

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DICAM

*CORSO DI LAUREA MAGISTRALE
IN INGEGNERIA CHIMICA E DI PROCESSO*

TESI DI LAUREA

in
Reattoristica e Operazioni Unitarie M

**ASPETTI FONDAMENTALI PER L'ANALISI CINETICA
DI REAZIONI FOTOCATALITICHE**

CANDIDATO
Isabel Ferretti

RELATORE:
Chiar.mo Prof. Ing. Giovanni Camera Roda

CORRELATORE
Chiar.mo Prof. Ing. Francesco Santarelli

Anno Accademico 2014/2015

Sessione I

Sommario

Introduzione	1
Capitolo 1 - Aspetti introduttivi sulla fotocatalisi.....	4
1.1 Introduzione	4
1.2 Meccanismo della fotocatalisi.....	4
Capitolo 2 – Impianto sperimentale	7
2.1 Sistema analizzato	7
2.1.1 Acido Formico.....	7
2.1.2 Biossido di titanio.....	8
2.2 I costituenti dell’impianto sperimentale.....	8
2.2.1 Reattore fotocatalitico anulare.....	9
2.2.2 Impianto con reattore fotocatalitico anulare.....	11
2.2.3 Reattore fotocatalitico piano.....	13
2.2.4 Impianto con reattore fotocatalitico piano.....	17
2.2.5 Unità ausiliarie.....	18
2.3 Strumenti di misura	19
2.3.1 Analizzatore TOC.....	19
2.3.2 Quantum Foto/Radiometro	19
2.3.3 Analisi del pH.....	20
2.4 Procedura sperimentale	20
2.4.1 Preparazione della soluzione reagente.....	20
2.4.2 Conduzione delle prove	20
Capitolo 3 – Modello per l’analisi cinetica dei sistemi fotocatalitici	22
3.1 Introduzione	22
3.2 Equazione cinetica.....	23
3.3 REATTORE ANULARE – Funzionamento in transitorio ed in regime laminare ..	26
3.3.1 Bilancio di materia al serbatoio	27
3.3.2 Equazione di bilancio di materia per il substrato nel reattore anulare.....	29
3.3.3 Radiative Transfer Equation, RTE	32
3.3.4 Termine generativo dell’equazione di bilancio di materia al reattore	33
3.3.5 Emissione dalla lampada UV	34
3.3.6 Intensità di riferimento della radiazione, I_0	36
3.3.7 Discretizzazione dell’equazione di bilancio di materia nel reattore anulare con il metodo del volume di controllo.....	37
3.3.8 Discretizzazione al contorno	40

3.4 REATTORE PIANO – Funzionamento in transitorio ed in regime laminare	46
3.4.1 Bilancio di materia al serbatoio	48
3.4.2 Equazione di bilancio di materia per il substrato nel reattore piano	48
3.4.3 Radiative Transfer Equation, RTE	50
3.4.4 Emissione della lampada LED: sistema ideale.....	50
3.4.5 Intensità di riferimento della radiazione, I_0	52
3.4.6 Discretizzazione dell'equazione di bilancio di materia al reattore piano con metodo del volume di controllo.....	55
3.4.7 Discretizzazione al contorno	57
3.4.8 Sistema di coordinate e griglia	66
Capitolo 4 – Risultati sperimentali e risultati del modello	70
4.1 Prova 1 - Reattore piano (16/03/2015).....	71
4.2 Prova 2 – Reattore piano (18/03/2015)	73
4.3 Prova 3 – Reattore piano (19/03/2015)	74
4.4 Prova 4 – Reattore piano (23/03/2015)	76
4.5 Prova 5 – Reattore piano (25/03/2015)	77
4.6 Prova 6 – Reattore piano (26/03/2015)	79
4.7 Prova 7 – Reattore piano (27/03/2015)	80
4.8 Prova 8 – Reattore anulare (01/04/2015)	82
4.9 Prova 9 – Reattore anulare (08/04/2015)	84
4.10 Prova 10 – Reattore anulare (15/04/2015)	85
4.11 Prova 11 – Reattore anulare (27/04/2015)	87
4.12 Prova 12 – Reattore anulare (28/04/2015)	88
4.13 Prova 13 – Reattore anulare (29/04/2015)	90
4.14 Prova 14 – Reattore anulare (04/05/2015)	91
4.15 Prova 15 – Reattore anulare (06/05/2015)	93
4.16 Prova 16 – Reattore anulare (21/05/2015)	94
4.17 Prova 17 – Reattore anulare (15/06/2015)	96
Capitolo 5 – Interpretazione e discussione dei risultati	98
Capitolo 6 – Conclusioni	106
Bibliografia	107

Introduzione

Lo studio, la progettazione e l'ottimizzazione dei reattori chimici richiede la determinazione dell'equazione cinetica. Nella catalisi ed in particolare nella fotocatalisi, la valutazione della cinetica è necessaria anche per stimare e per confrontare le prestazioni dei diversi catalizzatori.

Normalmente l'analisi cinetica viene eseguita utilizzando reattori che operano in condizioni quanto più possibile prossime all'idealità [1] in modo da evitare che nell'interpretazione dei risultati sperimentali si debba tenere in conto sia della distribuzione (spesso di difficile valutazione) delle variabili cinetiche all'interno del reattore, sia localmente dell'effetto combinato di queste variabili sulla velocità di reazione. Per esempio è opportuno operare sulla miscelazione per garantire uniformità delle concentrazioni e della temperatura in tutto il volume nel caso di reattori batch e CSTR o nella sezione trasversale nei reattori PFR. Nella catalisi eterogenea, utilizzando catalizzatori porosi, diventa necessario eliminare o comunque stimare in maniera precisa la possibile limitazione al trasporto di materia all'interno dei pori della particella catalitica. Purtroppo in fotocatalisi è di fatto impossibile realizzare un sistema in cui si abbia una distribuzione ideale (uniforme) di tutti i parametri che influenzano la velocità di reazione. In particolare il campo di radiazione, che condiziona la velocità di reazione, è intrinsecamente non uniforme poiché l'assorbimento della radiazione e la sua attenuazione sono necessari per l'attivazione della reazione [2]. D'altra parte, i fotoni, diversamente dai reagenti, non possono essere 'miscelati'. Tenendo conto di questi fenomeni, il miglior reattore per l'analisi cinetica sembrerebbe essere paradossalmente un reattore 'isoattinico', cioè un sistema dove il campo radiativo è sì uniforme, ma dove, di conseguenza, non si ha assorbimento della radiazione e quindi la reazione non avviene. Anche se in letteratura sistemi "isoattinici" o meglio "quasi-isoattinici" sono stati proposti per una corretta analisi cinetica, si tratta di capire se sia veramente necessario operare con tali sistemi. Infatti nella tesi si vedrà che per l'analisi cinetica al posto del reattore "quasi-isoattinico" conviene invece introdurre e considerare il reattore "fotodifferenziale".

L'impossibilità di ottenere un campo radiativo uniforme è ben noto in fotocatalisi. È emblematico che la velocità di assorbimento di fotoni, che appare come parametro cinetico fondamentale nell'equazione costitutiva della velocità di reazione, venga normalmente ed esplicitamente chiamata "locale": di solito "velocità volumetrica locale di assorbimento dei

fotoni” (Local Volumetric Rate of Photon Absorption, LVRPA). Le concentrazioni dei reagenti, che compaiono in tutte le equazioni cinetiche, vengono invece implicitamente assunte essere locali. Ciononostante spesso l’analisi cinetica viene condotta senza porre la necessaria attenzione alle condizioni a cui conviene operare, quale configurazione di reattore utilizzare e quali semplificazioni ed approssimazioni accettare.

In fotocatalisi, l’equazione cinetica di reazioni fotocatalitiche può essere scritta come $\mathcal{R} = \eta \cdot \varphi$ dove η è la resa quantica (quantum yield) e φ è la LVRPA. La resa quantica contiene così tutti i parametri cinetici ed è di solito anch’essa funzione di φ . In pratica l’analisi cinetica di una reazione fotocatalitica significa ottenere l’equazione costitutiva di η . Nei reattori fotocatalitici φ non è uniforme perché per i motivi prima introdotti non è uniforme il campo radiativo e pertanto il valore della resa quantica può variare molto da punto a punto all’interno del reattore, indipendentemente dal fatto se operi con buona miscelazione. Inoltre non è possibile misurare sperimentalmente i valori locali della LVRPA e della velocità di reazione \mathcal{R} . È opinione diffusa tra i ricercatori che invece i valori medi $\langle R \rangle$ e $\langle \varphi \rangle$ siano più facilmente valutabili, quindi si tratta di studiare come i valori medi possano essere eventualmente utilizzati nell’analisi cinetica. Si noti che i valori locali non possono essere sostituiti con quelli medi nell’equazione cinetica poiché η stesso è funzione di φ , cioè la reazione non è di solito del primo ordine rispetto a φ . In altre parole, si ha che in generale $\eta \neq \frac{\langle R \rangle}{\langle \varphi \rangle}$, ma vi possono essere casi in cui $\eta \approx \frac{\langle R \rangle}{\langle \varphi \rangle}$.

L’equazione cinetica che per una reazione fotocatalitica “slurry” (cioè con polveri fini di fotocatalizzatore in sospensione) deve riprodurre molti dei comportamenti osservati sperimentalmente per queste reazioni. Per quanto riguarda la dipendenza dalla concentrazione del substrato (cioè del reagente) molti sostengono che si debba avere un vero andamento di Langmuir-Hinshelwood o del tipo Langmuir-Hinshelwood, intendendo in quest’ultimo caso che l’espressione funzionale della velocità di reazione è la stessa di Langmuir-Hinshelwood senza necessariamente avere un meccanismo di Langmuir-Hinshelwood. Nell’equazione cinetica adottata in questo lavoro di tesi compare una sola costante cinetica e ciononostante viene proposta per riprodurre l’effetto di diversi parametri: la concentrazione del substrato, quella dell’ossigeno, quella del fotocatalizzatore e la LVRPA.

La reazione fotocatalitica studiata è la mineralizzazione dell’acido formico in soluzione acquosa che avviene in modo diretto senza la formazione di intermedi di reazione.

Gli obiettivi di questa tesi sono: verificare la validità di questa equazione cinetica per la reazione in esame, ottenere i valori della costante cinetica, determinare le condizioni per una corretta analisi cinetica in sistemi fotocatalitici slurry e dimostrare l'utilità di un modello matematico per l'analisi cinetica.

Infatti nello studio e nell'elaborazione dei risultati, si utilizzerà un modello matematico che considera i bilanci di energia raggiante (RTE, Radiative Transport Equations) per ottenere la distribuzione della LVRPA all'interno del reattore, il bilancio locale di quantità di moto per ottenere il campo fluidodinamico. Infine l'equazione di bilancio locale di materia per il substrato, dove nel termine generativo compare l'equazione cinetica, utilizzerà le soluzioni ottenute dagli altri bilanci per l'analisi cinetica.

Capitolo 1 - Aspetti introduttivi sulla fotocatalisi

1.1 Introduzione

La fotocatalisi è un processo catalitico che può essere impiegato in diverse applicazioni: nell'abbattimento di inquinanti e batteri da correnti liquide e gassose, nella depurazione di acque e di aria, nella sintesi di composti chimici di interesse e per convertire l'energia solare in energia chimica. È un processo largamente studiato da molti ricercatori. Non ha bisogno di additivi, è in grado di abbattere composti organici recalcitranti presenti anche in basse concentrazioni (fino a circa 1 ppm), è capace di portare alla completa mineralizzazione gli inquinanti, opera in condizioni blande di temperatura e di pressione [3]. Il biossido di titanio (TiO_2) è il fotocatalizzatore più comunemente utilizzato per via del suo forte potere ossidante, la sua economicità, la sua relativa non tossicità e la sua lunga fotostabilità. Malgrado i numerosi vantaggi legati a questo tipo di processo, la resa quantica che si può realizzare attualmente è bassa. Infatti la fotocatalisi è competitiva se la sorgente luminosa è poco costosa, se l'impianto è economico e se si raggiunge un'elevata selettività. Inoltre, la mancanza di criteri generali e standardizzati rende complessa la progettazione e l'ottimizzazione dei reattori fotocatalitici ed una difficile estensione di questo processo su impianti di larga scala. L'interazione tra fotoni, catalizzatore e reagenti comporta complessi fenomeni chimico-fisici che sono difficili da modellare in semplici termini [4].

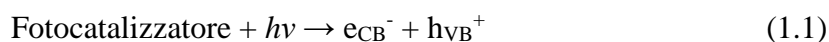
1.2 Meccanismo della fotocatalisi

Un sistema fotocatalitico è costituito da particelle di fotocatalizzatore che sono in contatto con il mezzo di reazione (liquido o gassoso) e una sorgente luminosa (luce naturale o prodotta da opportune lampade). Come per la catalisi eterogenea, anche nella fotocatalisi si ha bisogno di una serie di passaggi elementari affinché la reazione avvenga, che sono:

- 1) Trasporto di materia dei reagenti dal seno della fase fluida alla superficie del fotocatalizzatore;
- 2) Adsorbimento dei reagenti;
- 3) Reazione fotocatalitica sulla superficie del catalizzatore;
- 4) Desorbimento dei prodotti;
- 5) Trasporto di materia dei prodotti dalla superficie del fotocatalizzatore al seno della fase fluida.

Tuttavia, il processo fotocatalitico non è attivato termicamente, come avviene normalmente per le reazioni convenzionali, ma da fotoeccitazione. Perciò è indispensabile la presenza di fotoni che abbiano un'adeguata energia.

Il fotocatalizzatore è un materiale semiconduttore quale TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS e ZnS che può intervenire nei processi di ossidoriduzione grazie alla sua particolare struttura elettronica. I semiconduttori sono infatti caratterizzati dall'aver un salto energetico relativamente ridotto tra la banda di valenza (VB) e la banda di conduzione (CB). L'assorbimento di un fotone con energia maggiore o uguale a quella corrispondente al salto di banda del semiconduttore (o Energy Gap, EG) può dare luogo al trasferimento di un elettrone (e_{CB}^-) dalla banda di valenza a quella di conduzione ed alla conseguente creazione di una buca o lacuna (h_{VB}^+) nella banda di valenza (reazione (1.1)). Le buche positive della banda di valenza possono reagire e portare alla formazione di agenti fortemente ossidanti. Ad esempio, in soluzione acquosa, l'agente ossidante che si forma più comunemente è il radicale ossidrilico, che è in grado di ossidare la maggior parte dei composti organici (reazione (1.2)) essendo fortemente ossidante. D'altro lato, gli elettroni della banda di conduzione possono ridurre le molecole accettori di elettroni quale l'ossigeno e formare lo ione super ossido (reazione (1.3)). La presenza di ossigeno è perciò essenziale nei processi di ossidazione fotocatalitici perché interviene nella reazione e svolge il ruolo di electron scavenger limitando così la velocità dell'indesiderata ricombinazione elettrone-lacuna.



(1.1) Assorbimento fotone con attivazione; (1.2) produzione radicale ossidrilico; (1.3) produzione radicale super ossido [5].

I portatori di carica mobili possono essere generati da meccanismi diversi: eccitazione termica, fotoeccitazione e favoriti dal drogaggio. Se il gap energetico è abbastanza basso ($\text{EG} < 0,5\text{eV}$) la sola eccitazione termica può promuovere un elettrone dalla VB a alla CB. La promozione dell'elettrone alla CB può invece avvenire per assorbimento di un fotone di luce, fotoeccitazione, purchè si verifichi che $h\nu > \text{EG}$. Inoltre attraverso il drogaggio si può cercare di diminuire l'EG.

L'energia di un fotone dipende dalla sua lunghezza d'onda tramite la seguente equazione (1.4):

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1.4)$$

In cui h è la costante di Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4,135667 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$), ν è la frequenza del fotone, c è la velocità della luce ($\approx 2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$), λ è la lunghezza d'onda. Per l'attivazione della reazione fotocatalitica, l'energia di un fotone assorbito deve essere superiore all'EG esistente tra la banda di conduzione e la banda di valenza. Per il biossido di titanio, l'EG è 3eV perciò sarà necessaria una radiazione con lunghezza d'onda minore di 390 nm (radiazione ultravioletta) (fig. 1.1) [3].

