fornire una massa molecolare per ogni specie chimica partecipante alla reazione. Nel caso della biomassa, si è ipotizzato una "massa molecolare" di 1'000'000 kg/kmol e si è calcolata la costante cinetica in funzione della concentrazione molare di biomassa. La massa molecolare della biomassa è stata utilizzata solo per il calcolo della concentrazione molare e per il bilancio di materia (Eq. 3.7), che costituisce il vincolo del software nella finestra di dialogo dell'implementazione della reazione chimica.

- 4) *Si è ipotizzata una diffusività media per tutti i composti.*

È possibile modellare il sistema considerando per ogni specie la diffusività corrispondente, tuttavia, essendo lo scopo di questo elaborato quello di sviluppare un metodo e non quello di analizzare un sistema particolare, si è considerata una diffusività media di miscela per ogni componente. In

particolare, si è considerato un valore della diffusività di ogni componente della miscela pari a $1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, questo accorgimento ha permesso un costo computazionale decisamente minore rispetto ad una modellazione di tipo “Full Multicomponent Diffusion”.

- 5) *Si è ipotizzato che la reazione chimica avvenisse in un sistema con campo di moto completamente sviluppato.*

Il primo passo è stato quello di calcolare il campo di moto allo stazionario, senza che avvenisse la reazione chimica. Una volta giunte a convergenza le equazioni del moto, si sono risolte le equazioni tempo dipendenti che modellano il trasporto di specie chimiche (Eq. 1.25). Si è inoltre ipotizzato che i prodotti generati non influenzassero il campo di moto del sistema.

Si è utilizzata una griglia con circa 2'000'000 di celle (Mesh III), le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di soluzione acquosa liquida con le proprietà elencate nella Tabella 3.5, inizialmente ferma, risolvendo le equazioni del moto non tempo dipendenti. La velocità di agitazione è stata impostata a 850 rpm. Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalati non cambiavano più di valore. È stato inserito un valore iniziale per la concentrazione di biomassa e per la concentrazione di saccarosio.

Per descrivere la reazione chimica, sono state risolte le equazioni per il trasporto delle specie (Eq. 1.25) dove, per la descrizione del termine R_i , si è utilizzato il modello “Finite-Rate/Eddy-Dissipation” per una reazione volumetrica, già implementato nel software. L’aver abilitato le equazioni del trasporto di specie chimiche rende possibile la definizione di un materiale di miscela (Mixture Material), che è un insieme di specie e di leggi che ne regolano il comportamento. Le specie che sono state inserite nel materiale di miscela, con le relative proprietà, sono riportate in tabella 3.5.

Per la reazione volumetrica si sono forniti i parametri riportati in Tabella 3.6 e in Tabella 3.7.

La viscosità è stata ipotizzata costante e uguale alla viscosità dell’acqua liquida alle condizioni di temperatura e pressione del sistema, la densità della miscela (ρ_{mix}) è stata calcolata con un modello pesato sui volumi dei componenti:

$$\rho_{mix} = \frac{1}{\sum_i Y_i / \rho_i} \quad 3.17$$

Dove:

Y_i è la frazione in massa dell' i -esimo componente;

ρ_i è la densità della specie i -esima.

Nome	Densità	Massa molecolare
Acido Acetico	1050	60.05
Acido Butirrico	959.5	88.11
Idrogeno	998*	2.02
Saccarosio	1590	342.30
Biomassa	998**	1'000'000.00*
Acqua	998	18.01

Tab. 3.5 - Proprietà delle specie presenti in miscela

*: si vedano le ipotesi ad inizio sezione

** : si è ipotizzata una densità pari a quella dell'acqua per la biomassa uniformemente dispersa in fase omogenea.

Reagente	Coefficiente stechiometrico	Rate Exponent	Prodotto	Coefficiente stechiometrico	Rate Exponent
Saccarosio	1	0.5496	Acido Acetico	0.171	0
Biomassa	0	1	Acido Butirrico	1.360	0
			Idrogeno	1.989	0
			Acqua	11.560	0

Tab. 3.6 - Parametri relativi alla reazione chimica

Fattore Pre-Esponenziale	Energia di Attivazione [J/kmol]	Esponente della temperatura
2321	0	0

Tab. 3.7 - Parametri relativi alla cinetica della reazione chimica

Per dettagli sulle voci si veda il capitolo 1, paragrafo 1.5.3, per dettagli sui valori numerici si veda il paragrafo 3.1.

È stato già specificato che si è dapprima calcolato il campo di moto con metodologia MRF stazionaria, quindi si è effettuato il calcolo della reazione chimica con equazioni tempo dipendenti. Il modello di reazione “Finite-Rate/Eddy-Dissipation”, in particolar modo il modello “Eddy-Dissipation”, introduce dei valori diversi da zero per le concentrazioni di specie inizializzate con concentrazione nulla se il risolutore numerico è impostato per soluzioni stazionarie. Quando si imposta il risolutore numerico per il calcolo del transitorio, sarà quindi necessario reinizializzare le concentrazioni di tutte le specie ad i valori desiderati.

I risultati del calcolo sono stati registrati ad ogni iterazione. In particolar modo sono state monitorate le concentrazioni molari di idrogeno e saccarosio, mediate su tutto il volume di reazione.

Si riportano in Figura 3.5 i risultati, confrontati con le equazioni del modello di letteratura.

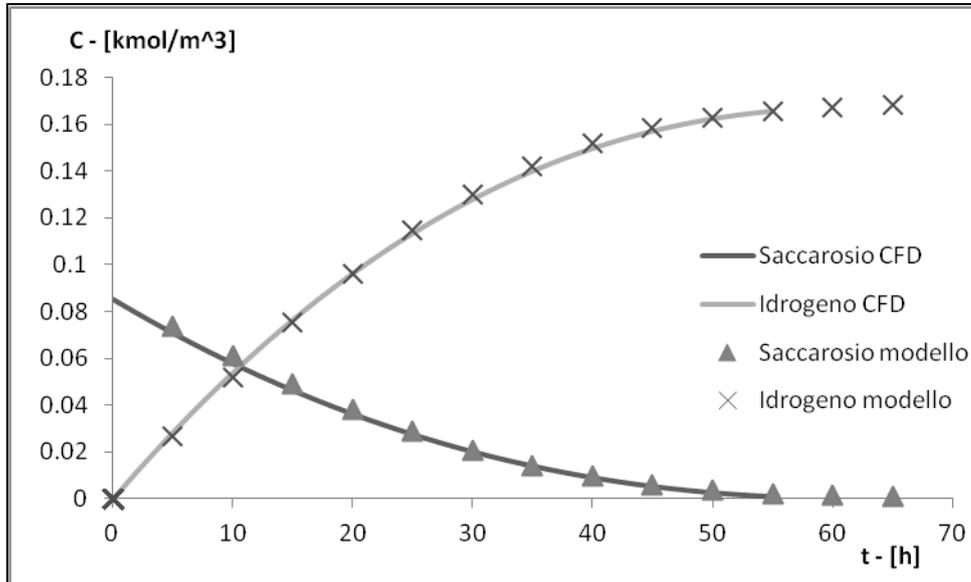


Fig. 3.5 - Confronto tra dati ottenuti con la simulazione numerica e dati relativi al modello di letteratura, relativi al consumo di saccarosio e produzione di idrogeno

L'accordo tra i risultati ha consentito di concludere che l'implementazione del modello cinetico in FLUENT è stata effettuata con successo.

3.3 Formulazione del modello per una reazione chimica in sistema bifase solido-liquido

Lo scopo è quello di modellare una reazione eterogenea solido-liquido, per fare questo si è modificato il modello sviluppato per la reazione in fase omogenea: rimangono pertanto valide le ipotesi fatte per questo primo modello. Come proprietà della fase dispersa si sono utilizzate quelle della fase dispersa presente nei sistemi bifase descritti nella Tabella 2.6 e diametro delle particelle pari a 115 μ m.

Si riportano in questo paragrafo i modelli utilizzati per la descrizione del sistema bifase reagente. Si è modellata la distribuzione di fase dispersa con il modello presentato al paragrafo 2.3.

L'introduzione di una seconda fase reagente non permette di utilizzare uno schema di reazione predefinito del software (come invece è possibile nel caso di reazione in fase omogenea, oggetto del paragrafo 3.2), per questo motivo è necessario abilitare le equazioni per il trasporto delle specie chimiche (equazione Eq. 1.25) dove il termine R_i inerente la reazione sarà immesso dall'esterno a mezzo di una User-Defined Function (UDF). L'aver abilitato le equazioni per il trasporto delle specie rende possibile inserire dei materiali di miscela, come già evidenziato nel paragrafo 3.2. Le specie, con relative proprietà sono riportate in Tabella 3.8 e 3.9.

La viscosità è stata ipotizzata costante e uguale alla viscosità dell'acqua liquida alle condizioni di temperatura e pressione del sistema per entrambe le miscele, la densità della miscela "Water Mixture" (ρ_{mix}) è stata calcolata con un modello pesato sui volumi dei componenti (3.17).

Water Mixture		
Nome	Densità	Massa Molecolare
Acido Acetico	1050	60.05
Acido Butirrico	959.5	88.11
Idrogeno	998*	2.02
Saccarosio	1590	342.30
Acqua	998	18.01

Tab. 3.8 - Tabella riassuntiva delle proprietà delle specie in miscela acquosa

*: si vedano le ipotesi al paragrafo 3.2

Bio Mixture		
Nome	Densità	Massa Molecolare
Biomassa	2470	1'000'000.00*

Tab. 3.9 - *Tabella riassuntiva delle proprietà del materiale di miscela “Bio Mixture”*

*: si vedano le ipotesi al paragrafo 3.2

Per la definizione delle due fasi, si è proceduto in modo analogo a come già descritto nel paragrafo 2.3, in particolar modo, come fase primaria si è definita la miscela acquosa (water mixture) e come fase dispersa il materiale di miscela composto da sola biomassa (Bio Mixture) con diametro delle particelle di 115 μ m. Si è utilizzata la correlazione di Schiller-Naumann per il calcolo del coefficiente di attrito e si è impostata la reazione chimica nel pannello di interazione tra le fasi. Tramite questa finestra di dialogo è possibile definire reagenti, prodotti e relativi coefficienti stechiometrici della reazione, che vengono riassunti nella tabella 3.10.

Reagente	Coefficiente stechiometrico	Prodotto	Coefficiente stechiometrico
Saccarosio	1	Acido Acetico	0.171
Biomassa	0	Acido Butirrico	1.360
		Idrogeno	1.989
		Acqua	11.560

Tab. 3.10 - *Coefficienti stechiometrici delle specie partecipanti alla reazione.*

Nonostante la biomassa abbia coefficiente stechiometrico uguale a zero, è importante aggiungerla nel pannello di controllo per poter poi calcolare la velocità di reazione, che deve essere fornita tramite UDF dall'utente. L'UDF scritta per implementare la reazione chimica nel caso di sistema bifase, è riportata in appendice A.

Con l'UDF scritta per definire la velocità di reazione, si calcolano, per ogni cella di del dominio, le concentrazioni dei reagenti e, successivamente, la velocità di reazione.

Quello che è importante sottolineare è il modo in cui si sono calcolate le concentrazioni molari dei reagenti e come si è calcolata la velocità di reazione.

Le concentrazioni molari dei componenti sono state calcolate con le seguenti righe di codice:

$$ci=C_VOF(c,t_reactant)*yi[0][sp_id]*C_R(c,t_reactant)/mw[dindex][sp_id];$$

$$cb= C_VOF(c,pt)* C_R(c,pt)/mw[dindex_bio][sp_id_bio];$$

dove ci , che rappresenta la concentrazione di saccarosio all'interno della cella di calcolo in esame, è stata calcolata moltiplicando la frazione volumetrica della fase primaria (all'interno della cella di calcolo) per la concentrazione molare del saccarosio nella fase primaria (sempre relativa alla stessa cella di calcolo). Analogamente è stato fatto per calcolare cb , concentrazione molare di biomassa all'interno della cella di calcolo in esame.

La velocità di reazione è stata calcolata in due stadi, secondo le seguenti equazioni:

$$R' = R_e \cdot \log(ci) + \log(cb) \quad 3.18$$

$$R = k * R' \quad 3.19$$

Dove R_e è il rate exponent del saccarosio e k è la costante cinetica. Questo espediente è stato utilizzato per migliorare la convergenza numerica.

Prima di poter utilizzare la fluidodinamica computazionale come strumento completamente predittivo, si sono eseguite delle simulazioni volte a verificare che l'introduzione di variazioni nel modello potessero comunque riprodurre l'andamento dei dati sperimentali. Vengono elencati di seguito i passi che hanno portato alla convalida del modello:

- *Studio della reazione chimica in fase omogenea (Paragrafo 3.2);*
- *Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, senza gradienti di concentrazione (fase secondaria omogeneamente dispersa);*
- *Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, con distribuzione reale di concentrazione nel caso di alto numero di giri dell'agitatore (biomassa completamente sospesa).*

3.3.1 Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, senza gradienti di concentrazione (fase secondaria omogeneamente dispersa);

Lo scopo dello studio è quello di verificare che le ipotesi formulate per la reazione in fase omogenea (Paragrafo 3.2) fossero applicabili anche nel caso di reazione eterogenea. Il punto di partenza di questo studio sono pertanto le sopracitate ipotesi.

Si è utilizzata una griglia con circa 2'000'000 di celle (Mesh III), le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di soluzione acquosa liquida con le proprietà elencate nella Tabella 3.8. Il campo di moto della miscela, inizialmente ferma, è stato determinato risolvendo le equazioni del moto allo stato stazionario. La velocità di agitazione è stata impostata a 850 rpm. Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalari non cambiavano più di valore. È stato inserito un valore iniziale per la concentrazione di saccarosio.