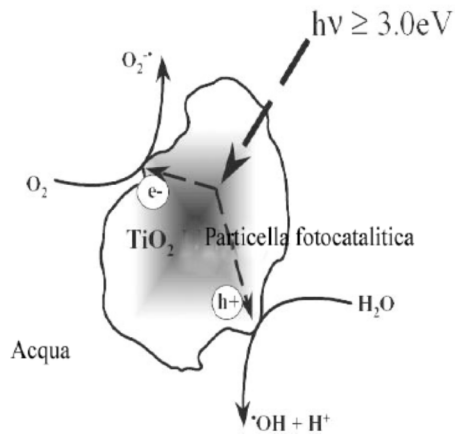


Fig 1.1: Meccanismo fotocatalitico. Il radicale ossidrile è un agente fortemente ossidante [3].

Nel TiO_2 gli elettroni e le vacanze, se non si ricombinano velocemente, si portano sulla superficie delle particelle catalitiche e reagiscono dando luogo a reazioni fotocatalitiche. L'acqua assorbita sulle superfici del biossido di titanio viene ossidata dalle vacanze e si originano i radicali ossidrilici ($\bullet\text{OH}$). Successivamente questo radicale reagisce con la materia organica. La completa mineralizzazione di materiale organico porta alla decomposizione in anidride carbonica ed acqua ed eventuali altri composti semplici per gli atomi diversi da carbonio, idrogeno e ossigeno.

Capitolo 2 – Impianto sperimentale

2.1 Sistema analizzato

In ciascuna prova di questo lavoro di tesi è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido formico a cui è stato aggiunto il fotocatalizzatore (TiO_2) sotto forma di polveri fini in sospensione (slurry). L'acido formico è stato scelto come substrato poiché in fotocatalisi viene mineralizzato direttamente ad anidride carbonica ed acqua, senza la formazione di composti intermedi (reazione 2.1). La mancanza di intermedi di reazione rende più semplice l'interpretazione dei risultati sperimentali per lo studio cinetico.



Per la sperimentazione, sono state impiegate soluzioni con differenti concentrazioni di acido formico (da 0,02 a 0,32 g/L) in cui era presente il fotocatalizzatore in diverse quantità (da 0,0625 a 0,75 g/L). Per l'attivazione del processo fotocatalitico, sono state utilizzate due sorgenti luminose differenti installate in due reattori con diversa geometria: il reattore piano illuminato con tecnologia LED (Light-Emitting Diode) e il reattore anulare illuminato con una lampada fluorescente a luce nera (blacklight).

Di seguito vengono presentate brevemente le schede che illustrano le proprietà chimico-fisiche del reagente (acido formico) e del catalizzatore (TiO_2).

2.1.1 Acido Formico

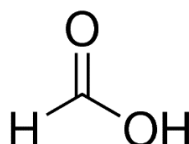


Fig 2.1: Formula molecolare dell'acido formico [6].

L'acido formico (o acido metanoico, secondo la nomenclatura IUPAC) è il più semplice degli acidi carbossilici. È un liquido incolore, è corrosivo e, se viene a contatto con la pelle, può provocare ustioni cutanee e lesioni oculari.

È stato utilizzato acido formico al 98% e diluito con acqua deionizzata al fine di ottenere la soluzione con la concentrazione desiderata. Le proprietà chimico-fisiche sono riportate nella tabella 2.1.

Proprietà	Valori
Formula molecolare	HCOOH
Massa molare (g/mol)	46,03
Densità (kg/m ³)	1220
Solubilità in acqua (kg/m ³)	Completamente solubile
Temperatura di fusione (°C)	8,2-8,4
Temperatura di ebollizione (°C)	100-101
Punto di infiammabilità (°C)	49,5 – vaso chiuso

Tabella 2.1: Proprietà fisiche e chimiche dell'acido formico [6].

2.1.2 Biossido di titanio

Il biossido di titanio impiegato è il Degussa P25 in polvere. Si tratta di una miscela di anatasio all'80% e di rutilo al 20% (forme cristalline del TiO₂). Non è tossico né nocivo, è poco costoso e stabile. Rimane inalterato durante il processo. Ha la tendenza a formare aggregati di dimensioni maggiori a quelle delle singole particelle originali quando si trova in soluzione. Per questo, nelle prove effettuate in laboratorio, viene sempre sottoposto ad un trattamento iniziale con ultrasuoni al fine di ridurre questo fenomeno. Di seguito, vengono illustrate le proprietà del fotocatalizzatore (tabella 2.2).

	<i>TiO₂ Degussa P25</i>
% TiO ₂	99,5
Dimensione media nanoparticelle (nm)	21
Superficie specifica (m ² /g)	50±15

Tabella 2.2: Proprietà del TiO₂ Degussa P25 [7].

2.2 I costituenti dell'impianto sperimentale

Per la sperimentazione è stato utilizzato un impianto funzionante in batch dotato di un serbatoio, una pompa peristaltica e un reattore fotocatalitico. A questo sistema per il ricircolo della soluzione reagente è stato collegato o il reattore anulare o il reattore piano. Di seguito, vengono mostrati e descritti i reattori impiegati ed il collegamento tra gli apparati.

2.2.1 Reattore fotocatalitico anulare

Il reattore anulare, funzionante in batch, è costituito da due tubi di vetro pyrex coassiali di diverso diametro al fine di permettere il passaggio del fluido nella sezione anulare che si viene a formare tra il tubo piccolo e quello grande (fig. 2.2). Sull'asse viene alloggiata una lampada lineare fluorescente blacklight che illumina il reattore durante le prove. I due tubi hanno le dimensioni riportate nella tabella 2.3.

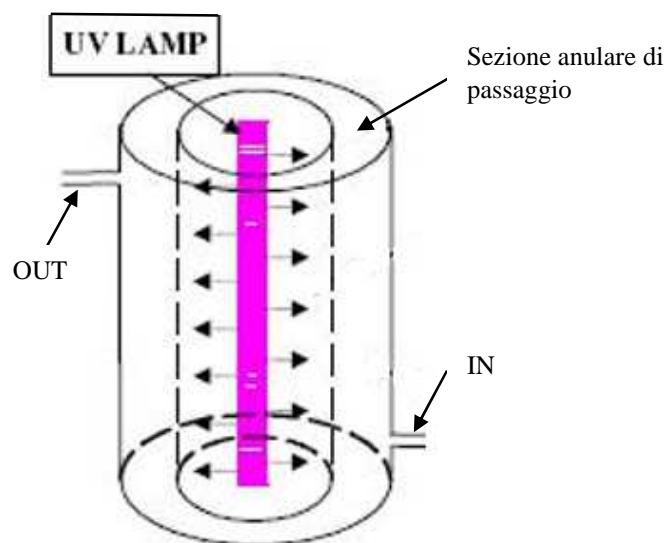


Fig 2.2: Schema reattore fotocatalitico anulare [3].

	<i>Tubo interno</i>	<i>Tubo esterno</i>
Diametro interno (mm)	20	34
Diametro esterno (mm)	24	38
Lunghezza (mm)	375	267

Tabella 2.3: Dimensioni reattore anulare.

La lunghezza del tubo esterno (267 mm) rappresenta sostanzialmente la lunghezza della zona illuminata e quindi del reattore fotocatalitico.

I due tubi sono bloccati alle due estremità da due testate in teflon, che garantiscono le tenute e l'opportuna circolazione e distribuzione del fluido sia in ingresso sia in uscita. Le testate in teflon, oltre a funzionare da supporto, hanno dei raccordi che permettono l'ingresso e l'uscita del fluido. Per realizzare la tenuta si utilizzano quattro guarnizioni o-ring posizionate alle estremità dei due tubi, sia nella parte superiore, sia nella parte inferiore. Al fine di evitare spostamenti del reattore ed eventuali cadute, questo viene fissato a supporti metallici.

La soluzione in studio viene inviata nella parte bassa del reattore, fluisce lungo la sezione anulare tra i tubi per poi uscire dalla parte superiore del reattore.

2.2.1.1 Manutenzione del reattore anulare:

La pulizia del reattore è molto importante per un corretto svolgimento delle prove. Questo è vero soprattutto per il vetro interno, poiché si deve garantire una buona e omogenea illuminazione della soluzione. Alla fine di ogni prova, il reattore viene quindi svuotato e il refluo raccolto in taniche per lo smaltimento dei rifiuti. La pulizia viene effettuata facendo prima circolare acqua deionizzata nel reattore. Poi viene smontato e i singoli pezzi vengono puliti manualmente per rimuovere i depositi grossolani. Successivamente le parti del reattore vengono trattate con gli ultrasuoni per rimuovere eventuali residui di catalizzatore, non raggiungibili manualmente. Il reattore viene risciacquato, fatto asciugare e quindi rimontato.



Fig 2.3: Immagine del reattore fotocatalitico anulare usato nella sperimentazione.

2.2.1.2 Lampada UV

Nel reattore anulare, la sorgente luminosa è una lampada Blacklight Blue Philips, modello TL 8W BLB. È fluorescente e di forma tubolare e viene posizionata sull'asse del reattore anulare. Ha uno spettro di emissione ristretto, infatti emette da 350 a 400 nm (radiazione UVA) e circa l'82% della potenza radiante emessa è concentrata tra 360-380 nm [8]. Il picco di emissione si riscontra attorno ai 365 nm. Dai dati del produttore la potenza radiante emessa nel campo UVA è di 1.2 W.

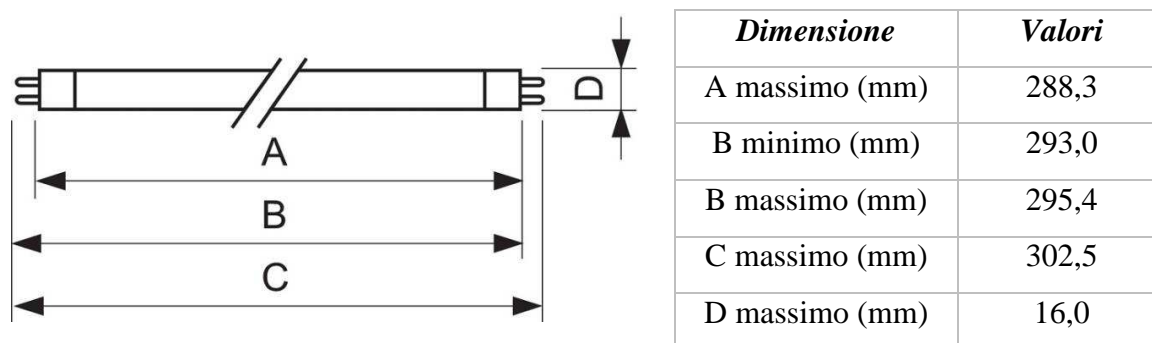


Fig 2.4: Dimensioni della lampada UV.

<i>TL 8W BLB</i>	<i>Valori</i>
Tensione (V)	56
Corrente (A)	0,145
Potenza (W)	8
Radiazione UV-A (W)	1,3
Peso netto (g)	25.3

Tabella 2.4: Caratteristiche della lampada UV.

2.2.2 Impianto con reattore fotocatalitico anulare

Di seguito viene riportato uno schema dell'impianto (fig. 2.5) ed un'immagine (fig. 2.6). L'impianto utilizza un reattore fotocatalitico anulare con riciclo completo e continuo della miscela reagente. Così si opera praticamente in maniera discontinua (batch) sulla massa di liquido introdotta con la concentrazione iniziale, per raggiungere una conversione del

substrato organico piuttosto elevata anche con volume del reattore relativamente contenuto. La portata ed il volume del reattore sono tali da operare con un numero di Damköhler estremamente basso per cui la conversione per passaggio è molto ridotta, il reattore opera in maniera differenziale ed in tutto il sistema si ha ad ogni istante una concentrazione quasi uniforme.

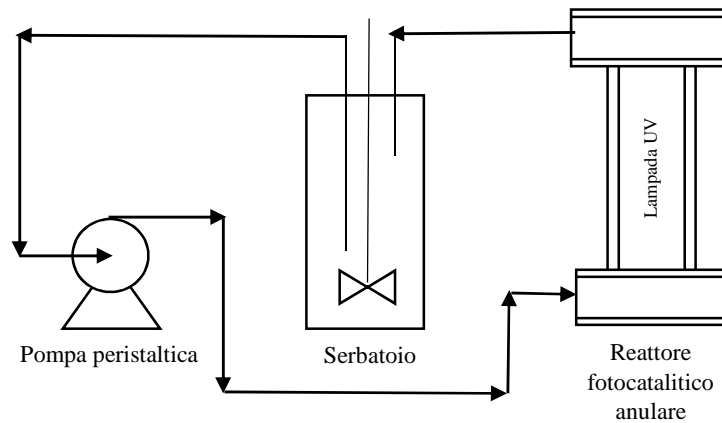


Fig 2.5: Rappresentazione schematica dell'impianto.



Fig 2.6: Immagine dell'impianto di laboratorio. Pompa peristaltica a sinistra, serbatoio ed agitatore magnetico al centro, reattore anulare a destra.

L'impianto è costituito da:

- Una pompa peristaltica Ismatec modello Ecoline;
- Un serbatoio da 1 L, parzialmente riempito, contenente la soluzione che viene ricircolata e nella quale il fotocatalizzatore è presente come polvere in sospensione;
- Un reattore fotocatalitico anulare;

- Una lampada UV posizionata sull'asse del reattore anulare;
- Agitatore magnetico e ancoretta magnetica;
- Tubi di teflon per il collegamento degli apparati.
- Raccordi in acciaio inossidabile.

2.2.3 Reattore fotocatalitico piano

Il reattore fotocatalitico piano è costituito da una guscio esterno in acciaio inox (livello 1 nella fig. 2.7) a cui sono stati aggiunti altri elementi. La tenuta è assicurata da guarnizioni piane e toroidali.

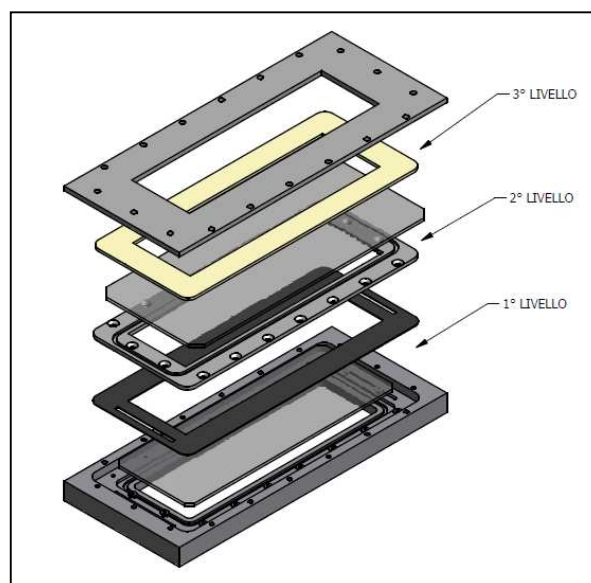
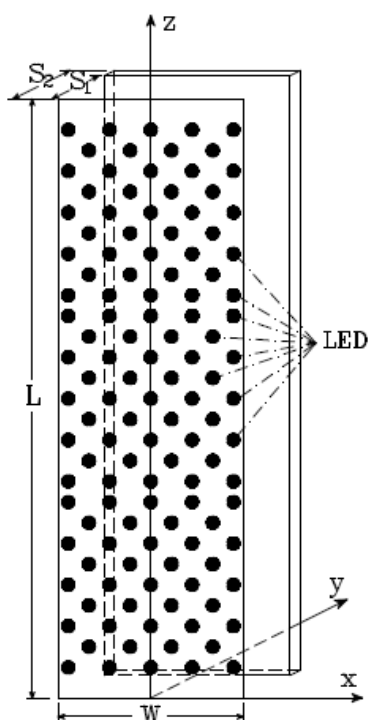


Fig 2.7: Schema del reattore piano [9].