Dopo aver completato la risoluzione del campo di moto monofase, si sono inseriti nel reattore 48.19g di biomassa come seconda fase (frazione volumetrica, v_f , pari a 0.002), con le proprietà elencate nella Tabella. 3.9 e diametro $115\mu\text{m}$, in modo da avere nel sistema simulato la stessa concentrazione di biomassa presente nel sistema di letteratura. È evidente che nel caso in cui il reattore consenta una omogenea distribuzione dei reagenti, l'ipotesi di perfetta miscelazione, alla base dei modelli semplificati, non influenza i risultati che pertanto coincidono con la soluzione CFD. La biomassa introdotta è stata uniformemente distribuita all'interno del volume, come mostrato nella seguente figura che rappresenta la distribuzione della frazione volumetrica di biomassa all'interno del reattore.

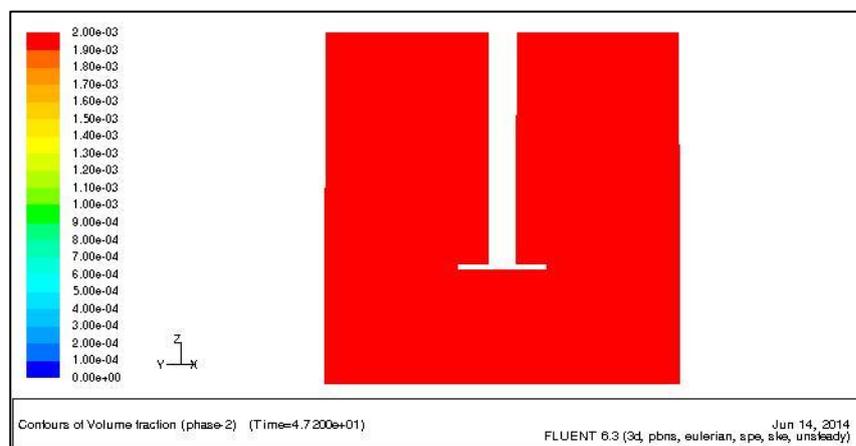


Fig. 3.6 - Distribuzione di biomassa all'interno del reattore

A questo punto è stata avviata la soluzione delle equazioni per il trasporto delle specie chimiche (Eq. 1.25) con il termine R_i modellato secondo la UDF presentata all'inizio di questo paragrafo. I risultati sono stati successivamente comparati con il modello di letteratura (Paragrafo 3.1), come mostrato nelle Figure 3.7-3.9.

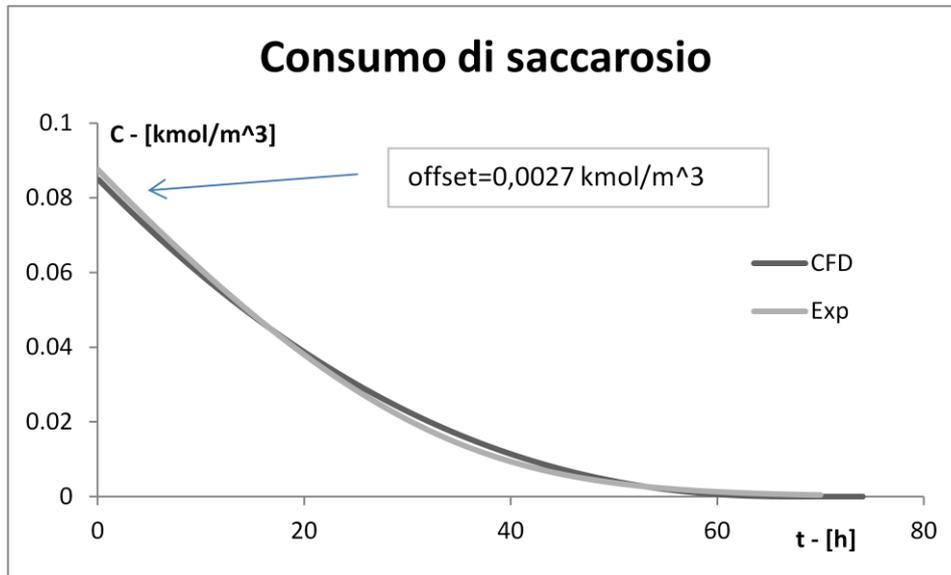


Fig. 3.7 - Evoluzione temporale della concentrazione molare di saccarosio. Risultati del modello semplificato desunto da letteratura (Exp) e della simulazione fluidodinamica (CFD)

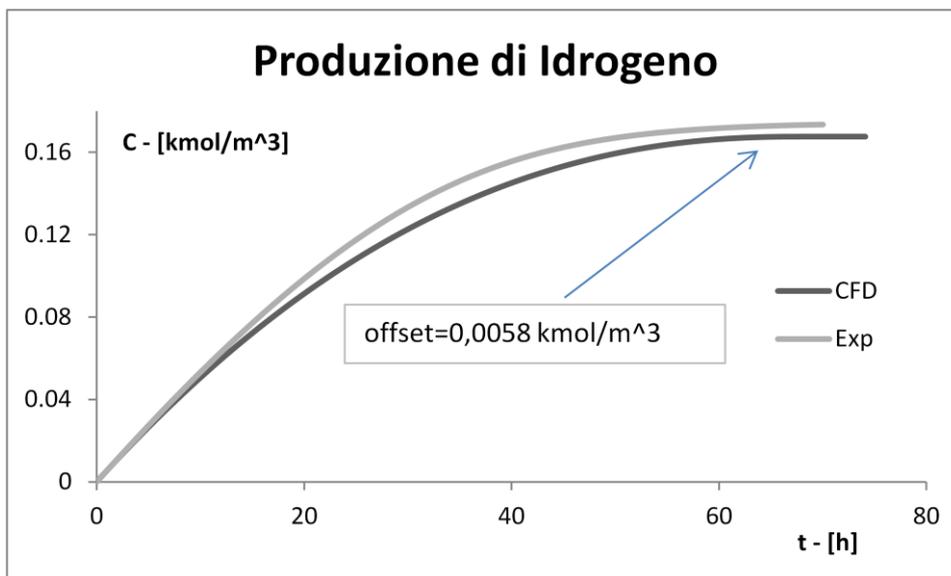


Fig. 3.8 - Evoluzione temporale della concentrazione molare di idrogeno. Risultati del modello semplificato desunto da letteratura (Exp) e della simulazione fluidodinamica (CFD)

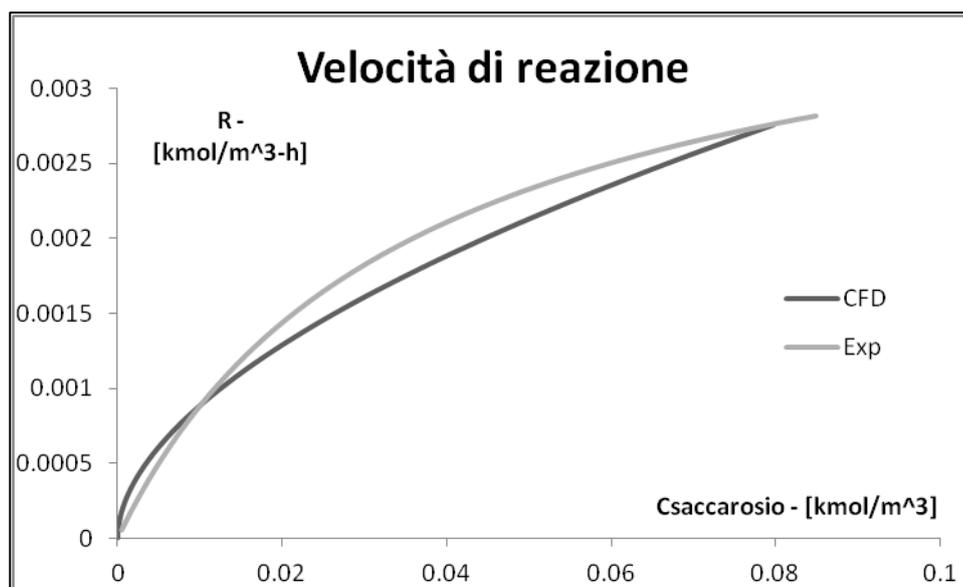


Fig. 3.9 - Evoluzione temporale della velocità di reazione. Risultati del modello semplificato desunto da letteratura (Exp) e della simulazione fluidodinamica (CFD)

I coefficienti di determinazione della curva “CFD” rispetto alla curva “Exp” sono riportati nella Tabella 3.11, dove con “Exp” si sono indicati i dati relativi al modello semplificato di letteratura e con “CFD” i dati relativi al modello numerico.

	Saccarosio	Idrogeno	Velocità di reazione
R^2	0.997	0.978	0.979

Tab. 3.11 - Coefficienti di determinazione delle curve nelle figure 3.7-3.9

Come è possibile osservare, il confronto conduce a risultati quasi sovrapponibili confermando la corretta implementazione delle equazioni della velocità di reazione nel codice fluidodinamico.

Nei grafici relativi al consumo di reagente e generazione di prodotto si nota un offset dovuto alla diversa quantità iniziale di saccarosio tra le condizioni ricavate per il modello di letteratura e i dati CFD. Questa differenza deriva dall'ipotesi semplificata sulla densità della miscela (ρ_{mix}) riportata al paragrafo 3.2. La concentrazione iniziale di saccarosio viene infatti immessa in FLUENT tramite frazione in massa ($wt\%_{sacc,0}$).

$$wt\%_{sacc,0} = \frac{c_{sacc,0}}{\rho_{mix}} \quad 3.20$$

Dove si è indicato con $c_{sacc,0}$ la concentrazione iniziale di saccarosio, impostata pari a 30g/L, come indicato nel lavoro di riferimento (Mu et al., 2005), ρ_{mix} è stata assunta pari a 1005.07 kg/m³, come calcolato dall'equazione 3.17. Con queste ipotesi, la frazione in massa iniziale di saccarosio risulta pari a 0.0298.

3.3.2 Studio della reazione chimica in fase eterogenea solido-liquido, in presenza di gradienti di concentrazione (distribuzione reale di fase solida).

Con questo studio si è voluto validare il modello nel caso di distribuzione reale di concentrazione di biomassa, nelle condizioni di biomassa completamente sospesa, rimangono valide le ipotesi viste al paragrafo 3.2.

Per la simulazione, si è utilizzata una griglia con circa 2'000'000 di celle (Mesh III), le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di soluzione acquosa liquida con le proprietà elencate nella Tabella 3.8, inizialmente ferma, contenente la fase secondaria uniformemente dispersa nel volume del sistema. Sono stati immessi nel sistema 48.19g di biomassa come seconda fase (frazione volumetrica, v_f , pari a 0.002) con le proprietà elencate in Tabella 3.9 e diametro delle particelle pari a 115 μ m, in modo da avere nel sistema simulato la stessa concentrazione di biomassa presente nel sistema descritto nella pubblicazione di riferimento. È stato inserito un valore iniziale per la concentrazione di saccarosio. Si sono risolte le equazioni del moto bifase allo stato stazionario, con velocità di agitazione impostata a 850 rpm. Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalati non cambiavano più di valore.

In queste condizioni il sistema non si discosta molto dalle condizioni di biomassa omogeneamente dispersa, com'è possibile vedere dalla mappa di distribuzione di concentrazione di biomassa riportata in Figura 3.10.

A questo punto si sono introdotte le equazioni per il trasporto delle specie chimiche (1.25) con il termine Ri modellato secondo la UDF presentata ad inizio di questo paragrafo. I risultati sono stati successivamente comparati con il modello di reazione a biomassa dispersa senza gradienti di concentrazione di fase solida

(indicato come “patch”, dal nome del comando utilizzato per immettere la biomassa nel sistema). I risultati sono riportati in Figura 3.11.

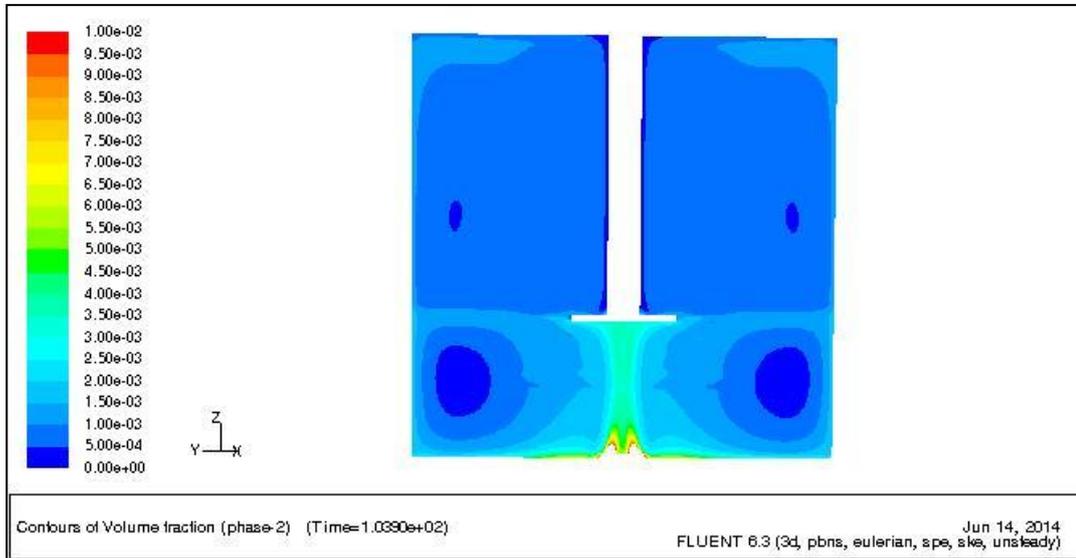


Fig. 3.10 - Distribuzione della frazione volumetrica della fase solida all'interno del reattore

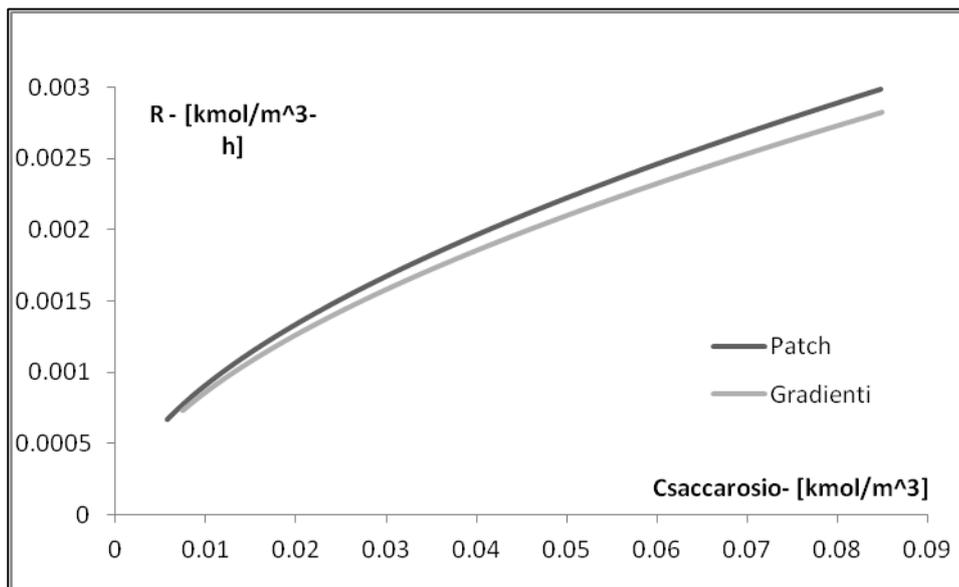


Fig. 3.11 - Confronto tra velocità di reazione nel caso di biomassa uniformemente distribuita all'interno del reattore (Patch) e nel caso di presenza di gradienti di concentrazione di fase solida (Gradienti)

Com'è possibile osservare, i due casi danno luogo a risultati quasi sovrapponibili, come confermato anche quantitativamente dal coefficiente di determinazione, calcolato rispetto alla curva della velocità di reazione senza gradienti di concentrazione di biomassa, pari a $R^2 = 0.987$.