Il primo livello è composto da un corpo principale in acciaio inox. Su di esso è stato posizionato un o-ring e la prima lastra di vetro borosilicato di spessore 3 mm. Nel secondo livello si ha una piastra interna in acciaio inox fissata al corpo principale. La tenuta tra il livello 1 e 2 è assicurata da due guarnizioni piane, una in silicone e una in PTFE. Il terzo livello è realizzato con una piastra superiore in acciaio inox e vetro borosilicato, si ha un o-ring per la tenuta con la piastra interna (livello 2) e una guarnizione in PTFE tra piastra superiore in acciaio e il vetro. La struttura principale del reattore è stata fissata ad un supporto metallico verticale e sollevata di una decina di centimetri dal banco di lavoro per favorire le operazioni di montaggio e smontaggio.

Le dimensioni della zona illuminata sono (tabella 2.5):



Parametri	Valori
Spessore, S_2-S_1 (mm)	4
Ampiezza, W (mm)	72
Altezza, L (mm)	232
Volume (mm^3)	66816

Tabella 2.5: Dimensioni della zona illuminata del reattore piano utilizzato nella sperimentazione.

La soluzione reagente fluisce in moto laminare dal basso verso l'alto nello spazio compreso tra i due vetri di borosilicato (nello spessore S_2-S_1). L'illuminazione LED è posta nella parte frontale a $y=S_1$ (nel paragrafo successivo si parlerà della sorgente luminosa adottata qui). All'entrata del reattore, si hanno 9 canali paralleli del diametro di 3 mm uniformemente spazati (lungo l'ampiezza W) per ottenere una distribuzione uniforme del fluido all'ingresso. Stessa configurazione si ha all'uscita.



Fig 2.8: Immagine del reattore fotocatalitico piano usato nella sperimentazione.

2.2.3.1 Manutenzione del reattore piano

La pulizia del reattore è molto importante per un corretto funzionamento del sistema. I livelli 1 e 2 descritti prima sono assemblati e fissati ad una impalcatura verticale per evitare sollecitazioni che potrebbero rompere il vetro posteriore. Il livello 3 invece può essere smontato e viene rimosso al termine di ogni prova per consentire la pulizia del reattore.

La procedura di pulizia adottata prevede il passaggio di acqua deionizzata per 3 volte all'interno del reattore, dopodiché si smonta la parte frontale. Il vetro frontale viene lavato manualmente cercando di rimuovere gli eventuali depositi di catalizzatore. Il vetro posteriore (fissato all'impalcatura) viene pulito con acqua deionizzata ed asciugato con della carta assorbente.

Occorre prestare particolare attenzione alla fase di montaggio della parte mobile. Il terzo livello viene assicurato alla parte fissa con una serie di viti. Perciò è necessario avvitare con cura le viti ed evitare di stringere troppo altrimenti il vetro frontale può andare in frantumi.

2.2.3.2 Lampada LED

Nel reattore piano, la sorgente luminosa è un sistema illuminante a LED. I LED UVA utilizzati hanno uno spettro di emissione che va da 365 a 395 nm. Il picco di emissione si riscontra attorno ai 378 nm con un angolo di emissione di circa 20°. Tramite un dimmer

graduato (da 0° a 280°) è stato possibile regolare l'intensità luminosa e quindi anche il flusso radiativo entrante nel reattore.

I LED sono stati installati su schede forate (moduli) di dimensioni 7,2 x 7,8 cm dall'azienda Bizeta di Sasso Marconi (BO). Ognuna di queste ospita 41 LED distribuiti secondo uno schema preciso (fig. 2.9) per cercare di avere un'illuminazione uniforme nel reattore fotocatalitico. Nelle prove di laboratorio sono state utilizzate tre di questi moduli (fig. 2.10). Sono stati posti in serie uno dopo l'altro ad una certa distanza dalla finestra frontale del reattore piano, formando così un sistema continuo illuminante. Le schede sono state assicurate al reattore tramite l'utilizzo di nastro adesivo.

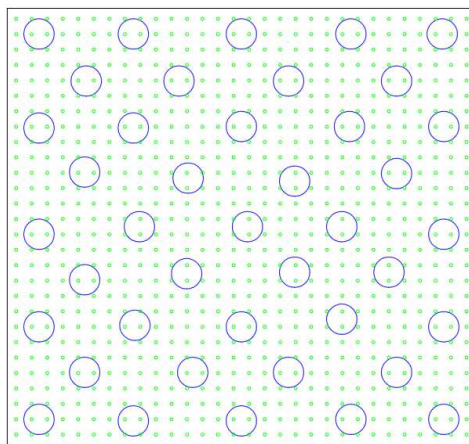


Fig. 2.9: Distribuzione dei LED (cerchi blu) nella scheda [9].

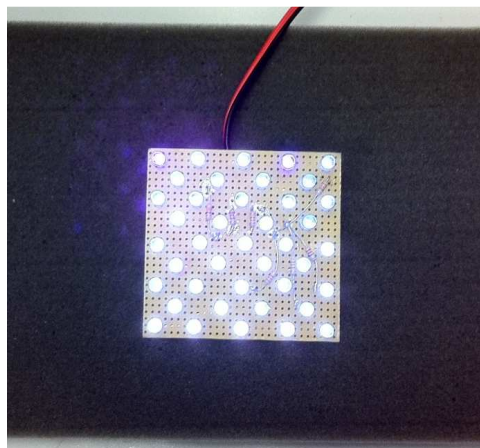


Fig. 2.10: Lampada LED utilizzata nella sperimentazione [9].

La tecnologia LED, oltre al risparmio energetico, consente di posizionare i punti luce dove si preferisce. I LED della lampada sono stati distanziati di circa 4 mm dal vetro frontale del reattore piano tramite dei distanziatori montati sul bordo della piastra metallica del reattore.

Ciò consente una migliore distribuzione della luce e un'adeguata dissipazione del calore inevitabilmente prodotto dalla lampada. Sono stati collocate due ventole (fig. 2.11) sotto la lampada per evitare il suo surriscaldamento.



Fig. 2.11: Ventola posizionata sotto la lampada per evitarne il surriscaldamento [9].

2.2.4 Impianto con reattore fotocatalitico piano

Di seguito viene riportato uno schema dell'impianto (fig. 2.12) ed un'immagine (fig. 2.13). L'impianto utilizza un reattore fotocatalitico piano con riciclo completo e continuo della miscela reagente. Così si opera in maniera discontinua (batch) sulla massa di liquido introdotta con la concentrazione iniziale.

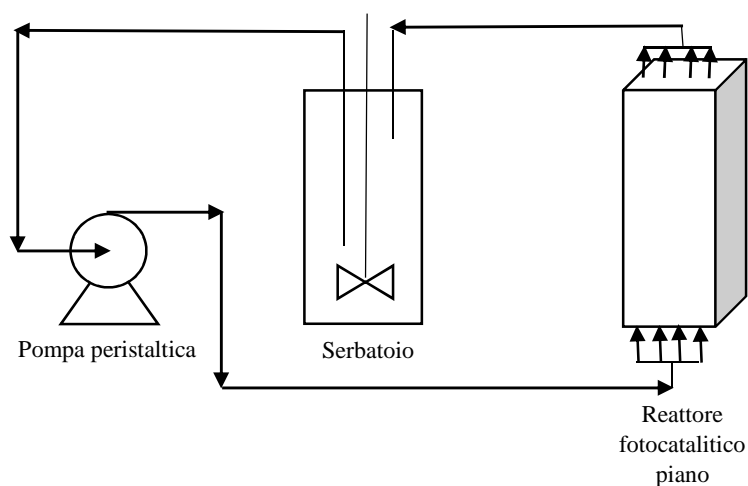


Fig 2.12: Rappresentazione schematica dell'impianto.



Fig. 2.13: Immagine dell'impianto di laboratorio. Pompa peristaltica a sinistra, serbatoio ed agitatore magnetico al centro, reattore piano e ventole a destra.

L'impianto è costituito da:

- Una pompa peristaltica Ismatec modello Ecoline;
- Un serbatoio da 1 L, parzialmente riempito, contenente la soluzione che viene ricircolata e nella quale il fotocatalizzatore è presente come polvere fine in sospensione;
- Un reattore fotocatalitico piano;
- Moduli di illuminazione LED poste nella parte frontale del reattore piano;
- Agitatore magnetico e ancorotta magnetica;
- Tubi di teflon per il collegamento degli apparati.
- Raccordi in acciaio inossidabile.

2.2.5 Unità ausiliarie

2.2.5.1 Pompa peristaltica

La pompa peristaltica fa ricircolare in continuo lo slurry nel sistema. È stato utilizzato il modello Ecoline VC308/1 della Ismatec. Con questa pompa è possibile variare la portata di fluido cambiando la velocità di rotazione del rotore e/o il diametro interno del tubo inserito nella pompa peristaltica.

Le portate massime e minime della pompa (in corrispondenza della velocità massima e minima del rotore) impiegando un tubo con diametro interno di 8 mm (diametro usato in tutte le prove effettuate) sono (tabella 2.6):

Modello pompa	Portata minima, (rpm_{min})	Portata massima, (rpm_{max})
Ecoline	3,4 mL/min, (3,5 rpm)	3400 mL/min, (350 rpm)

Tabella 2.6: Caratteristiche della pompa peristaltica [10].

2.2.5.2 Serbatoio

Il serbatoio è una bottiglia di vetro Pyrex da 1 L parzialmente riempita dalla soluzione che viene trattata. La bottiglia è chiusa con un tappo appositamente forato: ha un foro per la corrente di alimentazione, un altro per la corrente di ricircolo ed un terzo foro più piccolo per il prelievo dei campioni tramite una siringa. Il serbatoio ha la funzione di aerare la soluzione, di consentire un maggior volume circolante nell'impianto e di mescolare i reagenti ed il fotocatalizzatore.

2.3 Strumenti di misura

2.3.1 Analizzatore TOC

L'acido formico è stato analizzato al TOC. Il TOC (Total Organic Carbon Analyser) è uno strumento utilizzato per ottenere la quantità di carbonio organico totale presente nel campione. È un'analisi che permette di determinare la quantità dei composti in soluzione che mineralizzano. L'analizzatore del TOC del laboratorio è della compagnia Shimadzu modello TOC-5000A con auto campionatore alimentato. L'analizzatore fornisce tre concentrazioni (in ppm) per ogni campione esaminato. Esse sono: TC (Total Carbon), IC (Inorganic Carbon) e TOC.

2.3.2 Quantum Foto/Radiometro

Il quantum foto-radiometro è utilizzato per misurare l'intensità della radiazione alla quale è stato esposto il processo fotocatalitico, cioè il flusso di radiazione elettromagnetica che investe la superficie per unità di area. Il quantum foto-radiometro è della compagnia Delta Ohm modello HD 9021. La sonda è della Delta Ohm modello LP 9021 UVA, si tratta di una sonda radiometrica per la misura della potenza della radiazione compresa tra 315 ÷ 400 nm (campo UVA). L'intervallo di misura va da 1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a 200 mW/cm^2 .

2.3.3 Analisi del pH

Le analisi del pH sono state eseguite con un pHmetro da banco (Hanna Instrument 3220) mediante un elettrodo a vetro.

2.4 Procedura sperimentale

2.4.1 Preparazione della soluzione reagente

- La soluzione di acido formico a concentrazione desiderata è stata preparata tramite opportuna diluizione dell'acido formico al 98% con acqua deionizzata in un matraccio da 1 L.
- Sono stati versati 800 mL della soluzione in un cilindro graduato (800 mL sarà il volume totale circolante nell'impianto).
- Alla bilancia analitica, è stata pesata una quantità nota di TiO_2 al fine di ottenere la concentrazione voluta di catalizzatore in un volume di 800 mL.
- La soluzione di acido formico e il catalizzatore sono stati versati nel serbatoio. Lo slurry così formato è stato ultrasonificato per 10 minuti prima di avviare la prova. È stata inoltre inserita l'ancoretta magnetica nel serbatoio.

2.4.2 Conduzione delle prove

- È stato montato l'impianto. In primo luogo è stato assemblato il reattore, poi si sono uniti i tubi che collegano il reattore al serbatoio, il serbatoio alla pompa peristaltica e la pompa peristaltica al reattore. È stato azionato l'agitatore magnetico e la pompa peristaltica. Alla pompa peristaltica è stata impartita una portata volumetrica pari a 2,38 L/min (corrisponde al valore '70' che si può leggere sulla pompa con diametro interno del tubo 8 mm).
- Lo slurry è stato fatto circolare 'al buio' per 15 minuti e poi è stata accesa la lampada (nel caso della lampada LED, è necessario anche impostare il dimmer). Sono stati effettuati due prelievi prima dell'accensione della lampada, uno subito dopo l'accensione della pompa (prelievo 1), l'altro al termine dei primi 15 minuti (prelievo 2). Sono stati prelevati 5 mL di campione con una siringa. Ogni campione è stato filtrato con un filtro Whatman con membrana PTFE (porosità 0,2 μm), avente involucro di polipropilene e diametro 25 mm. Questo passaggio è indispensabile poiché la soluzione da analizzare contiene il catalizzatore in sospensione che può danneggiare lo strumento di misura.

- I prelievi sono stati eseguiti ogni mezz'ora ed analizzati al TOC.
- In alcune prove è stata rilevata la potenza della radiazione prodotta dalla lampada mediante il quantum foto/radiometro all'inizio e alla fine della prova. In altre è stato monitorato l'andamento del pH (è stato misurato il valore iniziale e finale).
- Le prove sono durate mediamente dalle 3,5 alle 4 ore dall'accensione della lampada.
- A conclusione della prova, il refluo è stato scaricato nella tanica per lo smaltimento dei rifiuti. È stata fatta circolare acqua deionizzata per un paio di volte nell'impianto. Si è poi smontato il tutto ed eseguito una pulizia manuale dei pezzi. Le incrostazioni da fotocatalizzatore vengono rimosse completamente trattando gli elementi con gli ultrasuoni.

Capitolo 3 – Modello per l'analisi cinetica dei sistemi fotocatalitici

3.1 Introduzione

Normalmente l'analisi cinetica viene eseguita su reattori che si avvicinano il più possibile a sistemi ideali in modo da ridurre ogni disturbo o interferenza che possa rendere difficoltosa e poco precisa l'interpretazione dei risultati sperimentali. Ad esempio, si cerca di garantire un'ottima miscelazione per rendere quanto più uniformi la concentrazione dei reagenti e la temperatura in tutto il sistema. Purtroppo in fotocatalisi è impossibile avere un sistema ideale che presenti una distribuzione ideale di tutti i parametri che influenzano la velocità di reazione. Infatti in un reattore fotocatalitico il campo di radiazione è intrinsecamente non uniforme poiché l'assorbimento della radiazione e quindi la sua attenuazione sono necessari per l'attivazione della reazione. D'altra parte i fotoni, diversamente dai reagenti, non possono essere 'miscelati'.

Alcuni ricercatori suggeriscono perciò di condurre l'analisi cinetica basata sui valori medi della velocità di reazione e della LVRPA utilizzando sistemi fotocatalitici 'isoattinici' [11] o meglio 'quasi isoattinici' [12] [13] nei quali il campo di radiazione e perciò la LVRPA possano essere considerati "quasi" uniformi all'interno del reattore. Tale condizione viene raggiunta operando comunque con concentrazioni di catalizzatore estremamente basse per avere bassi assorbimenti della radiazione (bassi valori dello spessore ottico del reattore). Così facendo si opera tuttavia con conversioni molto ridotte e tempi lunghi di sperimentazione. Anche i valori della LVRPA che è possibile investigare rimangono bassi se non si utilizzano illuminazioni intense.

Un diverso approccio prevede di considerare reattori "fotodifferenziali" invece dei reattori "quasi isoattinici". Con un reattore 'fotodifferenziale', per definizione, è possibile utilizzare direttamente i valori medi della velocità di reazione e della VRPA nell'equazione cinetica senza errori significativi nella valutazione dell'espressione funzionale dell'equazione cinetica e/o dei valori delle costanti cinetiche che vi compaiono [14] [15]. In altre parole, la resa quantica definita nella introduzione può essere valutata anche dai valori medi di \mathcal{R} e φ in quanto in un reattore "fotodifferenziale" risulta essere : $\eta \approx \frac{\langle R \rangle}{\langle \varphi \rangle}$.