È stato simulato, inoltre, lo stesso sistema descritto ad inizio di paragrafo contenente, però, 24.10g di biomassa (frazione volumetrica, vf, pari a 0.001). Lo scopo di questa variazione era quello di osservare se la simulazione numerica rimanesse attendibile anche dopo un cambio di condizioni operative. Si è quindi andata a sondare la robustezza del modello. I risultati ottenuti da questa simulazione sono stati confrontati con i risultati ottenuti senza gradienti di concentrazione di fase solida (presentati al paragrafo 3.3.1) e indicati sempre come "Patch". Si è successivamente calcolata la velocità di reazione specifica (\hat{R}), come definita nell'equazione 3.21, per entrambi i casi oggetto del confronto. Il confronto così ottenuto ha permesso di trovare un coefficiente di determinazione direttamente comparabile con lo stesso ottenuto per la simulazione a gradienti di concentrazione di biomassa "reali" e frazione volumetrica pari a 0.002.

$$\hat{R} = R/m_{bm} \quad 3.21$$

Dove si è indicato con R la velocità di reazione (espressa in $\frac{kmol}{m^3h}$) e con m_{bm} la massa di fase solida contenuta nel sistema (espressa in kg).

Si riportano nelle Figure 3.12-3.14 i risultati delle simulazioni.

Il coefficiente di determinazione relativo alla velocità di reazione specifica rispetto alla velocità di reazione calcolata senza gradienti di concentrazione di biomassa è:

$$R^2 = 0.980.$$

Come ci si aspettava, si nota come la velocità di produzione di idrogeno, nel caso di sistema con una frazione volumetrica di fase solida pari a 0.001, sia minore rispetto alla velocità di produzione di idrogeno nel sistema analogo ma con il doppio della biomassa. Essendo però la fase solida completamente sospesa in entrambi i casi, la velocità specifica di reazione risulta essere essenzialmente la stessa, confermando la robustezza del modello.

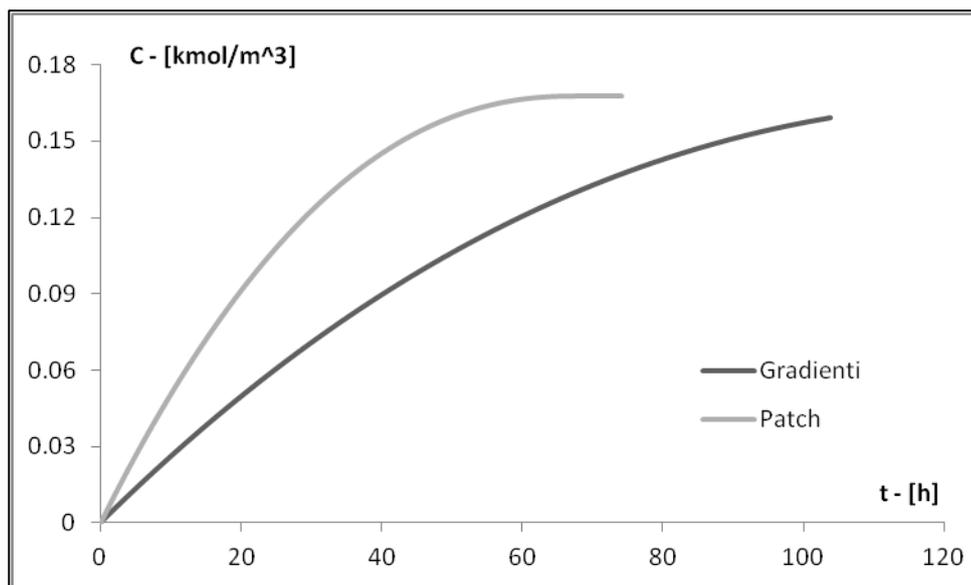


Fig. 3.12 - Confronto tra la concentrazione molare di idrogeno in funzione del tempo di reazione, nel caso di biomassa uniformemente distribuita all'interno del reattore (Patch) e nel caso di presenza di gradienti di concentrazione di fase solida (Gradienti)

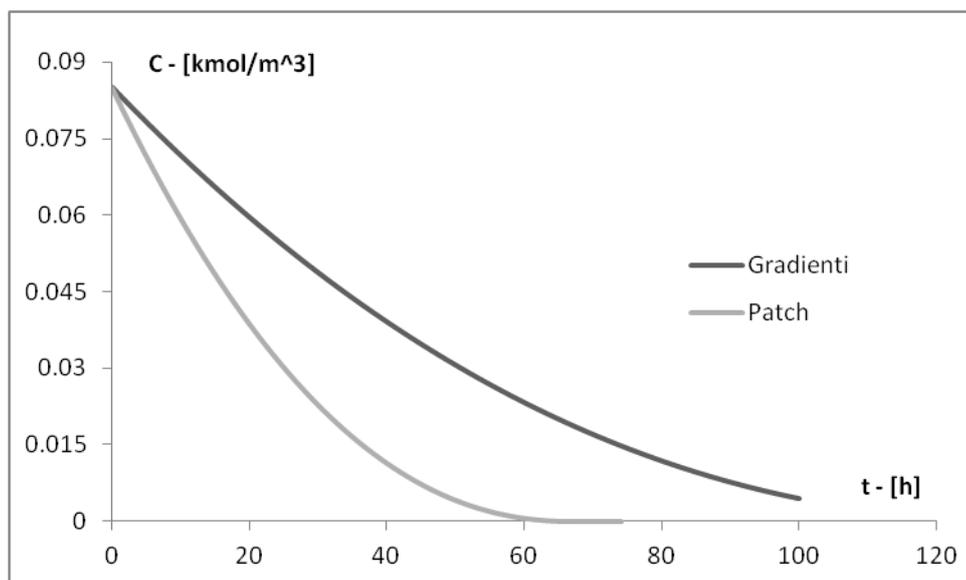


Fig. 3.13 - Confronto tra la concentrazione molare di saccarosio in funzione del tempo di reazione, nel caso di biomassa uniformemente distribuita all'interno del reattore (Patch) e nel caso di presenza di gradienti di concentrazione di fase solida (Gradienti)

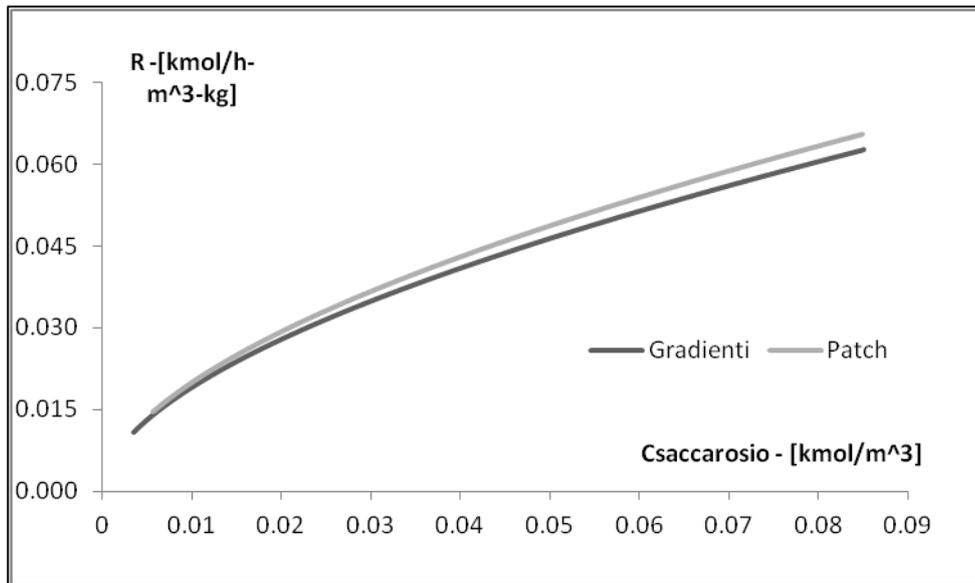


Fig. 3.14 - Confronto tra velocità di reazione specifica in funzione della concentrazione molare di saccarosio, nel caso di biomassa uniformemente distribuita all'interno del reattore (Patch) e nel caso di presenza di gradienti di concentrazione di fase solida (Gradienti)

3.4 Applicazioni del modello sviluppato

Con le simulazioni descritte nel seguito, si sono voluti valutare i possibili vantaggi nell'applicazione della fluidodinamica computazionale a reattori funzionanti in diverse condizioni operative

3.4.1 Reazione lenta – influenza della velocità di agitazione sulla velocità di reazione

La produzione di bio-idrogeno è verosimilmente indirizzata ad utilizzi energetici (pile a combustibile, motori a combustione interna,...), nel caso in esame, a causa della cinetica di reazione lenta, il sistema andrebbe agitato per diverse ore comportando un rilevante dispendio di energia. Lo scopo di questo studio non è tanto quello di risolvere questo problema di ricerca di un ottimo, quanto quello di proporre un modello che possa essere utilizzato nella identificazione del comportamento dei sistemi come nel caso appena esemplificato.

Le simulazioni sono state effettuate utilizzando lo stesso approccio già descritto nella sezione precedente, risolvendo le equazioni del moto bifase allo stazionario, con velocità di agitazione impostata a 150rpm, 300rpm, 500rpm e con una frazione volumetrica di biomassa pari a 0.001.

Al diminuire del numero di giri dell'agitatore (N), la biomassa presenta gradienti di concentrazione più o meno marcati all'interno del volume di reazione, di conseguenza ci si può attendere di avere una produzione di idrogeno non più omogenea in tutto il sistema. Le mappe che mostrano la distribuzione di concentrazione di biomassa, al variare di N, sono riportate nelle Figure 3.15-3.17: per rendere significativo il confronto, si riporta il range di frazione volumetrica che va da 0 a 1%.

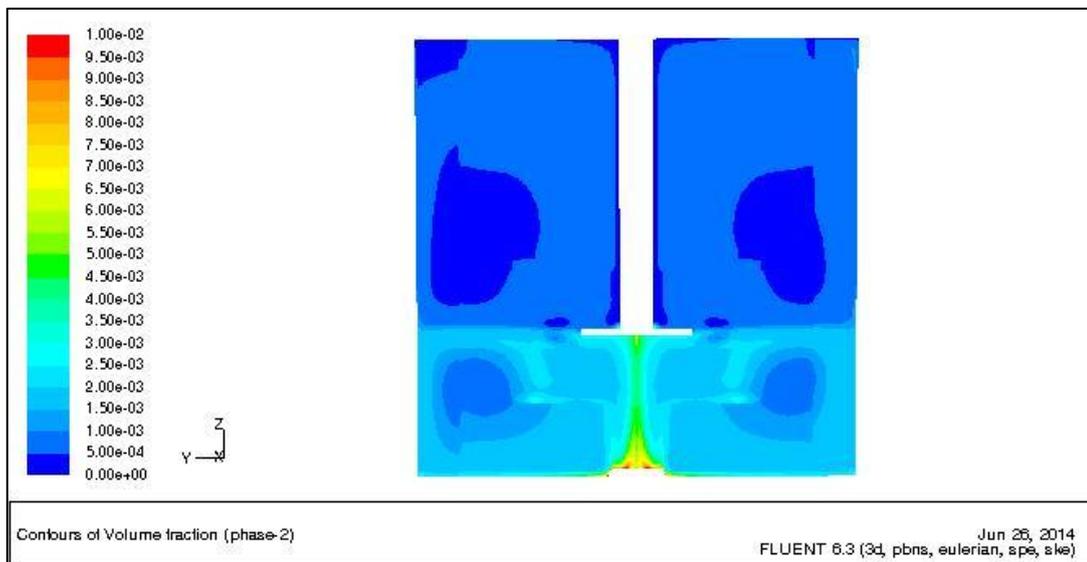


Fig. 3.15 - *Distribuzione di biomassa (frazione volumetrica), per una velocità di agitazione di 500rpm, in un piano verticale a 45° tra 2 setti frangi vortice successivi.*

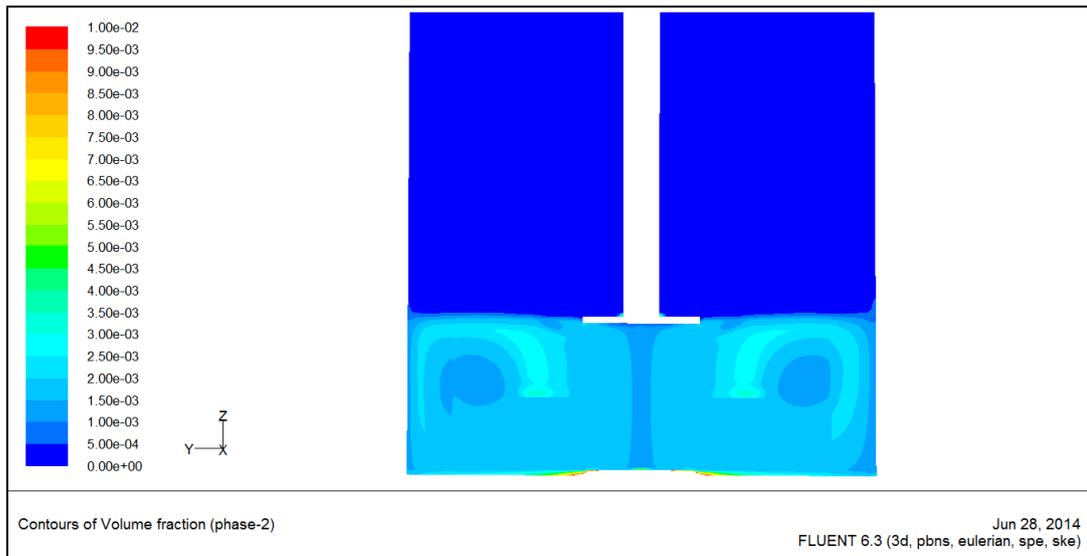


Fig. 3.16 - *Distribuzione di biomassa (frazione volumetrica), per una velocità di agitazione di 300rpm, in un piano verticale a 45° tra 2 setti frangi vortice successivi.*

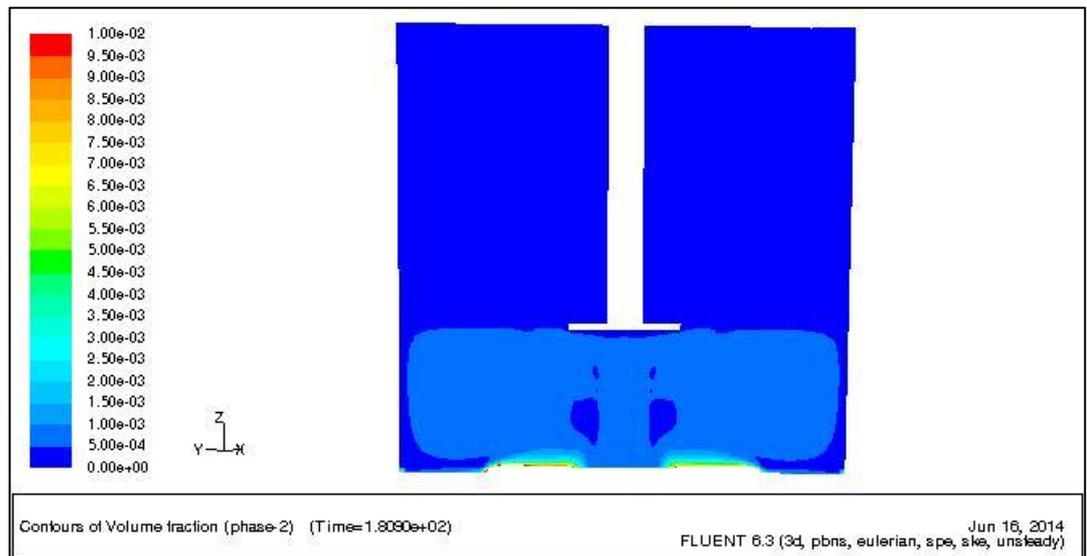


Fig. 3.17 - *Distribuzione di biomassa (frazione volumetrica), per una velocità di agitazione di 150rpm, in un piano verticale a 45° tra 2 setti frangi vortice successivi.*

A questo punto si sono introdotte le equazioni per il trasporto delle specie chimiche (Eq. 1.25) con il termine Ri modellato secondo la UDF presentata ad inizio del paragrafo 3.3. Si riportano nelle Figure 3.18-3.20 i risultati delle simulazioni relative alle diverse condizioni di agitazione.

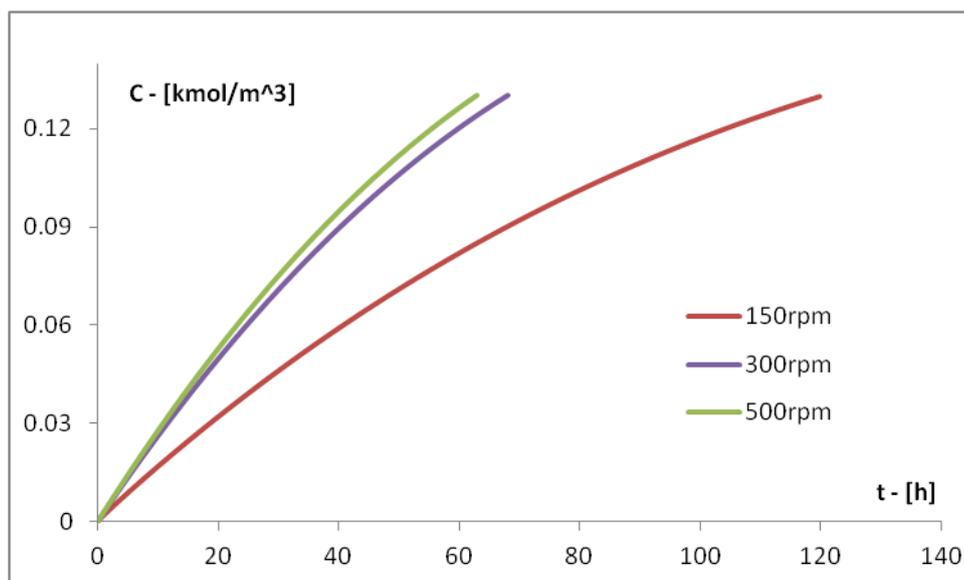


Fig 3.18 – andamento della concentrazione molare di idrogeno nel volume del reattore, in funzione del tempo di reazione

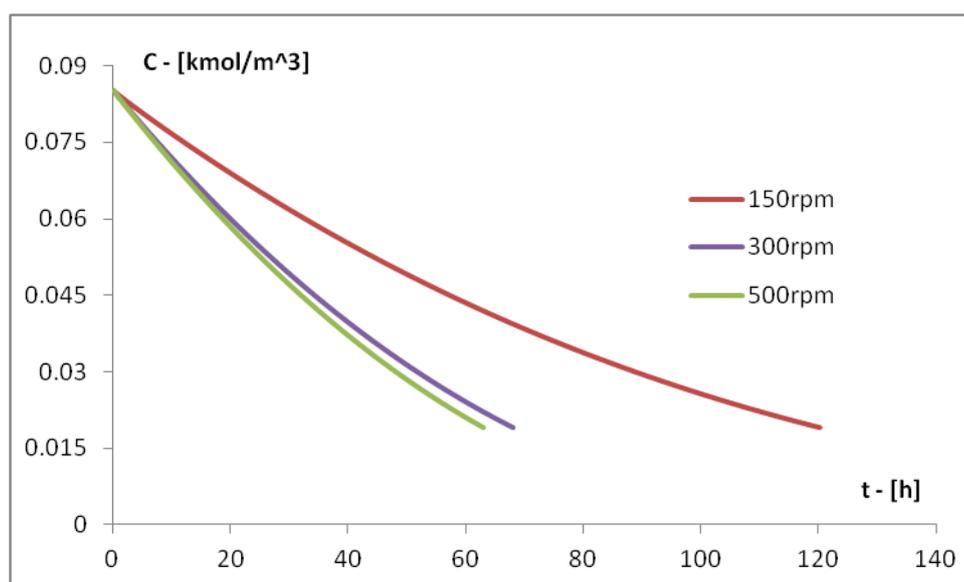


Fig 3.19 – andamento della concentrazione molare di saccarosio nel volume del reattore, in funzione del tempo di reazione

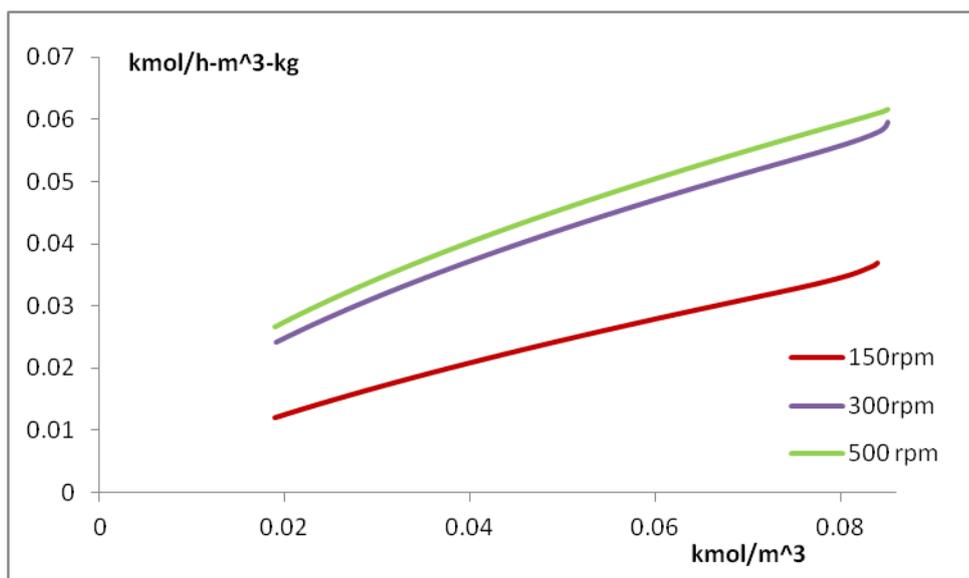


Fig 3.20 – andamento della velocità di reazione specifica in funzione della concentrazione molare di reagente

A titolo di esempio, per le diverse condizioni di agitazione si riporta in Tabella 3.12 l'energia necessaria per produrre 31.0 L di idrogeno ($P=1\text{ atm}$, $T=25^\circ\text{C}$), pari a circa 75% della produzione totale. Con uno studio di questo tipo, è possibile ottimizzare la produzione di bio-idrogeno modificando numero di giri dell'agitatore e quantità di biomassa sospesa nel reattore.

	500 rpm	300 rpm	150 rpm
Tq (N-m)	0.152	0.049	0.012
P (W)	7.97	1.53	0.19
t_mixing (h)	63	68	119.9
E (kJ)	1807	374	81

Tab.3.12 - Tabella riassuntiva dell'energia necessaria per la produzione di idrogeno

Dove Tq rappresenta la coppia, calcolata come risultante del momento totale del sistema calcolato sulle pareti fisse del reattore, ω è la velocità di rotazione della girante, P è la potenza, t_{mixing} è il tempo necessario ad avere nel reattore una concentrazione media di 0.13 kmol/m^3 , infine E rappresenta l'energia necessaria per produrre 31.0 L di idrogeno. P è stata calcolata come:

$$P = Tq \cdot \omega \quad 3.22$$

L'energia è stata calcolata come:

$$E = P \cdot t_{mixing} \quad 3.23$$

Come ci si poteva aspettare, l'energia richiesta per la produzione di idrogeno diminuisce al diminuire della velocità di agitazione. La velocità di agitazione di 500rpm, è superiore a N_{js} delle particelle considerate e la fase solida è completamente sospesa. La velocità di agitazione di 300rpm è di poco inferiore a N_{js} e, per questo motivo, la velocità di reazione si discosta poco dal valore calcolato in condizioni di fase completamente sospesa. Per un'ottimizzazione della produzione va tenuto anche in considerazione il tempo in cui un impianto rimane occupato e non può essere utilizzato per un nuovo ciclo produttivo. Grazie ad un'analisi come quella appena proposta è possibile trovare la configurazione migliore dell'impianto al variare delle produzione richiesta.

3.4.2 Reazione lenta – confronto tra due geometrie differenti: biomassa adesa e sospesa

Con questo studio si vuole applicare la CFD alla modellazione completamente predittiva di un possibile scenario di interesse. Disperdendo biomassa nel volume di reazione di un sistema batch ci sarà il problema, a fine operazione, di dover separare prodotti (non solo idrogeno, ma acido acetico, acido butirrico,...) dalla biomassa. Questo problema può essere evitato immettendo dei supporti nel reattore per l'attecchimento della biomassa che impediscano che quest'ultima si disperda nel sistema. La geometria del sistema a biomassa adesa preso in esame è riportato in Figura 3.21.

Dove si possono vedere in viola i supporti per l'attecchimento della biomassa (indicati talvolta come sacchetti). I quattro supporti di forma cilindrica si innestano nel coperchio del reattore a 45° rispetto ai setti, si estendono parallelamente all'asse del reattore per una lunghezza di circa 5/6 dello stesso. I sacchetti sono stati modellati come mezzo poroso, aggiungendo un termine di generazione di quantità di moto (S_i) alle equazioni standard del moto del fluido.

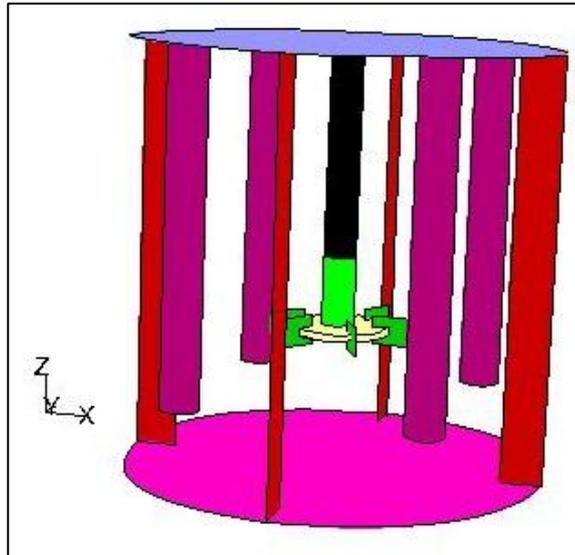


Fig. 3.21 - Reattore a biomassa adesiva.