Questa quasi uguaglianza è soddisfatta quando l'assorbimento della radiazione all'interno del reattore è sufficientemente basso, condizione che viene raggiunta se lo spessore ottico, τ , è "sufficientemente" basso. È stato quindi dimostrato che il reattore risulta essere

fotodifferenziale se $\tau < 2.5$ [16]. Questa condizione è molto meno stringente di quella per un reattore quasi-isoattinico, che normalmente viene considerato tale solo se $\tau < 0.5$ od anche meno. Nonostante con un reattore fotodifferenziale sia possibile utilizzare direttamente i valori medi di \mathcal{R} e ϕ , e quindi evitare la risoluzione della RTE, la stessa valutazione dei valori medi da misurazioni sperimentali può risultare comunque complicata o troppo approssimata.

In questa tesi, l'analisi cinetica è stata eseguita invece utilizzando un modello matematico che utilizza la soluzione dell'equazione di trasporto dell'energia raggiante (RTE), l'equazione di bilancio di materia per il substrato nel reattore, il campo di velocità nel reattore, il bilancio di materia al serbatoio, e l'equazione costitutiva dell'equazione cinetica. In tal modo non esiste più il vincolo di ricorrere a reattori "fotodifferenziali" o peggio "quasi-isoattinici", perché non è più necessario utilizzare i valori medi della velocità di reazione e della VRPA.

In questo capitolo viene illustrato il modello impiegato per l'analisi cinetica della reazione studiata: la mineralizzazione dell'acido formico. Il linguaggio di programmazione utilizzato è il Fortran. Vengono presentate le due trattazioni per i due diversi tipi di reattore (reattore anulare e reattore piano). Vengono inoltre esposti i metodi di discretizzazioni delle equazioni differenziali impiegate.

3.2 Equazione cinetica

In letteratura si trovano alcune equazioni costitutive che descrivono la velocità di reazione in funzione dei parametri che intervengono nel sistema fotocatalitico. Generalmente i parametri sono: le concentrazioni di substrato e di ossigeno, la concentrazione in massa di catalizzatore oltre naturalmente alla LVRPA.

La LVRPA (Local Volumetric Rate of Photon Absorption), al posto della quale è tuttavia possibile utilizzare anche la quantità direttamente correlata LVREA (Local Volumetric Rate of Radiant Energy Absorption), individua la velocità con la quale i fotoni vengono assorbiti per unità di volume del sistema reagente. Si misura normalmente in moli di fotoni (o Einstein) assorbiti per unità di tempo e unità di volume [3].

L'equazione cinetica deve essere in grado di riprodurre alcuni andamenti sperimentali osservati. Per esempio, il comportamento della velocità di reazione con la concentrazione di substrato.

Diversi autori descrivono la dipendenza della velocità di reazione con la concentrazione di substrato tramite l'equazione di Langmuir-Hinshelwood (LH) [17] [18].

$$\mathcal{R} = k \frac{K_{ads}C_s}{1+K_{ads}C_s} \quad (\text{LH})$$

Si tratta di un'equazione a due parametri in cui k è la costante di proporzionalità, K_{ads} è la costante di adsorbimento di Langmuir e C_s è la concentrazione di substrato [19]. In questo modo, la velocità di reazione è proporzionale alla frazione di siti attivi su cui il substrato è stato adsorbito. Dal momento che le reazioni fotocatalitiche avvengono sulla superficie del catalizzatore e che il substrato viene adsorbito sui siti attivi disponibili, è stato spesso ritenuto che questa equazione possa interpretare bene la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione di substrato. Tuttavia è stato dimostrato che l'andamento è solamente “del tipo Langmuir-Hinshelwood”, cioè assomiglia a quello previsto da un meccanismo Langmuir-Hinshelwood, ma in realtà il meccanismo è effettivamente diverso da quello previsto da tale cinetica [20].

In questa tesi viene perciò usata un'equazione diversa, proposta da Minero et al. [21] [22], che si basa su specifici meccanismi di reazione propri di reazioni fotocatalitiche quali l'assorbimento della luce da parte del catalizzatore, la separazione delle cariche e la formazione delle specie attive. Si tratta di un'equazione che esprime in maniera esplicita la velocità di reazione in funzione dei diversi parametri sopra considerati: la concentrazione del substrato e dell'ossigeno, la concentrazione del fotocatalizzatore, e la LVRPA. Nella sua formulazione compare una sola costante cinetica (al contrario delle due costanti di LH). L'equazione cinetica di reazioni fotocatalitiche può essere scritta nella forma (3.1):

$$\mathcal{R} = \eta \cdot \varphi \quad (3.1)$$

dove η è la resa quantica e φ è la velocità locale di assorbimento dei fotoni (LVRPA).

Secondo Minero et al., la resa quantica η dipende solo dal parametro ψ che può essere espresso come (3.2):

$$\psi = \frac{k' C_{ox} C_s C_{cat}}{\varphi} \quad (3.2)$$

dove k' è una costante, C_{ox} è la concentrazione di ossigeno, C_s è quella del substrato e C_{cat} è la concentrazione di massa del catalizzatore. In base al meccanismo cinetico, sono state ricavate tre diverse formulazioni della resa quantica in funzione di ψ . Ipotizzando una bassa ricombinazione dei portatori di carica (e^- e h^+) sulla superficie del catalizzatore (“true photocatalytic reaction”), per η si ha:

$$\eta = -\psi + \sqrt{\psi(\psi+2)} \quad (3.3)$$

Perciò, dopo sostituzione, la velocità di reazione diventa:

$$\mathcal{R} = k' \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\phi}{k' C_{ox} C_{cat} C_s}} - 1 \right) \times C_{ox} C_{cat} C_s \quad (3.4) \text{ Eq.Cinetica}$$

Si possono fare le seguenti osservazioni sull'equazione cinetica (3.4) appena introdotta:

- 1) Non è possibile esprimere la velocità nella forma $\mathcal{R} = K(C_{ox}, C_{cat}) f(C_s) \times g(\phi)$ e separare l'effetto della concentrazione del substrato da quello della ϕ . Ciò rende più difficile l'analisi poiché non è possibile considerare in maniera disgiunta l'effetto di questi due parametri.
- 2) La velocità di reazione (per unità di volume) dipende in maniera esplicita anche dalla concentrazione del catalizzatore. La velocità di reazione per unità di massa di catalizzatore, ricavabile dividendo quella per unità di volume per la concentrazione del catalizzatore, non dipende invece da C_{cat} . Questo avviene perché anche ϕ / C_{cat} è indipendente da C_{cat} , in quanto il coefficiente di assorbimento della radiazione aumenta linearmente con C_{cat} .
- 3) Nell'equazione cinetica compare una sola costante cinetica (k') da determinare.
- 4) L'andamento della velocità di reazione con la concentrazione del substrato è del tipo Langmuir-Hinshelwood, nonostante il meccanismo di reazione sia diverso da quello previsto nella cinetica di Langmuir-Hinshelwood. Tuttavia, come si vedrà, vi possono essere differenze non trascurabili.
- 5) La dipendenza della velocità di reazione da C_s , da C_{ox} o da C_{cat} è la stessa, difatti queste concentrazioni sono intercambiabili nell'equazione cinetica.
- 6) La resa quantica dipende da ϕ . La velocità di reazione è del primo ordine rispetto a ϕ solo a bassi valori di ϕ (e quindi basse intensità luminose) ed in tal caso la resa quantica è costante con ϕ . Tuttavia, aumentando l'intensità luminosa, e quindi ϕ , l'ordine di reazione rispetto a ϕ tende a 0,5. Un ordine di reazione più basso di uno comporta comunque che la resa quantica cali all'aumentare di ϕ . Inoltre, il valore di ϕ , al quale inizia il progressivo passaggio da ordine 1 a ordine 0,5, dipende anche dalle concentrazioni di substrato e di ossigeno visto che gli effetti dei parametri non possono essere separati (punti 1 e 4).

Nei reattori fotocatalitici, con la sola eccezione di quelli con livelli di illuminazione molto bassi, si avrà quindi una distribuzione della resa quantica, conseguenza della

non uniformità della LVRPA. Questo ϕ complica sia l'analisi cinetica sia il progetto e l'ottimizzazione dei reattori fotocatalitici.

È possibile scrivere il valore adimensionale, ϕ^* , di ϕ assumendo un valore di riferimento ϕ_{ref} per ϕ ($\phi_{ref} = k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref}$ in cui i valori delle grandezze con pedice 'ref' sono quelli di riferimento, che possono essere scelti arbitrariamente, eventualmente assumendo valori caratteristici per il sistema considerato):

$$\phi^* = \frac{\phi}{\phi_{ref}} = \frac{\phi}{k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref}}$$

Si noti che il valore di riferimento, ϕ_{ref} , rappresenta pure una velocità caratteristica di reazione.

In effetti se $C_{ox} = C_{ox,ref}$, $C_S = C_{S,ref}$, $C_{cat} = C_{cat,ref}$ si avrà

$$k' C_{ox} C_S C_{cat} = k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref} = \phi_{ref} \text{ e assumendo che } \eta = -\psi + \sqrt{\psi(\psi+2)} \text{ si ottiene } \psi=1, \eta = \sqrt{3} - 1 = 0,732 \text{ e di conseguenza } \mathcal{R} = 0,732 \times \phi_{ref}.$$

La velocità di reazione adimensionale può essere definita come:

$$\mathcal{R}^* = \frac{\mathcal{R}}{\phi_{ref}} = \frac{\eta(\psi)\phi}{\phi_{ref}} = \eta(\psi)\phi^*$$

$$\text{dove } \psi = \frac{1}{\phi^*} \times \frac{C_{ox}}{C_{ox,ref}} \times \frac{C_S}{C_{S,ref}} \times \frac{C_{cat}}{C_{cat,ref}} \text{ essendo } \frac{1}{\phi^*} = \frac{\phi_{ref}}{\phi} = \frac{k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref}}{\phi}.$$

3.3 REATTORE ANULARE – Funzionamento in transitorio ed in regime laminare

Tabella 3.1: Parametri dimensionali e adimensionali impiegati per la modellazione del reattore anulare. I coefficienti κ^+ , σ^+ , β^+ , ω fanno riferimento alla lampada UV blacklight ad una lunghezza d'onda di emissione pari a 365nm. v_{media} sarà uguale a $\dot{V}/(\pi(R^2 - R_{int}^2))$, $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$; $\mu=0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. $C_{cat,ref}$ è il valore per cui si ha $\tau=1$.

<i>Parametri</i>			<i>Parametri adimensionali</i>	
Nome	Valore	Unità di misura	Nome	Valore
Coefficiente specifico di assorbimento, κ^+	0,8471	m ² /g	Spessore ottico, $\tau = \beta^+ C_{cat}(R - R_{int})$	Diversi valori
Coefficiente specifico di scattering, σ^+	4,6588	m ² /g	Albedo, $\omega = \sigma^+ / (\kappa^+ + \sigma^+)$	0,84615
Coefficiente specifico di estinzione, $\beta^+ = \sigma^+ + \kappa^+$	5,51	m ² /g		
Fattore asimmetrico nella funzione di fase, g	0,5294		Fattore asimmetrico, g	0,5294

Tempo caratteristico di reazione t_r $= (k' C_{ox,ref} C_{cat,ref})^{-1}$	102509 da fitting dei dati sperimentali	s	Numero di Damkohler, $Da = \frac{V_r/\dot{V}}{t_r}$ $= \frac{\pi(R^2 - R_{int}^2)L}{\dot{V}t_r}$ $= \frac{L}{\langle v_z \rangle t_r}$	$2,817 \times 10^{-5}$
$C_{ox,ref}$	0,258	mol/m ³	$C_{ox}^* = C_{ox}/C_{ox,ref}$	1
$C_{s,ref}$	3,4	mol/m ³	$C_{s,in}^* = C_{s,in}/C_{s,ref}$	Diversi valori
$C_{cat,ref}$	38,237	g/m ³	$C_{cat}^* = C_{cat}/C_{cat,ref}$	Diversi valori
Raggio esterno del reattore, R	0,01675	m	$k = R_{int}/R$	0,7164
Raggio interno del reattore, R _{int}	0,012	m		
Raggio lampada, R _{lamp}	0,008	m	$R_{lamp}^* = R_{lamp}/R$	0,4776
Lunghezza lampada (=lunghezza reattore), L	0,267	m	$L^* = L/R$	15,940
Coefficiente di diffusione dell'acido formico nell'acqua, \mathcal{D} [23]	$1,41 \times 10^{-9}$	m ² /s	Modulo di Thiele, $\Phi = R \sqrt{\frac{1}{\mathcal{D} t_r}}$	1,3932
Portata volumetrica, \dot{V}	$3,97 \times 10^{-5}$	m ³ /s	Numero di Reynolds, Re $= \frac{2 v_{media}(R - R_{int})\rho}{\mu}$	878 →Regime Laminare
Volume reattore anulare, V _r	$1,1455 \times 10^{-4}$	m ³		
Volume del serbatoio, V _t	$6,8545 \times 10^{-4}$	m ³	Tempo di permanenza adimensionale nel serbatoio, $t_t^* = \frac{V_t}{\dot{V}} \times \frac{1}{t_r}$	$1,686 \times 10^{-4}$
$\phi_0 = LVRPA$ a I_0 (I_0 è l'intensità della radiazione emessa dalla lampada UV)	Diversi valori	$\frac{mol}{s \cdot m^3}$	$\phi_0^* = \frac{\phi_0}{\phi_{ref}}$	Diversi valori

3.3.1 Bilancio di materia al serbatoio

Facendo riferimento alla fig. 3.1, il bilancio di materia al serbatoio con fase perfettamente miscelata è:

$$V_t \frac{dC_{s,1}}{dt} = \dot{V} (C_{s,2} - C_{s,1})$$

in cui $C_{S,2}$ è la concentrazione media di S nella corrente in ingresso del serbatoio $C_{S,2} = \frac{\dot{n}_{S,2}}{V}$ (od in maniera equivalente all'uscita del reattore); $C_{S,1}$ è la concentrazione all'uscita del serbatoio (od in maniera equivalente all'interno del serbatoio od anche all'ingresso del reattore). Si suppone che il volume nei tubi sia trascurabile.

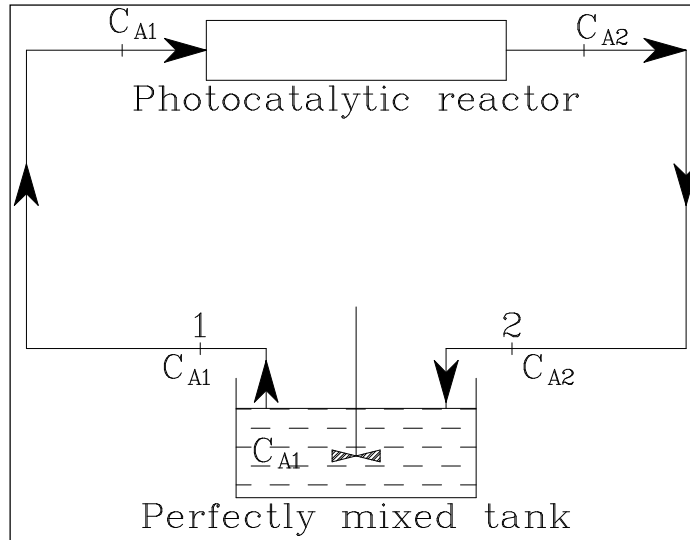


Fig. 3.1: Schema del sistema analizzato.

Adimensionalizzando:

$$\frac{dC_{S,1}^*}{dt^*} = \frac{C_{S,2}^* - C_{S,1}^*}{t_t^*} \quad (\text{ODE.1})$$

Condizioni iniziali: $C_1^* = \frac{C_{S,\text{in}}}{C_{S,\text{ref}}} = C_{1,\text{in}}^*$ a $t^*=0$.

L'equazione (ODE.1) di bilancio di materia al serbatoio

$$\frac{dC_1^*}{dt^*} = \frac{C_2^* - C_1^*}{t_t^*} \quad \text{può essere risolta con un metodo implicito, come il metodo di Crank-}$$

Nicolson.