Questo termine si compone di due parti: un termine che tiene conto delle dissipazioni viscoso (legge di Darcy) e un termine che tiene conto delle dissipazioni inerziali. Nel caso di mezzo poroso omogeneo, l'equazione che descrive il termine S_i diventa:

$$S_i = - \left(\frac{\mu}{\alpha} v_i + C_2 \frac{1}{2} \rho v_i^2 \right) \quad 3.24$$

Dove si è indicato con:

μ = la viscosità dinamica del fluido

v_i = la velocità del fluido lungo la direzione i ($i= x,y,z$)

ρ = la densità del fluido

α = la permeabilità

C_2 = il coefficiente di resistenza inerziale.

Il software permette di inserire, tramite finestra di dialogo integrata, il termine $1/\alpha$ sotto il nome di "Viscous Resistance" e il termine C_2 sotto il nome di "Inertial Resistance".

In tabella 3.14 si riportano i valori utilizzati nello studio presentato in questa sezione.

Viscous Resistance =	228400	m ⁻²
Inertial Resistance =	210	m ⁻¹
Fluid Porosity =	0.5236	

Tab. 3.13 – *parametri del mezzo poroso utilizzati nelle simulazioni*

Tali parametri sono utilizzati dal software esclusivamente per la determinazione del campo di moto, per descrivere il grado di vuoto di un mezzo poroso c'è bisogno di fornire un altro parametro: la porosità del mezzo (Fluid Porosity) definita come:

$$Fluid_Porosity = VOF/V_{tot} \quad 3.25$$

Con VOF volume del fluido e V_{tot} volume totale.

La reazione è stata modellata come reazione in fase omogenea e si è ipotizzata una reazione volumetrica che avvenisse soltanto nella zona dei supporti. Con queste premesse, il software avrebbe risolto le equazioni per la generazione di specie chimiche soltanto nei “vuoti” del mezzo poroso, ovvero nella zona tra una sfera e l'altra (dove si è ipotizzato che la biomassa fosse costituita di particelle rigide sferiche, si veda la figura Fig. 3.22), quando invece si sarebbe voluto l'esatto contrario, ovvero che la reazione avvenisse nel volume della biomassa. Per ovviare a questo inconveniente, si è dato come parametro di porosità il grado di pieno.

Il software calcola la reazione volumetrica in mezzi porosi in un volume di reazione pari a:

$$V_{reac} = V_{dom} \cdot Fluid_Porosity \quad 3.26$$

Con V_{reac} effettivo volume della reazione e V_{dom} volume nel quale è stata definita la reazione, in questo caso i sacchetti.

Il grado di pieno è stato calcolato ipotizzando le sfere di biomassa di raggio unitario e ordinate secondo lo schema raffigurato in Figura 3.22 e con i dati riportati in Tabella 3.14.

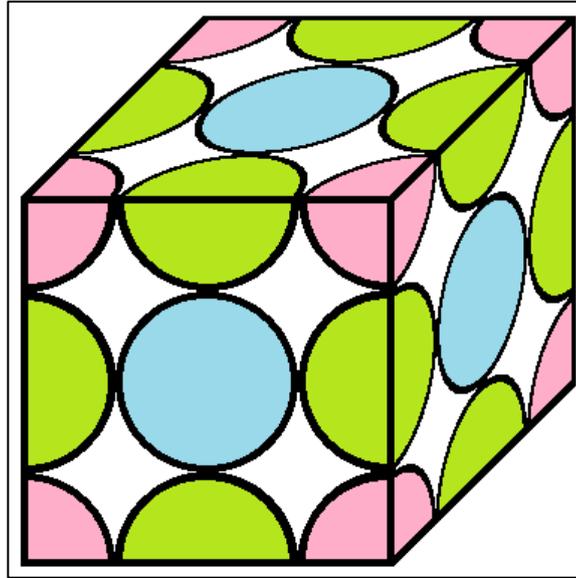


Fig. 3.22 - Schema di impacchettamento della biomassa all'interno dei supporti

geometria	quantità	Volume
$\frac{1}{8}$ di sfera (in rosso)	8	$\frac{4}{3} \pi$
$\frac{1}{4}$ di sfera (in verde)	12	4π
$\frac{1}{2}$ di sfera (in blu)	6	4π
1 sfera (non visibile)	1	$\frac{4}{3} \pi$
$V_{\text{biomassa,tot}}$		$\frac{32}{3} \pi$
V_{cubo}		64
Fluid_Porosity		0.5236

Tab. 3.14 - Tabella che elenca i parametri utilizzati per il calcolo della *Fluid_Porosity*

Come risultato finale, si ha che la reazione avviene con una cinetica del tipo:

$$R = k' \cdot C_{\text{sacc}}^n \quad 3.27$$

nel volume specificato, con $k'=5.7329$ e $n=0.5496$ e

$$k' = k \cdot \rho_{\text{BM}} / mW_{\text{BM}} \quad 3.28$$

con:

k = costante cinetica della reazione presentata nel paragrafo 3.1;

ρ_{BM} = densità della biomassa;

$m_{w_{BM}}$ = massa molecolare della biomassa, secondo le ipotesi presentate nel paragrafo 3.2

Per le simulazioni nel caso di biomassa adesa, si è utilizzata una griglia con circa 2'000'000 di celle, le simulazioni sono state condotte modellando il reattore completamente pieno di soluzione acquosa liquida con le proprietà elencate nella Tabella 3.8, inizialmente ferma. È stato inserito un valore iniziale per la concentrazione di saccarosio. Si sono risolte le equazioni del moto monofase allo stato stazionario, con velocità di agitazione impostata a 850rpm. Si è fermato il calcolo iterativo una volta che i residui scalati non cambiavano più di valore. Rimangono valide le ipotesi viste al paragrafo 3.2. Si riporta in Figura 3.23 una mappa rappresentante il campo di moto stazionario all'interno del reattore.

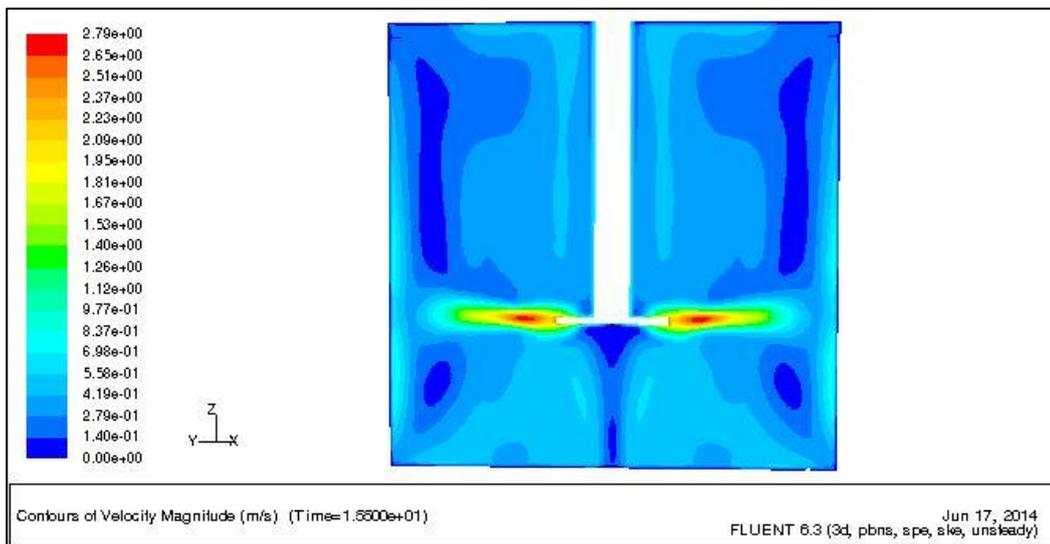


Fig. 3.23 - Mappa del campo di moto all'interno del reattore con i supporti contenenti la biomassa

A questo punto si sono introdotte le equazioni per il trasporto delle specie chimiche (Eq. 1.25) e si sono osservati la produzione di idrogeno e il consumo di saccarosio. La reazione chimica è stata modellata come descritto nel paragrafo 3.2, relativo alla formulazione del modello per una reazione chimica in sistema monofase. Si riportano nelle Figure 3.24-3.26 i risultati, confrontati con il caso di sistema reagente a biomassa sospesa, agitato a 850rpm e contenente 24.10g di biomassa (frazione volumetrica = $v_f = 0.001$). In particolare si può notare come la velocità di produzione di idrogeno sia molto maggiore nel caso di biomassa adesa (indicata come “Sacchetti” nei grafici), infatti, se si considera la quantità di biomassa

presente all'interno dei supporti si osserva una grande differenza rispetto al caso a biomassa sospesa. Considerando la velocità di reazione specifica si può osservare come la biomassa sospesa sia più efficiente rispetto alla biomassa immobilizzata sui supporti. Il risultato ottenuto è in accordo con la teoria: evidentemente all'interno dei supporti è più difficoltoso l'apporto di reagenti e l'allontanamento dei prodotti. La concentrazione di saccarosio sarà minore rispetto al seno della fase, di conseguenza la velocità di reazione sarà più bassa, in accordo con l'equazione 3.27.

L'ultimo grafico fa riferimento alla velocità di reazione per unità di massa di fase dispersa. Per il mezzo poroso si riportano le proprietà in Tabella 3.15.

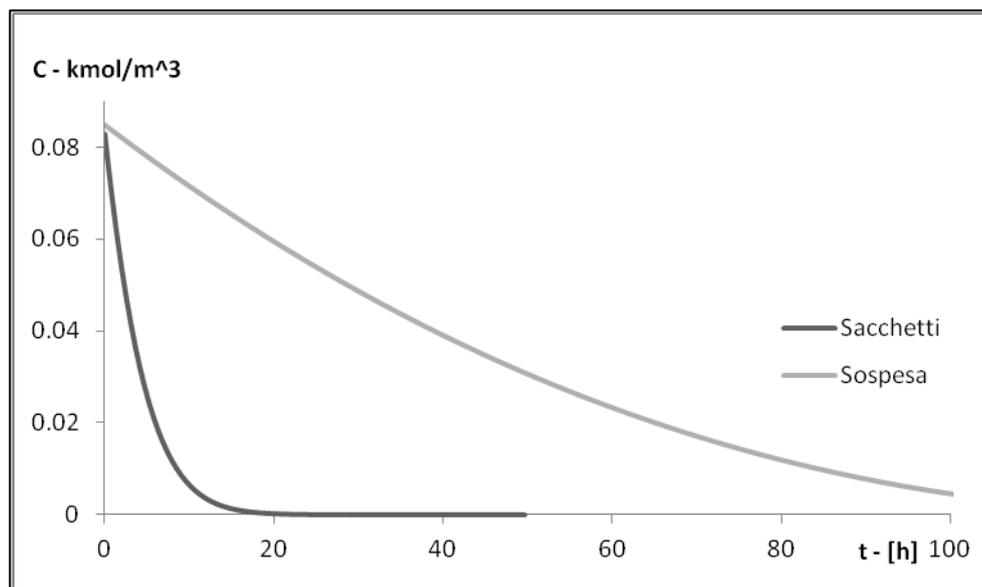


Fig. 3.24 - Confronto tra il consumo di saccarosio nel caso di biomassa sospesa (Sospesa) e biomassa contenuta nei supporti (Sacchetti)

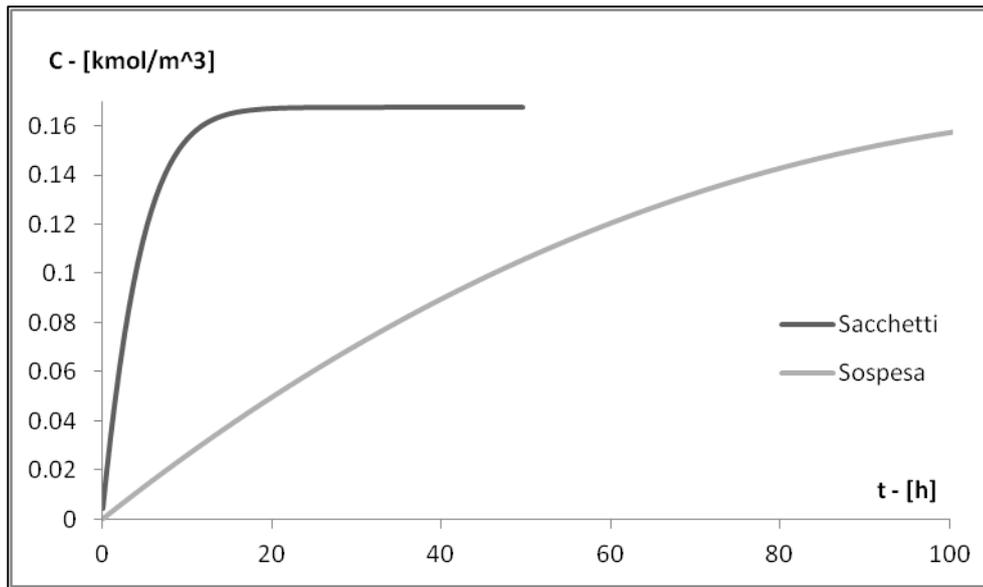


Fig. 3.25 - Confronto tra la generazione di idrogeno nel caso di biomassa sospesa (Sospesa) e biomassa contenuta nei supporti (Sacchetti)

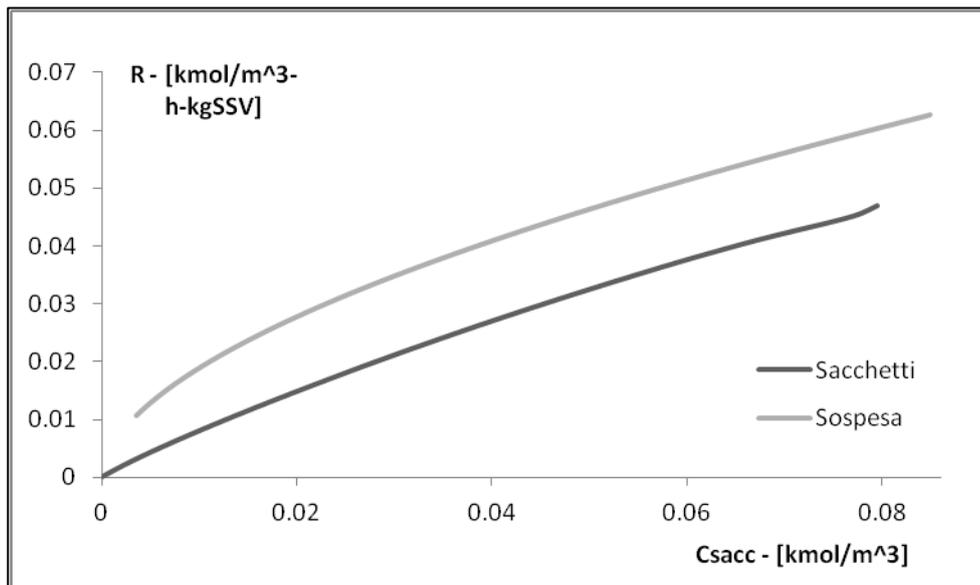


Fig. 3.26 - Confronto tra la velocità di reazione specifica nel caso di biomassa sospesa (Sospesa) e biomassa contenuta nei supporti (Sacchetti)

$V_{\text{sacchetti}} =$	2.79E-04	m^3
% reagente =	0.5236	
$\rho_{\text{BM}} =$	2470	kg/m^3
$V_{\text{BM}} =$	1.46E-04	m^3
$m_{\text{BM}} =$	360.68	g

Tab. 3.15 - Dati relativi alla quantità di biomassa nei supporti.

Con:

$V_{\text{sacchetti}}$ il volume totale del mezzo poroso;

% reagente è quello che è stato definito Fluid_Porosity;

ρ_{BM} è la densità della biomassa;

V_{BM} è il volume occupato dalla biomassa: $V_{\text{BM}} = V_{\text{sacchetti}} \cdot \% \text{reagente}$

m_{BM} è la massa totale di fase secondaria presente nel sistema: $m_{\text{BM}} = V_{\text{BM}} \cdot \rho_{\text{BM}}$.

3.4.3 Reazione veloce – confronto tra due geometrie differenti: biomassa adesa e sospesa

In questa sezione, viene presentato un caso di studio relativo ai due sistemi presentati nella sezione precedente (biomassa adesa e biomassa sospesa) implementando una reazione dalla cinetica “veloce”. Si è ipotizzata una reazione chimica che potesse avere una velocità di reazione descritta dalla equazione 3.29.

$$R = k \cdot C_{\text{sacc}}^n \quad 3.29$$

Con k pari a 2321 e n pari a 0.5496.

Si è inoltre ipotizzato che la reazione avvenisse soltanto sulle particelle di catalizzatore. Questa reazione non è stata desunta da letteratura o ricavata da sperimentazioni ma deriva dall’aver ipotizzato una differente reazione per la produzione di idrogeno. Per questo motivo i reagenti vengono chiamati ancora saccarosio e biomassa (che rappresenta il catalizzatore) e ci si riferisce ai prodotti come idrogeno, acido acetico, acido butirrico e acqua, pur non rappresentando una reale reazione di tipo biologico. Lo scopo di questa parte del lavoro è quello mettere a confronto le prestazioni dei sistemi a biomassa adesa e biomassa sospesa, precedentemente descritti, nel caso di reazioni dalla cinetica veloce.

Per quel che riguarda la descrizione del moto in mezzi porosi, si è proceduto come nel caso descritto al paragrafo precedente.

Si sono utilizzate la griglia di calcolo denominata Mesh III, per la simulazione del sistema a biomassa sospesa e la griglia descritta al paragrafo 3.4.2 per le simulazioni a biomassa adesa. Le simulazioni sono state condotte con le metodologie già descritte, con velocità di agitazione pari ad 850 rpm, in entrambi i casi e sono stati inseriti, nel sistema a biomassa sospesa, 22.40g di solido (frazione volumetrica, vf , pari a 9.3×10^{-4}).

Si è modificata la UDF per la descrizione della reazione eterogenea, nel caso di biomassa sospesa, ipotizzando che la velocità di reazione non dipendesse dalla concentrazione di catalizzatore/biomassa. Le equazioni per l'espressione della velocità di reazione diventano quindi:

$$R' = R_e \cdot \log(ci) + \log(VOF_{BM}) \quad 3.30$$

$$R = k * R' \quad 3.19$$

Dove VOF_{BM} indica la frazione volumetrica della fase solida all'interno della cella di calcolo. Per il significato degli altri termini, si rimanda al paragrafo 3.3. Si riportano nelle Figure 3.27-3.29 i confronti tra reattore a biomassa adesa e reattore a biomassa sospesa per la produzione di idrogeno, il consumo di saccarosio e la velocità specifica di reazione.

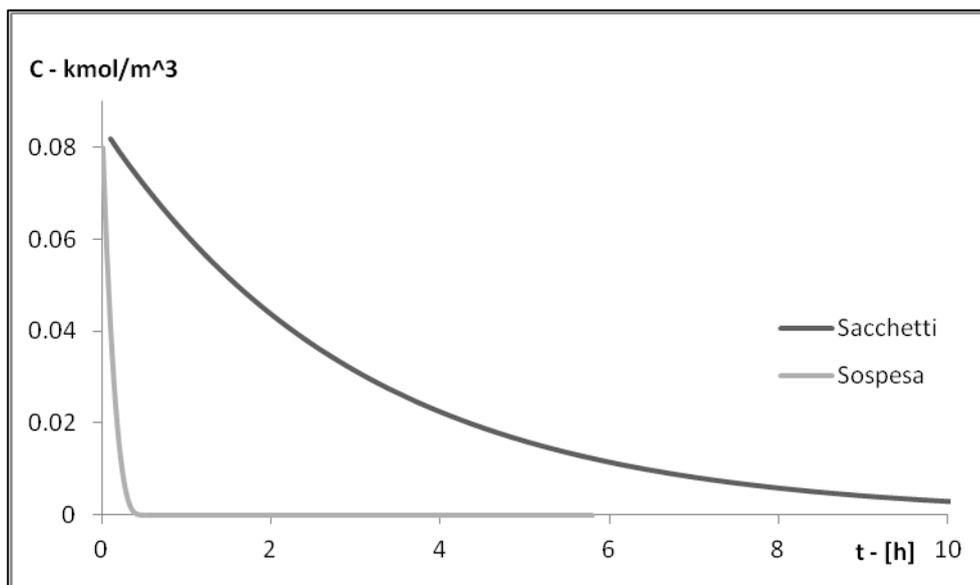


Fig. 3.27 - Confronto tra la concentrazione molare di saccarosio in funzione del tempo di reazione, nel caso di catalizzatore contenuto nei supporti (Sacchetti) e nel caso di catalizzatore sospeso (Sospesa).

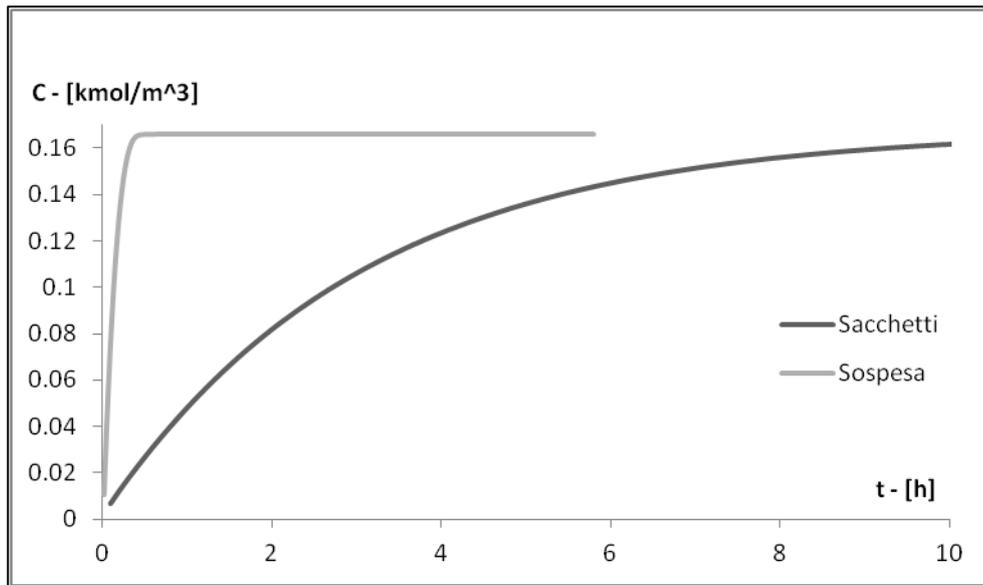


Fig. 3.28 - Confronto tra la concentrazione molare di idrogeno in funzione del tempo di reazione, nel caso di catalizzatore contenuto nei supporti (Sacchetti) e nel caso di catalizzatore sospeso (Sospesa).

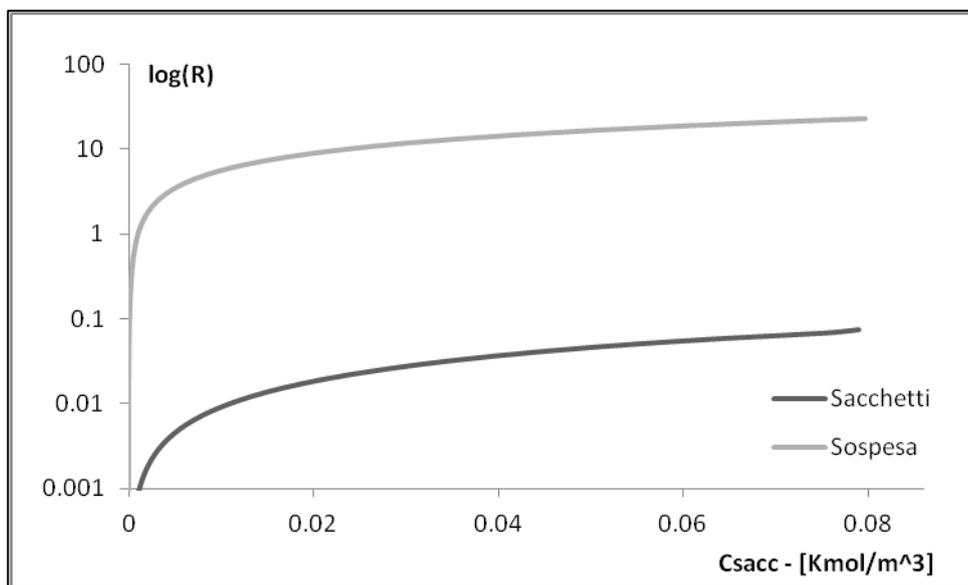


Fig. 3.29 - Confronto tra la velocità di reazione in funzione della concentrazione molare di saccarosio nel caso di catalizzatore contenuto nei supporti (Sacchetti) e nel caso di catalizzatore sospeso (Sospesa).

La quantità di catalizzatore presente nei sacchetti è stata calcolata come illustrato alla fine del paragrafo 3.4.2. In Figura 3.29 le velocità di reazione sono riportate in scala logaritmica per poter evidenziare che la velocità di reazione specifica nel caso

di biomassa dispersa sia circa tre ordini di grandezza superiore alla velocità di reazione specifica nel caso di biomassa adesa.

Il sistema operante con il catalizzatore sospeso ha una velocità di reazione molto più elevata rispetto al caso con catalizzatore immobilizzato sui supporti, nonostante la quantità di catalizzatore sia molto maggiore in quest'ultimo caso. Vista la cinetica veloce, è facile ipotizzare che il saccarosio reagisca quasi istantaneamente, una volta entrato in contatto col catalizzatore. In uno scenario come quello appena descritto, la bassa concentrazione di saccarosio all'interno dei supporti ha un effetto talmente negativo sulla velocità di reazione da rendere ininfluente, da un punto di vista cinetico, la maggiore quantità di catalizzatore presente nel sistema.

3.4.4 Analisi di dettaglio della produzione di idrogeno in un supporto

In questo paragrafo si presenta l'analisi della velocità di reazione all'interno della zona di reazione, coincidente con il volume contenente i supporti per l'attecchimento della biomassa, in caso di reazione veloce e in caso di reazione lenta. Lo scopo dello studio è quello di analizzare come il catalizzatore lavora localmente all'interno dei supporti così da poter procedere, per esempio, ad un'ottimizzazione degli stessi. Si ricorda, ancora una volta, che lo scopo dello studio è quello di proporre un metodo e non quello di risolvere un problema applicativo.

Le ipotesi del modello sono le stesse dei casi di cui ai paragrafi 3.4.2 e 3.4.3.

Dopo aver introdotto le equazioni per il trasporto delle specie chimiche, si è osservata la velocità di produzione di idrogeno all'interno del sacchetto. Per una più facile lettura, le mappe relative ad un sacchetto contenente catalizzatore vengono presentate ruotate di 90° verso destra rispetto alla verticale.

Si riportano nelle Figure 3.30 e 3.31 le mappe della velocità di reazione all'interno di un sacchetto per il supporto di catalizzatore dopo il primo passo temporale, nel caso di reazione veloce (Fig.3.30) e nel caso di reazione lenta (Fig. 3.31). Già dal primo passo temporale, entrambe le mappe mostrano come, in prossimità della girante, il valore della velocità di reazione sia sensibilmente più grande rispetto ad

altre parti del supporto (la colorazione rossa indica la massima velocità di reazione, la colorazione blu, invece, indica una velocità di reazione nulla).