Integrando con il metodo di Crank-Nicolson si ottiene:

$$C_1^{t+\Delta t} = C_1^t + \frac{\Delta t^*}{t_t^*} 0.5 (C_2^{t+\Delta t} - C_1^{t+\Delta t} + C_2^t - C_1^t)$$

ed esplicitando la concentrazione in ingresso al reattore al tempo $t+\Delta t$

$$C_1^{t+\Delta t} = \frac{C_1^t + \frac{\Delta t^*}{t_t^*} 0.5 (C_2^{t+\Delta t} + C_2^t - C_1^t)}{1 + 0.5 \frac{\Delta t^*}{t_t^*}}.$$

In quest'ultimo caso, poiché l'equazione algebrica che risulta dalla formulazione di Crank-Nicolson non è risolvibile esplicitamente (non è noto $C_2^{t+\Delta t}$), essa viene risolta iterativamente ad ogni livello di tempo con un predictor-corrector method assumendo un valore di tentativo per la composizione in ingresso al reattore $C_1^{t+\Delta t}$ ed aggiornandolo fino a convergenza secondo la seguente procedura. Il valore di tentativo di $C_1^{t+\Delta t}$ viene assunto (predictor step) pari a quello ottenibile con l'integrazione di Eulero:

$$C_1^{t+\Delta t} = C_1^t + \frac{\Delta t^*}{t_t^*} (C_2^t - C_1^t).$$

Risolviendo quindi l'equazione di bilancio al reattore si ottiene un valore aggiornato di $C_2^{t+\Delta t}$ con cui poi si può a sua volta aggiornare (corrector step) anche il valore di $C_1^{t+\Delta t}$

attraverso l'equazione $C_1^{t+\Delta t} = \frac{C_1^t + \frac{\Delta t^*}{t_t^*} 0.5 (C_2^{t+\Delta t} + C_2^t - C_1^t)}{1 + 0.5 \frac{\Delta t^*}{t_t^*}}$. Questo ciclo di calcolo

(aggiornamento con il corrector step del valore di $C_1^{t+\Delta t}$ → aggiornamento di $C_2^{t+\Delta t}$ tramite soluzione del bilancio al reattore → controllo della convergenza e poi eventualmente di nuovo dall'inizio) viene ripetuto fino a raggiungere convergenza, cioè fino a che il valore aggiornato di $C_1^{t+\Delta t}$ non differisce rispetto al valore della stessa grandezza all'iterazione precedente di una frazione minore della tolleranza fissata.

3.3.2 Equazione di bilancio di materia per il substrato nel reattore anulare

L'equazione di bilancio di materia in coordinate cilindriche è [24]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r C_i) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z C_i) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathcal{D} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \dot{n}_{ig}'''$$

Ipotizzando per il substrato S una velocità di scomparsa $\dot{n}_{Sg}''' = -\mathcal{R}$ (in cui \mathcal{R} è espressa dall'eq. 3.4 di Minero et al.) e velocità radiale nulla ($v_r=0$) all'interno del reattore anulare, si ha:

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C_S) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \mathcal{D} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_S}{\partial z} \right) - \mathcal{R}$$

Il campo di moto si ottiene risolvendo l'equazione di Navier-Stokes (equazione del moto) in regime di moto laminare [24] (vedere sotto).

Si segue adimensionalizzando le seguenti definizioni:

$$t^* = t/t_r \quad \text{dove } t_r \text{ è il tempo caratteristico di reazione (tabella 3.1); } C_S^* = C_S/C_{S,\text{ref}}; \quad r^* = r/R;$$

$$z^* = z/R;$$

$$\mathcal{D}^* = 1/\Phi^2 = \mathcal{D} t_r/R^2 \quad \text{dove } \Phi \text{ è il modulo di Thiele definito in tabella 3.1; } v^* = v t_r/R;$$

$$\mathcal{R}^* = \mathcal{R}/\mathcal{R}_{\text{ref}} = \mathcal{R}/(k' C_{\text{ox,ref}} C_{S,\text{ref}} C_{\text{cat,ref}}).$$

Si ottiene:

$$\frac{\partial C_S^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial z^*}(v_z^* C_S^*) = \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_S^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\frac{\partial C_S^*}{\partial z^*} \right) - \mathcal{R}^* \quad (\text{ODE.2})$$

Le condizioni al contorno e iniziali sono:

Condizioni iniziali (IC):

$$\text{a } t^*=0 \quad C_S^* = C_{S,\text{in}}^* \quad \text{per } k \leq r^* \leq 1 \text{ e } 0 \leq z^* \leq L^*$$

Condizioni al contorno (BC):

$$\text{a } t^*>0 \quad C_S^* = C_{S,1}^* \quad \text{per } z^*=0 \text{ e } k < r^* < 1$$

$$\text{a } t^*>0 \quad \frac{\partial C_S^*}{\partial z^*} = 0 \quad \text{per } z^*=L^* \text{ e } k < r^* < 1$$

$$\text{a } t^*>0 \quad \frac{\partial C_S^*}{\partial r^*} = 0 \quad \text{per } r^*=k \text{ e } 0 < z^* < L^* \quad (\text{flusso nullo in direzione radiale sulla parete a } r=R_{\text{int}})$$

$$\text{a } t^*>0 \quad \frac{\partial C_S^*}{\partial r^*} = 0 \quad \text{per } r^*=1 \text{ e } 0 < z^* < L^* \quad (\text{flusso nullo in direzione radiale sulla parete a } r=R)$$

3.3.2.1 Campo di velocità

La velocità in direzione z , in regime di moto laminare completamente sviluppato, è data dalla risoluzione dell'equazione di Navier-Stokes attraverso l'anulo. La velocità è data dalla seguente espressione [24]:

$$v_z = 2v_{media} \frac{\left\{ \ln \frac{1}{k} [1 - (r^*)^2] + (1 - k^2) \ln r^* \right\}}{(1 + k^2) \ln \frac{1}{k} - (1 - k^2)}$$

Se la velocità adimensionale è $v^* = v t_r / R$, si ottiene:

$$\begin{aligned} v_z^* &= 2 \frac{v_{media} t_r}{R} \frac{\left\{ \ln \frac{1}{k} [1 - (r^*)^2] + (1 - k^2) \ln r^* \right\}}{(1 + k^2) \ln \frac{1}{k} - (1 - k^2)} \\ &= 2 \frac{L^*}{Da} \frac{\left\{ \ln \frac{1}{k} [1 - (r^*)^2] + (1 - k^2) \ln r^* \right\}}{(1 + k^2) \ln \frac{1}{k} - (1 - k^2)} \end{aligned}$$

La portata volumetrica sarà:

$$\dot{V} = \int_{R_{int}}^R v_z 2 \pi r dr \quad \text{che in termini adimensionali diventa} \quad \frac{t_r}{R^3} \dot{V} = \int_k^1 v_z^* 2 \pi r^* dr^* .$$

Introducendo Da , si giunge a:

$$\frac{L^* (1 - k^2)}{Da} = \int_k^1 v_z^* 2 r^* dr^* \approx \sum_{i=2}^{N_{PR}-1} \left\{ v_{z,i}^* \left[(r_{e,i}^*)^2 - (r_{w,i}^*)^2 \right] \right\}$$

dove N_{PR} è il numero di punti della griglia in direzione r , $v_{z,i}^*$ è la velocità nel volume di controllo i -esimo, $r_{e,i}^*$ è il raggio della faccia ad est del volume di controllo i -esimo, $r_{w,i}^*$ è il raggio della faccia ad ovest del volume di controllo i -esimo. La sommatoria non comprende il primo punto ($i=1$) e l'ultimo punto in quanto si trovano rispettivamente sulle pareti a $r=R_{int}$ e $r=R$ dove la velocità è nulla (assumendo che all'interno dei corrispondenti volumi di controllo, di spessore dimezzato $\Delta r/2$, la velocità sia ovunque nulla come alle pareti).

3.3.2.2 Calcolo della concentrazione in uscita dal reattore

$$C_2 = \frac{\int_{R_{int}}^R C v_z 2 \pi r dr}{\dot{V}}$$

In forma adimensionale sarà:

$$C_2^* = \frac{Da}{L^* (1-k^2)} \int_0^1 C^* v_z^* 2 r^* dr^* \approx \frac{Da}{L^* (1-k^2)} \sum_{i=2}^{N_{PR}-1} [C_i^* v_{z,i}^* (r_{e,i}^* - r_{w,i}^*)]$$

con la sommatoria che non comprende, come visto prima, i volumi di controllo sulle pareti dove la velocità è nulla.

3.3.2.3 Calcolo della velocità media di reazione:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{R}^* \rangle &= \frac{\int_{V_r} \mathcal{R}^* dV}{V_r} = \frac{\int_0^L \int_{R_{int}}^R \mathcal{R} 2 \pi r dr dz}{V_r} \approx \frac{\sum_{j=1}^{NPZ} \Delta z_j \left[\sum_{i=1}^{NPR} \mathcal{R}_{i,j}^* \pi (r_{e,i}^2 - r_{w,i}^2) \right]}{\pi (R^2 - R_{int}^2) L} = \frac{\sum_{j=1}^{NPZ} \Delta z_j \left[\sum_{i=1}^{NPR} \mathcal{R}_{i,j}^* (r_{e,i}^{*2} - r_{w,i}^{*2}) \right]}{(1 - R_{int}^{*2}) L^*} = \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{NPR} \left[\sum_{j=1}^{NPZ} \mathcal{R}_{i,j}^* \Delta z_j^* (r_{e,i}^{*2} - r_{w,i}^{*2}) \right]}{(1 - R_{int}^{*2})} \end{aligned}$$

3.3.3 Radiative Transfer Equation, RTE

La valutazione dell'energia raggiante viene fatta risolvendo l'equazione di bilancio della radiazione luminosa (RTE):

variazione di intensità nello spazio

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega, t)}{ds} + \overbrace{k_\lambda(s, t) \cdot I_\lambda(s, \Omega, t)}^{\text{assorbimento}} + \overbrace{\sigma_\lambda(s, t) \cdot I_\lambda(s, \Omega, t)}^{\text{out-scattering}} = \overbrace{j_\lambda^e(s, t)}^{\text{emissione}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \int_{\lambda'=\lambda_1; \lambda_2} \sigma_{\lambda'}(s, t) \cdot p(\Omega' \rightarrow \Omega; \lambda' \rightarrow \lambda) \cdot I_{\lambda'}(s, \Omega', t) d\lambda' d\Omega'}_{\text{in-scattering}} \quad (\text{RTE})$$

I parametri che intervengono sono: I_λ è l'intensità della radiazione nella direzione Ω per unità di lunghezza d'onda λ ; Ω è la direzione considerata a cui è associato un angolo solido infinitesimo; s è la coordinata lineare nella direzione Ω ; k_λ è il coefficiente lineare di assorbimento; σ_λ è il coefficiente lineare di scattering; j_λ^e è l'emissione interna; $p(\Omega' \rightarrow \Omega; \lambda' \rightarrow \lambda)$ è la funzione di fase, che rappresenta la probabilità che una radiazione in direzione Ω' subisca uno scattering in direzione Ω .

Il primo termine rappresenta la variazione dell'intensità della radiazione lungo la direzione Ω . Il secondo termine è legato alla perdita di energia raggiante dovuta all'assorbimento, il terzo alla perdita dovuta a out-scattering, il quarto è legato all'energia generata per emissione, l'ultimo termine è legato all'aumento dovuto a in-scattering. Si ha out-scattering

quando il raggio luminoso viene deviato ed esce dalla direzione considerata. Si ha in-scattering quando il raggio luminoso viene deviato per scattering nella direzione considerata.

Limitandosi ai primi due termini della RTE si ha l'equazione di Lambert-Beer. In uno slurry, come è il sistema in esame, lo scattering assume una notevole importanza. In questi casi, la RTE diventa un'equazione integro-differenziale di complessa soluzione.

La RTE è stata risolta numericamente con il metodo del volume di controllo [25] per i diversi spessori ottici, ovvero per le diverse concentrazioni di catalizzatore con cui le prove sono state condotte. Lo spessore ottico è dato dall'espressione: $\tau = \beta^+ C_{cat} (R - R_{int})$. Una volta calcolata distribuzione dell'intensità nei diversi punti e nelle diverse direzioni è possibile calcolare la LVREA e quindi anche la LVRPA (ϕ).

È importante constatare che, a causa del marcato assorbimento della radiazione e scattering da parte del catalizzatore, il campo di radiazione all'interno del reattore fotocatalitico è intrinsecamente non uniforme. Di conseguenza, vista che la LVRPA influisce sull'equazione cinetica, si avrà un campo di velocità di reazione spazialmente distribuito [26].

L'attenuazione, ovvero la variazione del campo di radiazione, può essere causata sia dall'assorbimento della radiazione per conto del catalizzatore che dalla fase liquida. Per semplicità è stato considerato che l'assorbimento e scattering dipendano solo dal catalizzatore.

3.3.4 Termine generativo dell'equazione di bilancio di materia al reattore

La cinetica della reazione dipende dalla LVRPA (ϕ), che può essere calcolata una volta nota dalla soluzione della RTE la distribuzione delle intensità energia raggiante all'interno del reattore anulare. Si è assunto che il fotocatalizzatore sia uniformemente distribuito nel reattore e che l'assorbimento e lo scattering non dipendano dalla concentrazione della specie che viene degradata (substrato organico). Sotto queste ipotesi è possibile disaccoppiare il problema di trasporto di energia raggiante da quello di materia e di quantità di moto.

Cinetica tipo “Minero”:

$$\mathcal{R}^* = C_{\text{ox}}^* C_{\text{cat}}^* \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\varphi^*}{C_{\text{ox}}^* C_{\text{cat}}^* C_{\text{S}}^*}} - 1 \right) \times C_{\text{S}}^* \quad \text{dove } \varphi^* = \frac{\varphi}{\varphi_{\text{ref}}}, C_{\text{ox}}^* = \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{ox,ref}}}, C_{\text{cat}}^* = \frac{C_{\text{cat}}}{C_{\text{cat,ref}}}$$

$$C_{\text{S}}^* = \frac{C_{\text{S}}}{C_{\text{S,ref}}}$$

3.3.5 Emissione dalla lampada UV

In questa occasione, si considera che la superficie della sorgente luminosa emetta in maniera “diffusiva” e che valga la legge del coseno di Lambert. Ciò significa che l’intensità luminosa è proporzionale al coseno dell’angolo α , compreso tra la direzione della luce incidente e la normale alla superficie.

La legge di variazione sarà quindi $I = I_{\text{max}} \cos(\alpha)$ dove I_{max} è una costante.

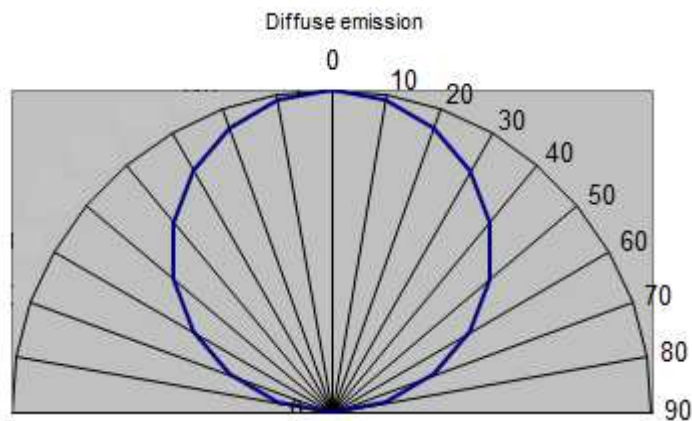


Fig. 3.2: I in funzione di α dove α è l’angolo tra la direzione e la normale alla superficie di emissione.

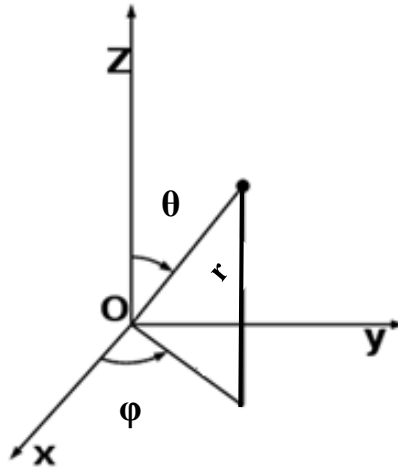


Fig. 3.3: Sistema di riferimento di coordinate polari. θ è l'angolo polare (nel piano xy), φ è l'angolo azimutale (nel piano yz).

Il versore \bar{n} della normale al piano y,z ad $y=0$ sarà $\bar{n} = 1 \times \bar{e}_x + 0 \times \bar{e}_y + 0 \times \bar{e}_z = 1 \times \bar{e}_x$

Quindi $\cos(\alpha)$ può essere ricavato come: $\cos(\alpha) = \frac{\bar{s} \cdot \bar{n}}{|\bar{s}| |\bar{n}|} = \bar{s} \cdot \bar{n}$,

essendo $\bar{s} \cdot \bar{n} = \mu \times 1 + \eta \times 0 + \xi \times 0 = \mu = \cos(\varphi) \text{sen}(\vartheta)$ allora è $\cos(\alpha) = \cos(\varphi) \text{sen}(\vartheta)$.

Dovrà essere soddisfatta la relazione:

$$\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{\pi} I \text{sen}(\vartheta) d\vartheta d\varphi = \frac{P}{2 \pi R_{\text{lamp}} L} \quad \text{dove } \text{sen}(\vartheta) d\vartheta d\varphi = d\Omega, \quad P \text{ è la potenza emessa dalla}$$

lampada. Gli estremi di integrazione sono 0 e π per l'angolo polare ϑ , mentre sono $-\pi/2$ e $+\pi/2$ per l'angolo azimutale φ .

Tenendo conto che $\cos(\alpha) = \cos(\varphi) \text{sen}(\vartheta)$, si avrà quindi:

$$\begin{aligned} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{\pi} I \text{sen}(\vartheta) d\vartheta d\varphi &= \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \int_0^{\pi} I_{\text{max}} \cos(\varphi) \text{sen}^2(\vartheta) d\vartheta d\varphi = \\ &= I_{\text{max}} [\text{sen}(+\pi/2) - \text{sen}(-\pi/2)] \left[\frac{\pi}{2} - \frac{\text{sen}(2\pi)}{4} - \frac{0}{2} + \frac{\text{sen}(0)}{4} \right] = I_{\text{max}} \pi \end{aligned}$$

Quindi:

$$I_{\text{max}} = P / (2 \pi^2 R_{\text{lamp}} L_{\text{lamp}})$$

$$I = P / (2 \pi^2 R_{\text{lamp}} L_{\text{lamp}}) \cos(\alpha) = P / (2 \pi^2 R_{\text{lamp}} L_{\text{lamp}}) \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\vartheta).$$

Ponendo $I_0 = I_{\text{max}} = P / (2 \pi^2 R_{\text{lamp}} L_{\text{lamp}})$ e $I_{\text{ad}} = I / I_0$ si ha infine:

$$I_{\text{ad}} = \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\vartheta).$$

La lunghezza della parte illuminata del reattore anulare (L) è praticamente pari alla lunghezza della lampada (L_{lamp}), perciò si assume $L=L_{lamp}$.

Nelle condizioni al contorno del programma, conviene considerare un valore medio $I_{ad,av}$ dell'intensità all'interno dell'angolo di controllo $\Delta\Omega$, così definito:

$$I_{ad,av} = \frac{\int I_{ad} d\Omega}{\Delta\Omega}.$$

Si ha:

$$\begin{aligned} I_{ad,av} &= \frac{\int I_{ad} d\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{\int_{\varphi^-}^{\varphi^+} \int_{\vartheta^-}^{\vartheta^+} \cos(\varphi) \operatorname{sen}^2(\vartheta) d\vartheta d\varphi}{\Delta\Omega} = \\ &= \frac{\operatorname{sen}(\varphi^+) - \operatorname{sen}(\varphi^-)}{2 \Delta\Omega} \left[(\vartheta^+ - \vartheta^-) + \frac{\operatorname{sen}(2\vartheta^-) - \operatorname{sen}(2\vartheta^+)}{2} \right] = \\ &= \frac{\operatorname{sen}(\varphi^+) - \operatorname{sen}(\varphi^-)}{2(\varphi^+ - \varphi^-) [\cos(\vartheta^-) - \cos(\vartheta^+)]} \left[(\vartheta^+ - \vartheta^-) + \frac{\operatorname{sen}(2\vartheta^-) - \operatorname{sen}(2\vartheta^+)}{2} \right] \end{aligned}$$

3.3.6 Intensità di riferimento della radiazione, I_0

La stima dell'intensità di riferimento della radiazione, I_0 , può essere fatta in due modi: 1)

utilizzando l'equazione precedentemente introdotta: $I_0 = I_{max} = \frac{P}{2 \pi^2 R_{lamp} L_{lamp}}$ oppure 2) da

misure sperimentali condotte con il radiometro e successivo confronto con il risultato ottenuto dal modello per la potenza (e quindi l'intensità media) in ingresso al reattore.

Ad esempio, procedendo con il primo metodo, se si sa che $P=1.2$ W (dati nominali per la lampada UV blacklight della Philips), $R_{lamp}=8$ mm, $L_{lamp}=267$ mm, si ottiene $I_0=1.2/(2 \times \pi^2 \times 0.008 \times 0.267)=28.461$ W/(sr m²).

La LVRPA, φ , valutata in moli per unità di volume è legata alla LVREA, ϵ''' , tramite la relazione:

$$\varphi = \frac{\epsilon'''}{E N_{Av}} = \frac{\epsilon''' \lambda}{h c N_{Av}}$$

dove E è l'energia di un fotone, N_{Av} il numero di Avogadro ($N_{Av}=6.02214129 \times 10^{23}$ mol⁻¹), h la costante di Planck ($h=6.6262695 \times 10^{-34}$ J s), c la velocità della luce ($c=0.299792458 \times 10^9$ m/s).

Tenendo presente che il valore adimensionale $\dot{\epsilon}^{***}$ della LVREA calcolato nel programma

è definito come: $\dot{\epsilon}^{***} = \dot{\epsilon}''' R / I_0$, si avrà: $\varphi = \frac{\dot{\epsilon}^{***} I_0 / R \lambda}{h c N_{Av}}$.

Il valore adimensionale della LVRPA, φ^* , è definito come:

$$\varphi^* = \varphi / \varphi_{ref} \quad \text{dove} \quad \varphi_{ref} = k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref} = \frac{C_{S,ref}}{t_r} \quad \text{con} \quad t_r = \frac{1}{k' C_{ox,ref} C_{cat,ref}} \quad \text{che}$$

rappresenta come visto il tempo caratteristico di reazione.

Sostituendo si ha infine:

$$\varphi^* = \dot{\epsilon}^{***} \times \frac{I_0 / R \lambda}{h c N_{Av} C_{S,ref} / t_r} = \dot{\epsilon}^{***} \times \frac{I_0 / R \lambda}{h c N_{Av} k' C_{S,ref} C_{ox,ref} C_{cat,ref}} = \dot{\epsilon}^{***} \times \frac{\varphi_0}{\varphi_{ref}} \times \frac{1}{\tau (1 - \omega)}$$

con $\varphi_0 = \frac{\kappa I_0 \lambda}{h c N_{Av}}$, lo spessore ottico $\tau = \beta \times R$ e l'albedo ω .

Quindi $\varphi^* = \dot{\epsilon}^{***} \times C$ dove $C = \frac{\varphi_0}{\varphi_{ref}} \times \frac{1}{\tau (1 - \omega)}$ con $\tau = \beta \times R$.

3.3.7 Discretizzazione dell'equazione di bilancio di materia nel reattore anulare con il metodo del volume di controllo.

Caso esaminato: coordinate cilindriche, due dimensioni, regime transitorio e simmetria assiale.

Per la discretizzazione è stato impiegato il metodo del volume del controllo come riportato nel Patankar [27] a cui ci si attiene anche per le simbologie, le procedure e i metodi.

In generale, l'equazione differenziale di bilancio locale per la grandezza ϕ (in forma conservativa) è:

$$\frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\rho v_r \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho v_z \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = S_c + S_p \phi \quad (3.5)$$

nella quale Γ rappresenta il coefficiente di diffusione mentre il termine di destra raffigura la linearizzazione del termine generativo.

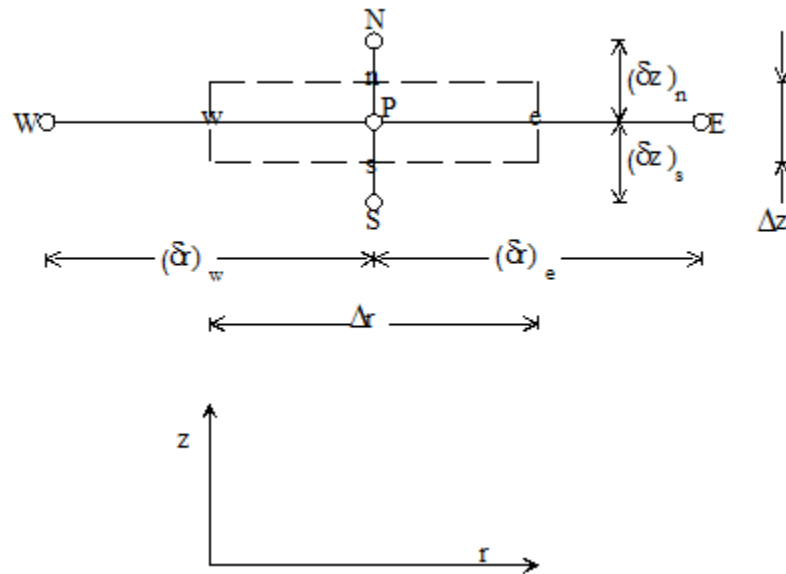


Fig. 3.4: Molecola spaziale per la discretizzazione, due dimensioni [27].

L'equazione di discretizzazione della (3.5) è nella seguente forma algebrica:

$$a_P \phi_P + a_W \phi_W + a_S \phi_S + a_N \phi_N + a_E \phi_E = b_P$$

Per l'integrazione rispetto al tempo, si adotta il "metodo completamente implicito" (fully implicit method).

I coefficienti a_W , a_S , a_N , a_E vengono calcolati attraverso le seguenti espressioni:

$$a_W = D_w A(|P_w|) + \max(F_w, 0)$$

$$a_S = D_s A(|P_s|) + \max(F_s, 0)$$

$$a_N = D_n A(|P_n|) + \max(-F_n, 0)$$

$$a_E = D_e A(|P_e|) + \max(-F_e, 0)$$

In cui $\max(x, y)$ è un operatore che restituisce il valore maggiore tra quelli dei due argomenti x ed y .

Per $A(x)$, si possono adottare diverse espressioni. Ad esempio:

- $A(x) = 1 - 0.5 x$ Differenze centrali (lineare)
- $A(x) = 1$ Upwind
- $A(x) = \max(0, 1 - 0.5 x)$ Ibrido (Hybrid)
- $A(x) = \max[0, (1 - 0.1 x)^5]$ Legge di potenza (Power law)
- $A(x) = \frac{x}{\exp(x) - 1}$ Esponenziale (Exponential)

Per il problema in esame è stata adottata l'espressione della legge di potenza per la valutazione di A(x).

$F_w, F_s, F_n, F_e, D_w, D_s, D_n, D_e, P_i, b_p, a_p^0, a_p$ sono valutabili come:

$$\begin{aligned} F_w &= r_w (\rho v_r)|_w \Delta z & D_w &= \Gamma_w r_w \frac{\Delta z}{(\delta r)_w} \\ F_s &= (\rho v_z)|_s \frac{(r_e^2 - r_w^2)}{2} & D_s &= \Gamma_s \frac{(r_e^2 - r_w^2)/2}{(\delta z)_s} \\ F_n &= (\rho v_z)|_n \frac{(r_e^2 - r_w^2)}{2} & D_n &= \Gamma_n \frac{(r_e^2 - r_w^2)/2}{(\delta z)_n} \\ F_e &= r_e (\rho v_r)|_e \Delta z & D_e &= \Gamma_e r_e \frac{\Delta z}{(\delta r)_e} \end{aligned}$$

$$P_i = \frac{F_i}{D_i} \quad \text{per } i = w, s, n, e.$$

$$b_p = -S_C \frac{(r_e^2 - r_w^2)}{2} \Delta z - a_p^0 \phi_p^0$$

$$a_p^0 = \frac{\rho_p^0 (r_e^2 - r_w^2) \Delta z}{2 \Delta t}$$

$$a_p = -a_w - a_s - a_n - a_e - a_p^0 + S_p \frac{(r_e^2 - r_w^2)}{2} \Delta z$$

Qui ϕ_p^0 e ρ_p^0 si riferiscono ai valori noti al tempo t, mentre tutti gli altri termini sono i valori sconosciuti al tempo t+ Δt . F_e, F_w, F_s, F_n , individuano le portate in massa attraverso le facce del volume di controllo. D_e, D_w, D_n, D_s vengono chiamate conduttanze in [27]. P_i identifica il numero di Peclet. I coefficienti a_E, a_W, a_N, a_S rappresentano l'influenza della diffusione e convezione nelle quattro facce del volume di controllo.

Considerando la forma con cui era stata scritta l'equazione (adimensionale) di bilancio di materia nel reattore (ODE.2):

$$\frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial z^*} (v_z^* C_s^*) = \frac{1}{\Phi^2 r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial C_s^*}{\partial r^*} \right) + \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\frac{\partial C_s^*}{\partial z^*} \right) - \mathcal{R}^*$$

si hanno le seguenti equivalenze per le variabili che compaiono nelle equazioni discretizzate.

$$\rho = 1$$

$$\Gamma = 1/\Phi^2$$

$$v = v^*$$

$$\phi = C_S^*$$

$$r = r^*$$

$$z = z^*$$

$$t = t^*$$

Infine, esplicitando il termine generativo, si avrà $S_C=0$ e

$$S_P = -C_{ox}^* C_{cat}^* \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\phi^*}{C_{ox}^* C_{cat}^* C_S^*}} - 1 \right).$$

Vengono considerati NPZ punti in direzione z ed NPR punti in direzione r , inclusi i punti sul contorno. I punti sono spazati uniformemente all'interno del dominio (con distanze Δr e Δz dai punti più prossimi, come è apparente nello schema sopra riportato della molecola spaziale per la discretizzazione). Anche un punto adiacente al contorno dista dal punto sul contorno più prossimo di uno spazio pari alla distanza "normale". Per questo motivo, tutti i volumi di controllo sono della stessa dimensione tranne quelli per i punti sul contorno.

Le condizioni al contorno vengono considerate nella valutazione dei coefficienti delle equazioni discretizzate adottando il volume di controllo "dimezzato" (vedi paragrafo successivo).

Con la procedura di discretizzazione impiegata si ottiene un sistema (pentadiagonale) di equazioni algebriche. Tale sistema è stato risolto con il metodo iterativo line-by-line [27].

3.3.8 Discretizzazione al contorno

1. Si applica il metodo consigliato nel Patankar [27] considerando che ai contorni i volumi di controllo siano "dimezzati" (fig. 3.5-3.6)

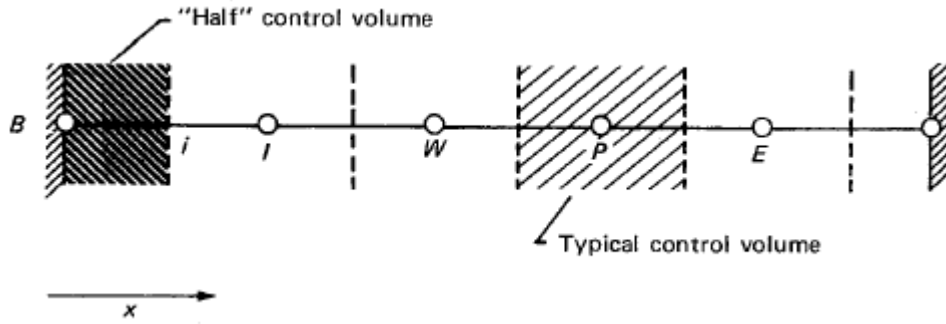


Fig. 3.5: Volumi di controllo per i punti interni (typical control volume) e per i punti al contorno (“half” control volume) [27].