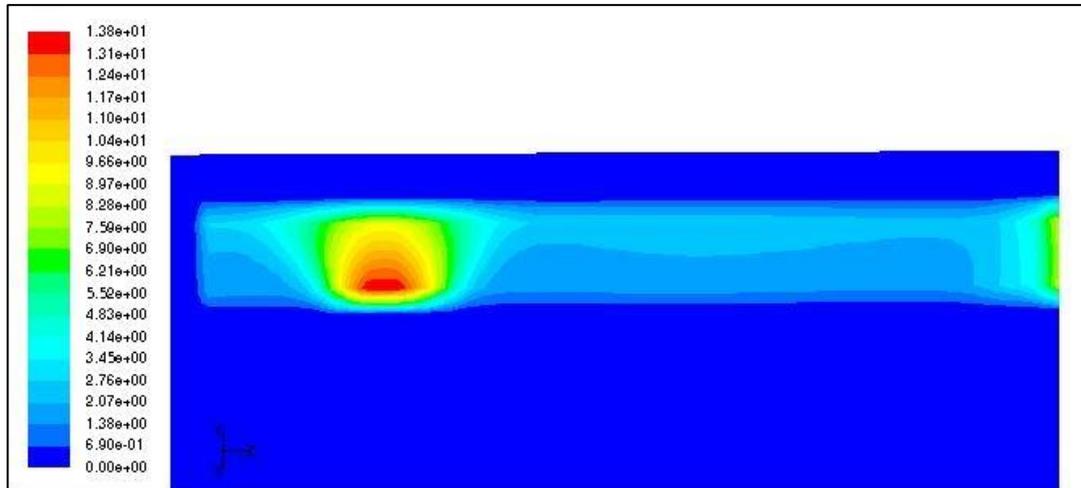


Fig. 3.30 - *Mappa relativa alla velocità di reazione all'interno di un supporto nel caso di cinetica di reazione veloce.*

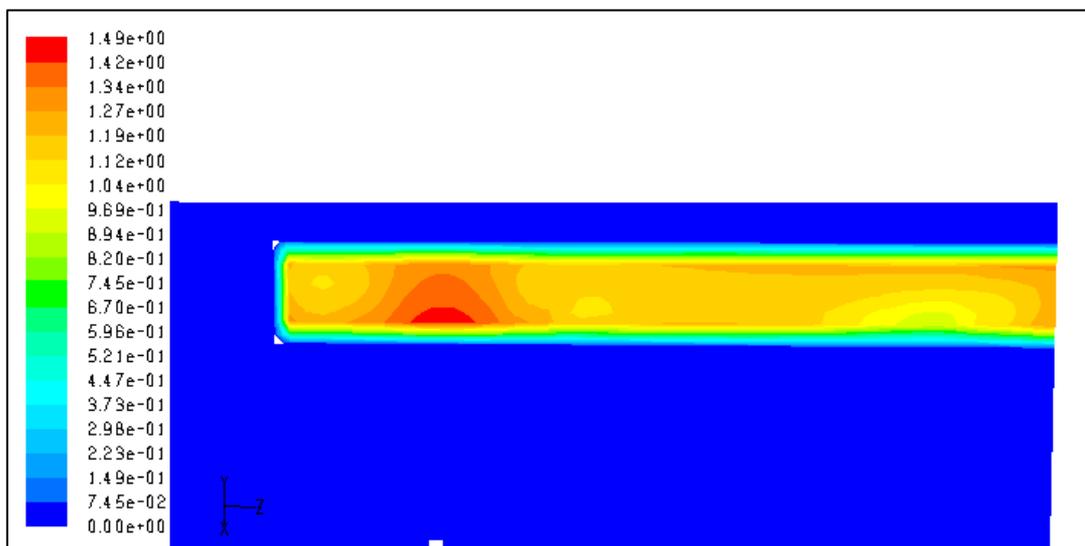


Fig.3.31 - *Mappa relativa alla velocità di reazione all'interno di un supporto nel caso di cinetica di reazione lenta.*

Per interpretare i risultati, in figura 3.32 viene riportato il campo vettoriale di velocità in corrispondenza dei supporti.

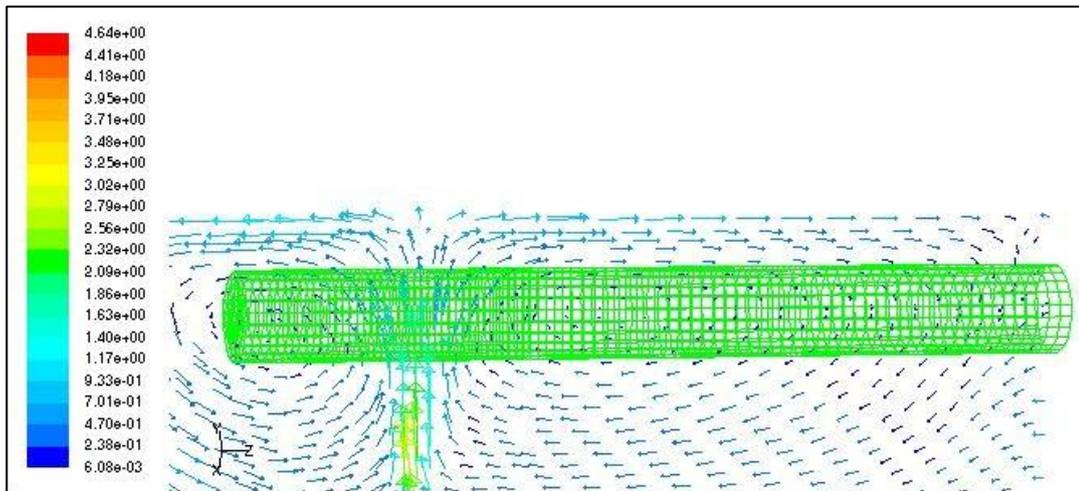


Fig. 3.32 - *Campo di velocità in corrispondenza di un supporto per il catalizzatore/biomassa.*

In figura 3.33 si riporta la mappa delle velocità di reazione nel caso di cinetica veloce (Figura 3.30) alla quale sono stati sovrapposti i due anelli di ricircolo sopra e sotto la girante, posizionata oltre il limite inferiore della mappa (si ricordi che la figura è stata ruotata di 90° verso destra rispetto alla verticale). Si può notare come in corrispondenza di valori di velocità elevati, anche la velocità di reazione sia maggiore.

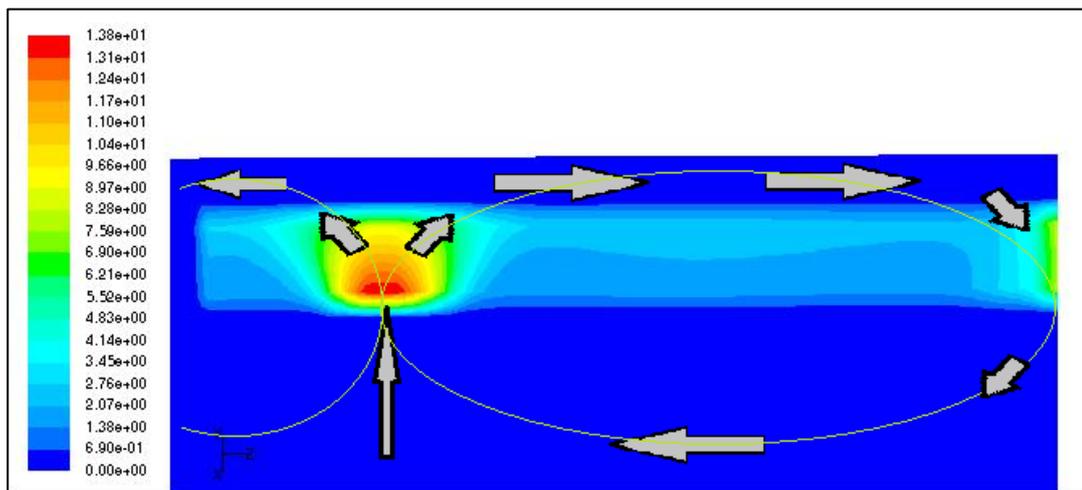


Fig. 3.33 - *Mappa della velocità di reazione, all'interno di un supporto, nel caso di cinetica veloce, alla quale sono state sovrapposte le schematizzazioni degli anelli di ricircolazione (indicati dalla linea continua e dalle frecce)*

Si riportano le mappe della velocità di reazione nei supporti, in selezionati istanti successivi a quello iniziale.

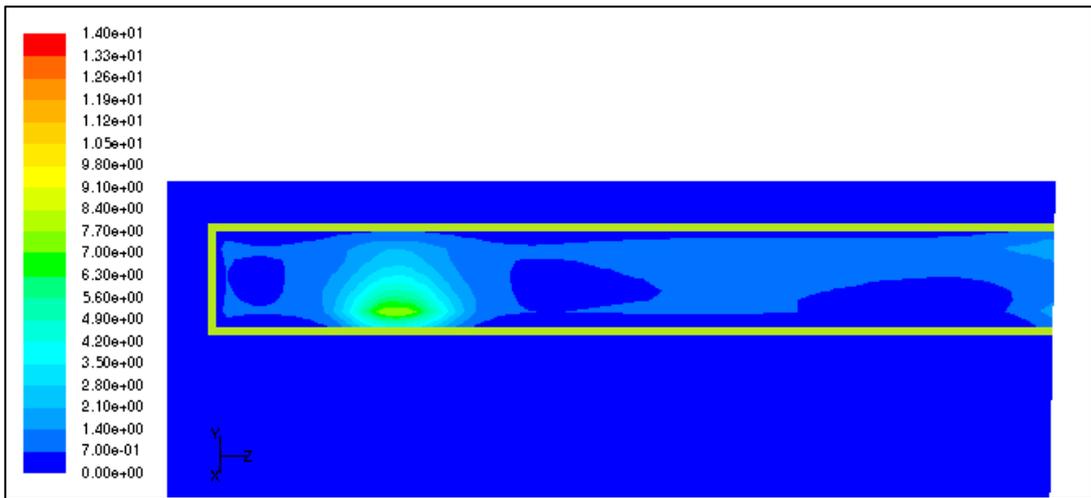


Fig. 3.34 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto (contorno verde) al tempo 1.01s, corrispondente al 29.5% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione veloce.*

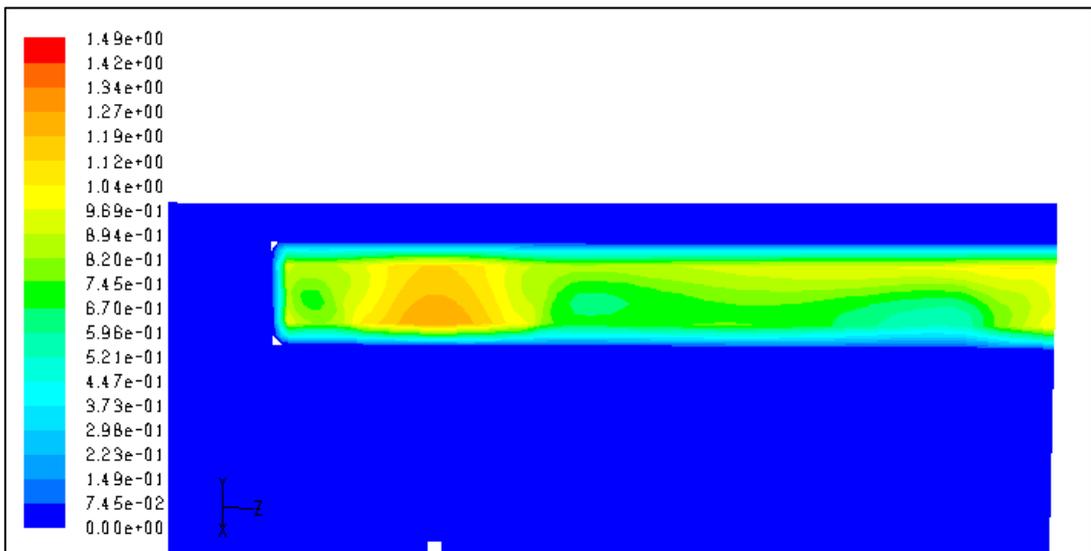


Fig. 3.35 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto al tempo 1.5h, corrispondente al 29.7% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione lenta.*

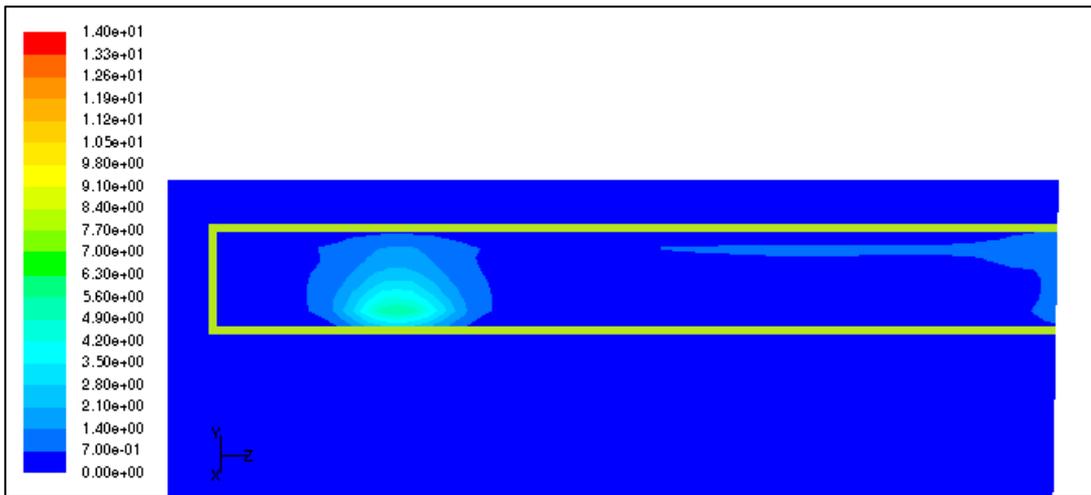


Fig. 3.36 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto (contorno verde) al tempo 2.01s, corrispondente al 49.8% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione veloce.*