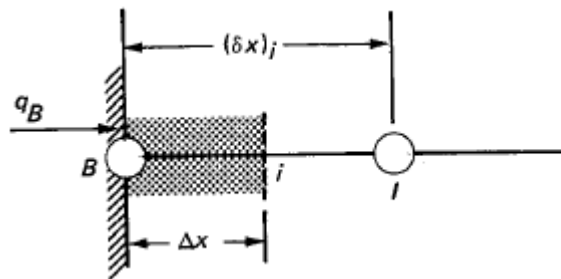


Fig. 3.6: Volume di controllo “dimezzato” vicino al contorno [27].

Facendo riferimento alla seguente figura 3.7:

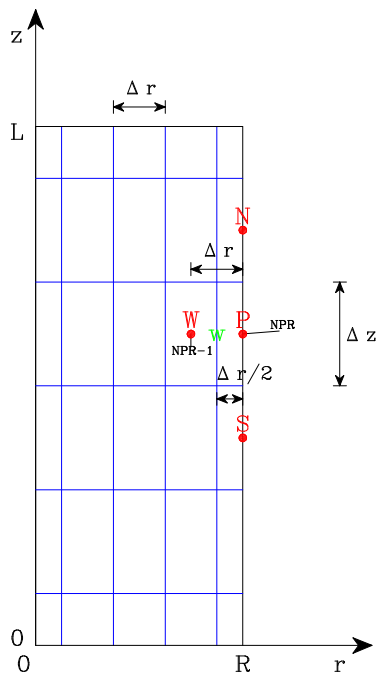


Fig 3.7: Schematizzazione del reattore anulare.

Per $r=R$ ($r^*=1$) il flusso in direzione r sul contorno è nullo.

Integrando l'equazione (in cui sono stati omissi per semplicità i suffissi * che indicano le grandezze adimensionali)

$$r \frac{\partial C}{\partial t} + r \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + r S_P(C, \hat{\phi}) C$$

dalla faccia ovest (w) fino alla faccia a r=R (punto P) del volume di controllo si ottiene

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} - \frac{1}{\Phi^2} \left(r_P \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{at r=1} - r_w \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_w \right) + \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} C_P$$

Le derivate in r che compaiono nell'equazione possono essere espresse come $\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{at r=1} = 0$

poiché il flusso al contorno è nullo e $\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_w = \frac{C_P - C_w}{\Delta r}$. Quindi si ha

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} + \frac{r_w}{\Phi^2} \frac{C_P - C_w}{\Delta r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} C_P$$

Integrando ora dalla faccia sud (s) alla faccia nord (n) si ottiene

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} + \frac{r_w \Delta z}{\Phi^2} \frac{C_P - C_w}{\Delta r} + \left[\left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_n - \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_s \right] \frac{r_P^2 - r_w^2}{2} = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Se si assume che all'interno del volume di controllo v_z sia uniforme e con valore pari a quello che si ha nel punto P, visto che P si trova sul contorno, allora $v_z=0$. Se la velocità è nulla allora è sensato assumere profilo lineare di C in direzione z tra i punti della griglia sul

contorno a r=R: $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_n = \frac{C_N - C_P}{\Delta z}$ e $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_s = \frac{C_P - C_S}{\Delta z}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} + \frac{r_w \Delta z}{\Phi^2} \frac{C_P - C_w}{\Delta r} - \frac{1}{\Phi^2} \frac{r_P^2 - r_w^2}{2 \Delta z} [(C_N - C_P) - (C_P - C_S)] = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando ora nel tempo ed adottando il metodo completamente implicito

($\int_0^1 C dt = C^1 \Delta t$) si ha

$$\begin{aligned} & \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^1 - \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0 + \frac{r_w \Delta z}{\Delta r \Phi^2} (C_P^1 - C_w^1) - \frac{1}{\Phi^2} \frac{r_P^2 - r_w^2}{2 \Delta z} [(C_N^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_S^1)] = \\ & = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} C_P^1 \end{aligned}$$

Infine si avrà che nell'equazione $a_P C_P + a_W C_W + a_S C_S + a_N C_N + a_E C_E = b_P$

I coefficienti possono essere espressi come:

$$a_W = \frac{r_w \Delta z}{\Phi^2 \Delta r}$$

$$a_E = 0$$

$$a_S = \frac{r_P^2 - r_w^2}{2 \Phi^2 \Delta z}$$

$$a_N = \frac{r_P^2 - r_w^2}{2 \Phi^2 \Delta z}$$

$$a_P = \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2} S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) - \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2 \Delta t} - a_W - a_E - a_S - a_N$$

$$b_P = - \frac{(r_P^2 - r_w^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0$$

2. Facendo riferimento alla seguente figura 3.8:

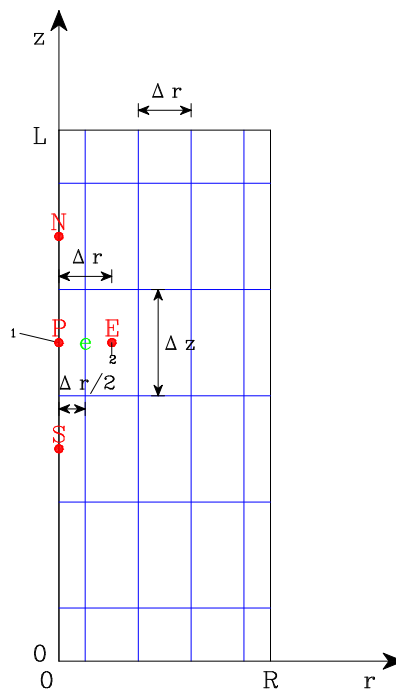


Fig. 3.8: Schematizzazione del reattore anulare.

Per $r=R_{int}$ ($r^*=k$) il flusso in direzione r sul contorno è nullo.

Integrando l'equazione (in cui sono stati omessi per semplicità i suffissi * che indicano le grandezze adimensionali)

$$r \frac{\partial C}{\partial t} + r \frac{\partial}{\partial z} (v_z C) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + r \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + r S_P(C, \hat{\phi}) C$$

dalla faccia a r=k (punto P) fino alla faccia a est (e) del volume di controllo si ottiene

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} - \frac{1}{\Phi^2} \left(r_e \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_e - r_P \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{\text{at } r=k} \right) + \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} C_P$$

Le derivate in r che compaiono nell'equazione possono essere espresse come: $\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{\text{at } r=k} = 0$

poiché il flusso al contorno è nullo e $\frac{\partial C}{\partial r} \Big|_e = \frac{C_E - C_P}{\Delta r}$. Quindi si ha

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} - \frac{r_e}{\Phi^2} \frac{C_E - C_P}{\Delta r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} C_P$$

Integrando ora dalla faccia sud (s) alla faccia nord (n) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2} - \frac{r_e \Delta z}{\Phi^2} \frac{C_E - C_P}{\Delta r} + \left[\left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_n - \left(v_z C - \frac{1}{\Phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_s \right] \frac{r_e^2 - r_P^2}{2} = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Se si assume che all'interno del volume di controllo v_z sia uniforme e con valore pari a quello che si ha nel punto P, visto che P si trova sul contorno, allora $v_z=0$. Se la velocità è nulla allora è sensato assumere profilo lineare di C in direzione z tra i punti della griglia sul

contorno a r=k: $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_n = \frac{C_N - C_P}{\Delta z}$ e $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_s = \frac{C_P - C_S}{\Delta z}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2} - \frac{r_e \Delta z}{\Phi^2} \frac{C_E - C_P}{\Delta r} - \frac{1}{\Phi^2} \frac{r_e^2 - r_P^2}{2 \Delta z} [(C_N - C_P) - (C_P - C_S)] = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando nel tempo ed adottando il metodo completamente implicito ($\int_0^1 C dt = C^1 \Delta t$)

si ha

$$\begin{aligned} & \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^1 - \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0 - \frac{r_e \Delta z}{\Delta r \Phi^2} (C_E^1 - C_P^1) - \frac{1}{\Phi^2} \frac{r_e^2 - r_P^2}{2 \Delta z} [(C_N^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_S^1)] = \\ & = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{(r_e^2 - r_P^2) \Delta z}{2} C_P^1 \end{aligned}$$

Infine si avrà che nell'equazione $a_P C_P + a_W C_W + a_S C_S + a_N C_N + a_E C_E = b_p$

I coefficienti possono essere espressi come:

$$a_w=0$$

$$a_E = \frac{r_e \Delta z}{\Phi^2 \Delta r}$$

$$a_S = \frac{r_e^2 - r_p^2}{2 \Phi^2 \Delta z}$$

$$a_N = \frac{r_e^2 - r_p^2}{2 \Phi^2 \Delta z}$$

$$a_P = \frac{(r_e^2 - r_p^2) \Delta z}{2} S_P(C_P^1, \hat{\Phi}_P) - \frac{(r_e^2 - r_p^2) \Delta z}{2 \Delta t} - a_w - a_E - a_S - a_N$$

$$b_P = - \frac{(r_e^2 - r_p^2) \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0$$

3. Per $z=L$ si ha $\frac{dC}{dz} = 0 \rightarrow$ ad $iz=NPZ$ ($x=L$) dovrà essere $C_N=C_P$.

Quindi nel volume di controllo centrato a $z=L$ ($iz=NPZ$) dovrà essere assegnato

$$a_P(IR, NPZ) = a_P(IR, NPZ) + a_N(IR, NPZ), \text{ poi } a_N(IR, NPZ) = 0.$$

4. Per $z=0$ si ha $C^1 = C_1^1$, cioè la concentrazione è uguale a quella che esce dal “tank”.

Quindi nel volume di controllo centrato a $z=0$ ($iz=1$) dovrà essere assegnato $C_P(IR, 1) = C_1$.

Quindi nel volume di controllo centrato a $z=\Delta z$ ($iz=2$) dovrà essere assegnato $b_P(IR, 2) = b_P(IR, 2) - a_S(IR, 2) \times C_1$ poi $a_S(IR, 2) = 0$.

3.4 REATTORE PIANO – Funzionamento in transitorio ed in regime laminare

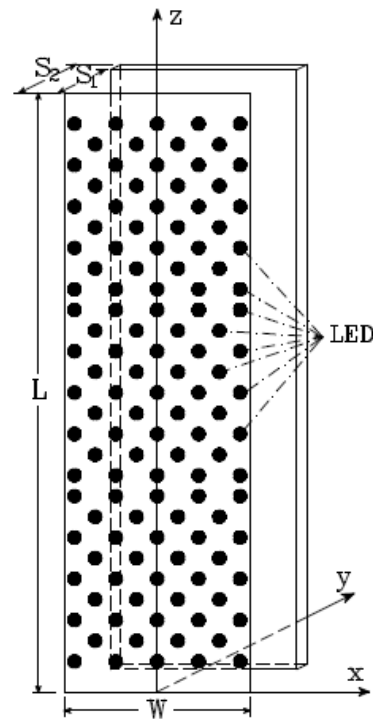


Fig. 3.9: Schematizzazione del reattore piano.

Tabella 3.2: Parametri dimensionali e adimensionali impiegati per la modellazione del reattore piano. I coefficienti κ^+ , σ^+ , β^+ , ω fanno riferimento alla lampada LED ad una lunghezza d'onda di emissione pari a 378 nm. $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$; $\mu=0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. d_h è il diametro idraulico del reattore a sezione rettangolare: $d_h = 4 \frac{(S_2 - S_1)W}{2(S_2 - S_1) + 2W}$. $C_{cat,ref}$ è il valore per cui si ha $\tau=1$.

Parametri			Parametri adimensionali	
Nome	Valore	Unità di misura	Nome	Valore
Coefficiente specifico di assorbimento, κ^+ [28]	0,4230	m^2/g	Spessore ottico, $\tau = \beta^+ C_{cat}(S_2 - S_1)$	Diversi valori
Coefficiente specifico di scattering, σ^+ [28]	4,6	m^2/g	Albedo, $\omega = \sigma^+ / (\kappa^+ + \sigma^+)$	0,916
Coefficiente specifico di estinzione, $\beta^+ = \sigma^+ + \kappa^+$	5,023	m^2/g		
Fattore asimmetrico nella funzione di fase, g [28]	0,495		Fattore asimmetrico, g	0,495
Tempo di reazione $t_r = (k' C_{ox,ref} C_{cat,ref})^{-1}$ da fitting dei dati sperimentali	88132	s	Numero di Damkohler, $Da = \frac{V_r / \dot{V}}{t_r} = \frac{W L (S_2 - S_1) / \dot{V}}{t_r} = \frac{L}{\langle v_z \rangle t_r}$	$1,91 \times 10^{-5}$
$C_{ox,ref}$	0,258	mol/m^3	$C_{ox}^* = C_{ox} / C_{ox,ref}$	1
$C_{s,ref}$	3,4	mol/m^3	$C_{s,in}^* = C_{s,in} / C_{s,ref}$	Diversi valori
$C_{cat,ref}$	49,8	g/m^3	$C_{cat}^* = C_{cat} / C_{cat,ref}$	Diversi valori
S_2	0,022	m		
S_1	0,018	m	$S_1^* = S_1 / S_2$	0,8181
Ampiezza reattore, W	0,072	m	$W^* = W / S_2$	3,2727
Altezza reattore, L	0,232	m	$L^* = L / S_2$	10,545
Coefficiente di diffusione dell'acido formico nell'acqua, \mathcal{D} [23]	$1,41 \times 10^{-9}$	m^2/s	Modulo di Thiele, $\Phi = S_2 \sqrt{\frac{1}{\mathcal{D} t_r}}$	1,97
Portata volumetrica, \dot{V}	$3,97 \times 10^{-5}$	m^3/s	Numero di Reynolds, $Re = \frac{\rho d_h \dot{V} / [W(S_2 - S_1)]}{\mu}$	1044 →Regime Laminare
Volume reattore piano, V_r	$6,68 \times 10^{-5}$	m^3		

Volume del serbatoio, V_t	$5,33 \times 10^{-4}$	m^3	Tempo di permanenza adimensionale nel serbatoio, $t_t^* = \frac{V_t}{\dot{V}} \times \frac{1}{t_r}$	$1,53 \times 10^{-4}$
$\varphi_0 = \text{LVRPA a } I_0$ (I_0 è l'intensità della radiazione emessa dalla lampada LED nella direzione normale)	Diversi valori	$\frac{mol}{s m^3}$	$\varphi_0^* = \frac{\varphi_0}{\varphi_{ref}}$	Diversi valori

3.4.1 Bilancio di materia al serbatoio

Il bilancio di materia al serbatoio, l'adimensionalizzazione e la discretizzazione sono uguali alla trattazione del paragrafo 3.3.1 'Bilancio di materia al serbatoio' nella sezione del reattore anulare.

3.4.2 Equazione di bilancio di materia per il substrato nel reattore piano

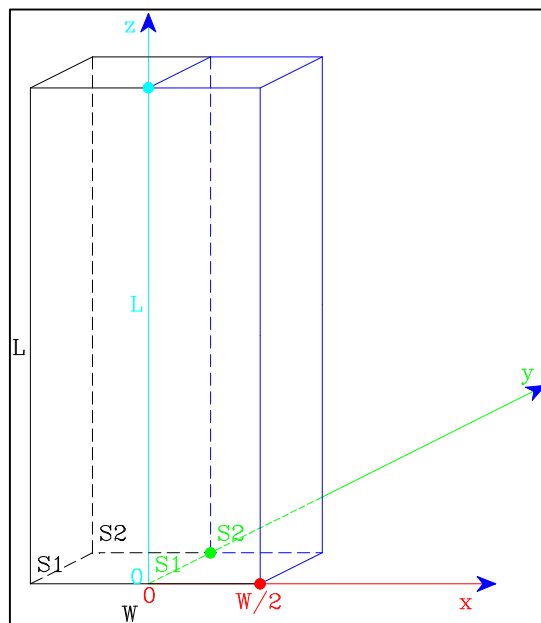


Fig. 3.10: Sistema di coordinate per il reattore piano.