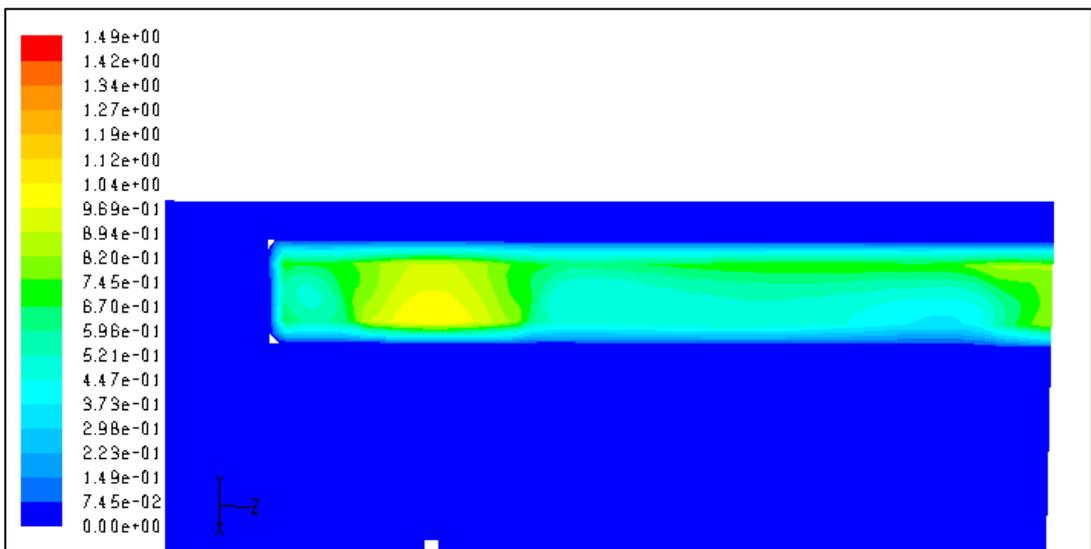


Fig. 3.37 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto al tempo 3h, corrispondente al 50.6% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione lenta.*

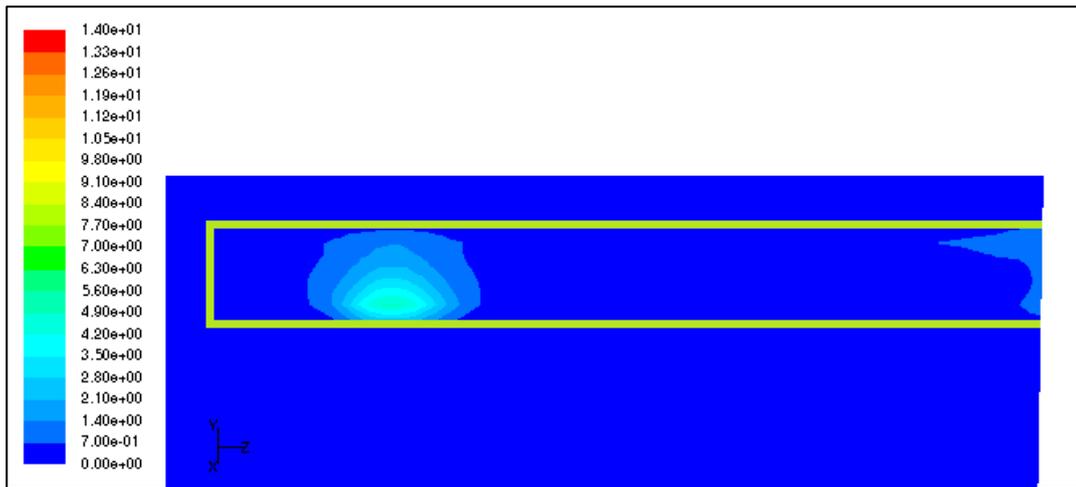


Fig. 3.38 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto (contorno verde) al tempo 2.30s, corrispondente al 54.6% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione veloce.*

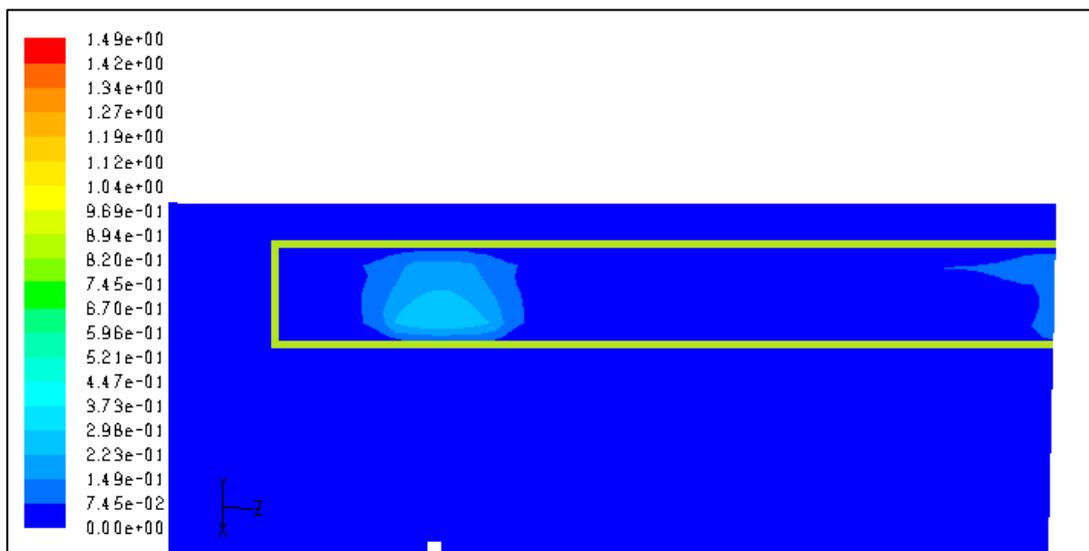


Fig. 3.39 - *Velocità di reazione all'interno del sacchetto (contorno verde) al tempo 11.5h, corrispondente al 95.8% della produzione totale di idrogeno, nel caso di cinetica di reazione lenta.*

Si può vedere che già dopo un intervallo di tempo corrispondente a circa il 54.6% della produzione finale di idrogeno, l'unica parte del sacchetto che continua a catalizzare per la reazione, nel caso di cinetica veloce, è quella antistante l'agitatore (fatto salvo una piccola porzione di catalizzatore posizionata in testa al supporto,

dove si chiude l'anello di ricircolo). Queste condizioni si raggiungono dopo un tempo corrispondente al 95.8% della produzione totale di idrogeno, nel caso di reazione con cinetica lenta.

Sebbene non sia lo scopo primario dello studio si può concludere che, nel caso della reazione veloce considerata, i supporti per il catalizzatore proposti non siano una soluzione ottimale: si potrebbe pensare di sostituire i supporti analizzati con dei supporti cilindrici di diametro inferiore, oppure con un supporto toroidale posizionato ad un'altezza dal fondo pari alla clearance. Nel caso di reazione con cinetica lenta, il catalizzatore lavora in modo abbastanza omogeneo per buona parte del tempo di reazione.

4) CONCLUSIONI

Il modello di accoppiamento tra equazioni del moto e reazione chimica si può così riassumere:

- equazioni del moto: RANS
- modello di turbolenza: k- ϵ standard;
- modello bifase: euleriano-euleriano;
- modello di reazione: Finite-rate/Eddy-dissipation (per reazione monofase e/o biomassa adesa) oppure phase-interaction con UDF (per biomassa sospesa).

Come si è potuto vedere dagli esempi al paragrafo 3.4, il modello sviluppato può essere utilizzato per simulare diversi sistemi reagenti. La facilità con la quale si possono prevedere cambiamenti di condizioni operative (paragrafo 3.4.1) fa della fluidodinamica computazionale uno strumento utile nella progettazione e nell'analisi a priori delle modifiche. Grazie alle simulazioni numeriche è possibile comparare diverse geometrie rispondenti al medesimo problema direttamente a grandezza naturale (paragrafi 3.4.2 e 3.4.3) senza la necessità di costruire prototipi che spesso devono essere realizzati in scala laboratorio. La possibilità di studiare il comportamento fluidodinamico e cinetico localmente (paragrafo 3.4.4) può risultare utile in tutte quelle applicazioni che prevedono un'ottimizzazione di particolari della geometria o delle condizioni operative di un reattore. Questo lavoro di tesi nasce dalla necessità di implementare una reazione biochimica per la produzione di bioidrogeno in un reattore sperimentale il cui campo di moto è stato già determinato dal gruppo di ricerca del Laboratorio di Fluidodinamica Applicata e Miscelazione

dell'Università di Bologna. Indirizzando studi futuri alla messa a punto del modello, tramite l'implementazione del desorbimento dell'idrogeno, per esempio, sarà possibile effettuare una simulazione d'insieme del bioreattore oggetto di studio.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson, J.D., 1995, Computational fluid dynamics, the basics with applications, McGraw-Hill, New York;
- Barozzi, G.S., Corticelli, M.A., Levoni, P., 2008, I codici commerciali per la termofluidodinamica computazionale, in Fondamenti di termofluidodinamica computazionale, Servizi grafici editoriali, Padova;
- Birtigh, A., Lauschke, G., Schierholz, W.F., Beck, D., Maul, C., Gilbert, N., Wagner, H., Werninger, C.Y., 2000, CFD in Chemical Engineering from an industrial perspective, Chemie Ingenieur Technik, 72, pp. 175-193
- Blazek, J., 2001, Computational fluid dynamics: principles and applications, Elsevier, Oxford;
- Brenner, G., 2009, CFD in process engineering, Notes on Num. Fluid. Mech, 100, pp. 351-359
- Brucato, A., Ciofalo, M., Grisafi, F., Micale, G., 1998, Numerical prediction of flow fields in baffled stirred vessels: A comparison of alternative modelling approaches, Chemical Engineering Science, 53, 3653-3684.
- Brucato, A., Grisafi, F., Montante, G., 1998, Particle drag coefficients in turbulent fluids Chemical Engineering Science, 53 (18), pp. 3295-3314.

- Coroneo, M., 2011, Fluid Dynamic Analysis and Modelling of Industrial Chemical Equipment, tesi di dottorato di ricerca, Ingegneria Chimica dell'Ambiente e della Sicurezza, Università di Bologna.
- Coroneo, M., Montante, G., Paglianti, A., Magelli, F., 2011, CFD prediction of fluid flow and mixing in stirred tanks: Numerical issues about the RANS simulations, *Computers and Chemical Engineering* 35 (10) , 1959-1968.
- Fluent Incorporated, 2006, Fluent 6.3 Documentation, User's Guide, Lebanon, USA.
- Lauder, B. E., & Spalding, D. B., 1974, The numerical computation of turbulent flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 3, 269–289 as quoted in Fluent User Guide.
- Lee, K.C., Yianneskis, M., 1998, Turbulence Properties of the Impeller Stream of a Rushton Turbine *AIChE Journal* 44 (1), pp. 13-24.
- Marshall, E. M., Bakker, A., 2004, Computational Fluid Mixing. Chapter 5 in: "Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice" (Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A., Kresta, S.M., Eds), Wiley-Interscience: Hoboken, NJ.
- McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, 5th ed., McGraw-Hill.
- Montante, G., Magelli, F., 2005, Modelling of solids distribution in stirred tanks: Analysis of simulation strategies and comparison with experimental data *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, 19 (3), pp. 253-262.
- Montante, G., Micale, G., Magelli, F., Brucato, A., 2001, Experiments and CFD predictions of solid particle distribution in a vessel agitated with four pitched blade turbines *Chemical Engineering Research and Design*, 79 (8), pp. 1005-1010.

- Montante, G., Paglianti, A., Magelli, F., 2012, Analysis of dilute solid-liquid suspensions in turbulent stirred tanks. *Chemical Engineering Research and Design* 90 (10) , pp. 1448-1456.
- Mu, Y., Wang, G., Yu, H.-Q., 2006, Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures, *Bioresource Technology*, 97 (11), pp. 1302-1307
- Pinelli, D., Nocentini, M. and Magelli, F., 2001, Solids distribution in stirred slurry reactors: influence of some mixer configurations and limits to the applicability of a simple model for predictions, *Chem. Eng. Commun.*, 188 91-107.
- Rondini, D., A.A. 2000/2001, Simulazione con tecniche di fluidodinamica numerica della distribuzione di solido in apparati agitati e validazione sperimentale: miscelatore agitato con turbine multiple, tesi di laurea, Ingegneria Chimica, Università di Bologna.
- Versteeg, H.K., Malalasekera, W., 1995, An introduction to computational fluid dynamics. The finite volume method, Prentice Hall

APPENDICE A

In questo lavoro di tesi è stato necessario implementare delle User Defined Functions. In particolare, per il calcolo del coefficiente di attrito si è utilizzato un codice precedentemente scritto dal gruppo di ricerca, mentre per l'implementazione della reazione eterogenea è stato necessario scrivere un nuovo codice. Il codice è stato scritto utilizzando come linguaggio di programmazione il C++, servendosi delle "macro" disponibili nel FLUENT 6.3. Le macro sono funzioni scritte dagli sviluppatori del software e permettono di manipolare determinate variabili, ad esempio, nel codice scritto per implementare la reazione eterogenea, si è utilizzata la macro che restituisce la frazione volumetrica di una fase all'interno di una cella di calcolo (C_VOF). Ogni volta che si vuole richiamare il valore di tale variabile, bisogna usare la chiamata C_VOF(c,t) dove "c" è l'indice relativo alla cella e "t" è un puntatore che immagazzina due informazioni: la porzione di griglia alla quale fa riferimento l'indice di cella e la fase della quale si vuole conoscere la frazione volumetrica.

Si riporta di seguito la (UDF) scritta per implementare la reazione eterogenea solido-liquido nel sistema studiato.

```

#include "udf.h"

static const real Kr = 2321;

static const real R_e = 0.5496;

DEFINE_HET_RXN_RATE(my_rxn,c,t,hr,mw,yi,rr,rr_t)
{
    Domain **domain_reactant = hr->domain_reactant;
    real *stoich_reactant = hr->stoich_reactant;
    int *reactant = hr->reactant;
    int sp_id;
    int dindex;
    Thread *t_reactant;
    Thread *pt= THREAD_SUB_THREAD(t,1);
    real ci;
    real cb;
    *rr = 0;
    sp_id = reactant[0];
    sp_id_bio = reactant[1];
    if (sp_id == -1)
        sp_id = 0;
    dindex = DOMAIN_INDEX(domain_reactant[0]);
    dindex_bio = DOMAIN_INDEX(domanin_reactant[1]);
    t_reactant = THREAD_SUB_THREAD(t,dindex);
    ci= C_VOF(c,t_reactant)*yi[0][sp_id]*C_R(c,t_reactant)
                                           /mw[dindex][sp_id];
    cb= C_VOF(c,pt)*C_R(c,pt)/mw[dindex_bio][sp_id_bio];
    *rr += R_e*log(ci)+log(cb);
    *rr = Kr*exp(*rr);
}

```