L'equazione di bilancio di materia in coordinate cartesiane è [24]:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(v_x C_s) + \frac{\partial}{\partial y}(v_y C_s) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C_s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) + \dot{n}_{Sg}'''$$

Si suppone che il coefficiente di diffusione sia costante e che il moto sia completamente sviluppato in regime laminare ($v_x = 0$; $v_y = 0$; v_z indipendente da z).

Nel caso considerato, la velocità di scomparsa del substrato è $\dot{n}_{Sg}''' = -\mathcal{R}$, in cui \mathcal{R} è espressa dall'eq. 3.4 di Minero et al.).

L'equazione diventa pertanto:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C_s) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D} \frac{\partial C_s}{\partial z} \right) - \mathcal{R}$$

Si adimensionalizza definendo le grandezze adimensionali come in precedenza ed

introducendo $\mathcal{R}^* = \mathcal{R} \frac{t_r}{C_{S,ref}} = \frac{\mathcal{R}}{\phi_{ref}}$ e il modulo di Thiele ϕ (tabella 3.2). Si ottiene così:

$$\boxed{\frac{\partial C_s^*}{\partial t^*} + \frac{\partial}{\partial z^*}(v_z^* C_s^*) = \frac{\partial}{\partial x^*} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C_s^*}{\partial x^*} \right) + \frac{\partial}{\partial y^*} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C_s^*}{\partial y^*} \right) + \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C_s^*}{\partial z^*} \right) - \mathcal{R}^*} \quad (3.6)$$

dove $\mathcal{R}^* = C_{ox}^* C_{cat}^* \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\phi^*}{C_{ox}^* C_{cat}^* C_s^*}} - 1 \right) \times C_s^*$.

Notare che $\langle v_z^* \rangle = \langle v_z \rangle \frac{t_r}{S_2} \rightarrow \langle v_z^* \rangle = \frac{L^*}{Da}$. Questo significa che dovrà essere verificata la

relazione $\langle v_z^* \rangle = \frac{\int_{S_1}^1 \int_0^{W^*} v_z^* dx^* dy^*}{(1-S_1)W^*} = \frac{L^*}{Da}$. Approssimando il doppio integrale con

$$\int_{S_1}^1 \int_0^{W^*} v_z^* dx^* dy^* \approx \Delta x^* \Delta y^* \left[2 \times \sum_{ix=2}^{(NPX-1)/2} \sum_{iy=2}^{NPY-1} v_z^*(ix, iy) + \sum_{iy=2}^{NPY-1} v_z^*(1, iy) \right]$$

contorni (a $ix=(NPX+1)/2$ ed a $iy=1$ e $iy=NPY$) la velocità è nulla e che si ha simmetria rispetto al piano y,z che si trova a $x=0$. Tenendo quindi conto delle espressioni di $\Delta x^* \Delta y^*$ si ha:

$$\frac{\left[2 \times \sum_{ix=2}^{(NPX-1)/2} \sum_{iy=2}^{NPY-1} v_z^*(ix, iy) + \sum_{iy=2}^{NPY-1} v_z^*(1, iy) \right]}{(NPX-1)(NPY-1)} \approx \langle v_z^* \rangle = \frac{L^*}{Da}. \quad \text{Questa uguaglianza deve essere}$$

soddisfatta e quindi viene utilizzata per normalizzare i valori di $v_z^*(ix, iy)$ in tutto il reattore.

Condizioni iniziali (I.C.) ed al contorno (B.C.) (in riferimento alla fig. 3.9 e 3.10):

I.C.

A $t=0$, per $0 \leq x \leq W/2$; $S1 \leq y \leq S2$; $0 \leq z \leq L$ $C_S = C_{in}$

B.C.

A $t > 0$, per $x=0$ e $S1 \leq y \leq S2$, $0 \leq z \leq L \rightarrow dC_S/dx=0$ Condizione di simmetria a $x=0$.

A $t > 0$, per $x=W/2$ e $S1 \leq y \leq S2$, $0 \leq z \leq L \rightarrow dC_S/dx=0$ Flusso nullo alla parete $x=W/2$.

A $t > 0$, per $y=S1$ e $0 \leq x \leq W/2$, $0 \leq z \leq L \rightarrow dC_S/dy=0$ Flusso nullo alla parete $y=S1$.

A $t > 0$, per $y=S2$ e $0 \leq x \leq W/2$, $0 \leq z \leq L \rightarrow dC_S/dy=0$ Flusso nullo alla parete $y=S2$.

A $t > 0$, per $z=0$ e $0 \leq x \leq W/2$, $S1 \leq y \leq S2 \rightarrow v_z C_{S1} = v_z C_S - dC_S/dz$ Condizione di ingresso di Danckwerts a $z=0$.

A $t > 0$, per $z=L$ e $0 \leq x \leq W/2$, $S1 \leq y \leq S2 \rightarrow dC_S/dz=0$. Condizione di uscita di Danckwerts a $z=L$.

3.4.3 Radiative Transfer Equation, RTE

Come si è visto nel paragrafo 3.3.3, in un sistema fotocatalitico slurry, lo scattering assume una notevole importanza e la RTE diventa un'equazione integro-differenziale di complessa soluzione.

La RTE è stata risolta numericamente con il metodo del volume di controllo [29].

3.4.4 Emissione della lampada LED: sistema ideale

In un reattore perfettamente miscelato, la concentrazione del substrato e quella del fotocatalizzatore in sospensione sono uniformi, non altrettanto avviene per la LVRPA.

Il caso più ideale è quello di considerare un reattore piano, nel quale si abbia solo assorbimento (no scattering) e illuminazione uniforme. Si assume che la radiazione sia collimata (ovvero, che abbia raggi di luce paralleli) e che entri perpendicolarmente nel reattore piano di spessore δ . In tali ipotesi, la LVRPA è funzione della sola coordinata spaziale z nella direzione dello spessore dello strato secondo la legge di Lambert-Beer (legge di attenuazione dell'intensità luminosa con solo assorbimento).

Per una radiazione monocromatica sarà $\phi = \phi_{in} \exp[-\tau \times z/\delta]$ dove $\tau = \kappa^+ C_{cat} \delta$ è lo spessore ottico e κ^+ il coefficiente di assorbimento per unità di concentrazione di massa di

catalizzatore (da notare che $\tau = (\kappa^+ + \sigma^+) C_{cat} \delta$; σ^+ è coefficiente specifico di scattering che è nullo, per ipotesi).

Poiché è $\phi_{in} = C' \kappa^+ C_{cat} I_{in}$ dove C' è una costante ($C' = \frac{\lambda}{h c N_{Av}}$) e I_{in} è l'intensità in

ingresso al reattore, considerando il valore adimensionale $I_{in}^* = \frac{I_{in}}{(k' C_{ox,ref} C_{S,ref}) / \kappa^+}$ sarà

$$\phi_{in}^* = \frac{\phi_{in}}{\phi_{ref}} = \frac{C' \kappa^+ C_{cat} I_{in}}{k' C_{cat,ref} C_{ox,ref} C_{S,ref}} = \frac{I_{in}}{(k' C_{ox,ref} C_{S,ref}) / \kappa^+} \times C_{cat}^* = C' \times I_{in}^* \times C_{cat}^*$$

$$\text{dove } C_{cat}^* = \frac{C_{cat}}{C_{cat,ref}}.$$

La velocità di reazione media (od equivalentemente quella osservata) può così essere calcolata come:

$$\langle \mathcal{R} \rangle = \frac{\int_0^\delta \mathcal{R} dz}{\delta} \quad \text{od in termini adimensionali} \quad \langle \mathcal{R} \rangle^* = \int_0^1 \eta \left(\frac{C_{cat}^*}{\phi^*}, C_S^*, C_{ox}^* \right) \times \phi^* dz^* \quad \text{dove}$$

$$C_{ox}^* = \frac{C_{ox}}{C_{ox,ref}} \text{ e } C_S^* = \frac{C_S}{C_{S,ref}}.$$

Considerando che $\eta \left(\frac{C_{cat}^*}{\phi^*}, C_S^*, C_{ox}^* \right) = -\psi + \sqrt{\psi(\psi+2)}$ con $\psi = \frac{C_{cat}^*}{\phi^*}$ avendo assunto

$C_{ox} = C_{ox,ref}$ e $C_S = C_{S,ref}$ e tenendo conto dell'espressione per ϕ^* :

$$\begin{aligned} \langle R \rangle^* &= -C_{cat}^* + \sqrt{C_{cat}^*} \int_0^1 \sqrt{C_{cat}^* + 2\phi_{in}^* \exp(-\tau z^*)} dz^* = \\ &= -C_{cat}^* + \sqrt{C_{cat}^*} \int_0^1 \sqrt{A + B \exp(-C z^*)} dz^* \end{aligned}$$

dove $\phi_{in}^* = \frac{\phi_{in}}{\phi_{ref}}$, $A = C_{cat}^*$, $B = 2\phi_{in}^*$ e $C = \tau$.

L'integrale può essere calcolato sapendo che:

$$\int \sqrt{A + B \exp[-C z^*]} dz^* = \frac{\sqrt{A + B e^{-C z^*}} \left[-2\sqrt{A e^{C z^*} + B} + 2\sqrt{A} e^{C/2 z^*} \ln \left(\sqrt{A} e^{-C/2 z^*} \sqrt{A e^{C z^*} + B} + A \right) + \sqrt{A} C z^* e^{C/2 z^*} \right]}{C \sqrt{A e^{C z^*} + B}}$$

I parametri sono 3: Φ_{in}^* , C_{cat}^* e τ .

Da notare che se si considera il valore medio della \mathcal{R}^* per unità di massa di catalizzatore:

$$\frac{\langle \mathcal{R} \rangle^*}{C_{cat}^*} = \int_0^1 \eta \left(\frac{C_{cat}^*}{\Phi^*} \right) \times \frac{\Phi^*}{C_{cat}^*} dz^* \quad \text{il numero dei parametri si riduce a 2: } \frac{\Phi_{in}^*}{C_{cat}^*}, \text{ e } \tau.$$

L'equazione diventa:

$$\frac{\langle R \rangle^*}{C_{cat}^*} = -1 + \int_0^1 \sqrt{1 + 2 \frac{\Phi_{in}^*}{C_{cat}^*} \exp(-\tau z^*)} dz^* = -1 + \int_0^1 \sqrt{A + B \exp(-C z^*)} dz^*$$

con $A=1$, $B=2 \frac{\Phi_{in}^*}{C_{cat}^*}$ e $C=\tau$

Il valore medio di LVRPA è:

$$\langle \varphi^* \rangle = \varphi_{in}^* \int_0^1 \exp(-\tau z^*) dz^* = \frac{\varphi_{in}^*}{\tau} [1 - \exp(-\tau)] \quad \text{è funzione di 2 parametri } \Phi_{in}^*, \text{ e } \tau.$$

$$\text{Anche } \frac{\langle \Phi \rangle^*}{C_{cat}^*} \text{ è funzione di solo due parametri: } \frac{\Phi_{in}^*}{C_{cat}^*}, \text{ e } \tau \text{ in quanto } \frac{\langle \Phi \rangle^*}{C_{cat}^*} = \frac{\Phi_{in}^*}{C_{cat}^*} \frac{1 - \exp(-\tau)}{\tau}$$

3.4.5 Intensità di riferimento della radiazione, I_0 .

La stima dell'intensità di riferimento della radiazione, I_0 , può essere fatta utilizzando, come visto prima, in due modi: 1) con l'equazione: $I_0 = I_{max} = \frac{P/A}{\int_0^\pi \int_0^\pi [\text{sen}(\varphi)]^{(g-1)} [\text{sen}(\vartheta)]^g d\vartheta d\varphi}$

oppure 2) da misure sperimentali condotte con il radiometro e successivo confronto con il risultato ottenuto dal modello per la potenza (e quindi l'intensità media) in ingresso al reattore. Il primo metodo prevede la conoscenza del valore della potenza P emessa dal LED, la sua superficie di emissione A e il valore dell'angolo di emissione da cui ricavarsi g . La conoscenza di P da dati nominali del LED non è affidabile, anche perché la potenza viene regolata dal dimmer. Quindi è preferibile procedere con il secondo metodo.

Di fatto, con il radiometro è possibile misurare il valore medio del flusso radiativo q in ingresso al reattore, $\langle q_{in} \rangle$, operando una misura media dell'intensità, per una certa posizione

del dimmer, con il reattore vuoto e senza fotocatalizzatore spostando la sonda sulla superficie di ingresso. Il valore di $\langle q_{in} \rangle$ così ottenuto può quindi essere elaborato come segue.

Nel modello, viene calcolata la potenza adimensionale in ingresso al reattore:

$$P_{in}^* = P_{in} / (I_0 S_2^2) = (\langle q_{in} \rangle W L) / (I_0 S_2^2) \text{ da cui:}$$

$$I_0 = (\langle q_{in} \rangle W L) / (P_{in}^* S_2^2).$$

Ad esempio, se $\langle q_{in} \rangle = 1.2 \text{ W/m}^2$, $P_{in}^* = 0.518116$, $W = 0.072 \text{ m}$, $L = 0.232 \text{ m}$, $S_s = 0.022 \text{ m}$, allora applicando la precedente formula si ottiene $I_0 = 79.934 \text{ W/m}^2$.

La LVRPA, ϕ , valutata in moli per unità di volume è legata alla LVREA, \dot{e}''' , tramite la relazione:

$$\phi = \frac{\dot{e}'''}{E N_{Av}} = \frac{\dot{e}''' \lambda}{h c N_{Av}}$$

dove E è l'energia di un fotone, N_{Av} il numero di Avogadro ($N_{Av} = 6.02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h la costante di Planck ($h = 6.6262695 \times 10^{-34} \text{ J s}$), c la velocità della luce ($c = 0.299792458 \times 10^9 \text{ m/s}$).

Tenendo presente che il valore adimensionale \dot{e}'''^* della LVREA calcolato nel programma

$$\text{è definito come: } \dot{e}'''^* = \dot{e}''' S_2 / I_0, \text{ si avrà: } \phi = \frac{\dot{e}'''^* I_0 / S_2 \lambda}{h c N_{Av}}.$$

Il valore adimensionale della LVRPA, ϕ^* , è definito come:

$$\phi^* = \phi / \phi_{ref} \quad \text{dove} \quad \phi_{ref} = k' C_{ox,ref} C_{S,ref} C_{cat,ref} = \frac{C_{S,ref}}{t_r} \quad \text{con} \quad t_r = \frac{1}{k' C_{ox,ref} C_{cat,ref}} \quad \text{che}$$

rappresenta come visto il tempo caratteristico di reazione.

Sostituendo si ha infine:

$$\phi^* = \dot{e}'''^* \times \frac{I_0 / S_2 \lambda}{h c N_{Av} C_{S,ref} / t_r} = \dot{e}'''^* \times \frac{I_0 / S_2 \lambda}{h c N_{Av} k' C_{S,ref} C_{ox,ref} C_{cat,ref}} = \dot{e}'''^* \times \frac{\phi_0}{\phi_{ref}} \times \frac{1}{\tau (1 - \omega_0)}$$

con $\phi_0 = \frac{\kappa I_0 \lambda}{h c N_{Av}}$, lo spessore ottico $\tau = \beta \times S_2$ e l'albedo ω .

$$\text{Quindi } \phi^* = \dot{e}'''^* \times C \text{ dove } C = \frac{\phi_0}{\phi_{ref}} \times \frac{1}{\tau (1 - \omega_0)} \quad \text{con } \tau = \beta \times S_2.$$

Perciò esiste un altro parametro adimensionale del problema: $\varphi_0^* = \frac{\varphi_0}{\varphi_{\text{ref}}}$ che è l'equivalente

del parametro Φ_{in}^* del caso con solo assorbimento precedentemente considerato.

Negli esperimenti si ricava, attraverso interpolazione dei risultati sperimentali, un valore del tempo caratteristico di reazione $t_r=24,481$ h da cui si può ottenere l'andamento della velocità di reazione in funzione di C_S .

$$\mathcal{R}^* = \frac{\mathcal{R}}{\varphi_{\text{ref}}} = \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\varphi^*}{C_{\text{ox}}^* C_{\text{cat}}^* C_S^*}} - 1 \right) \times C_{\text{ox}}^* C_{\text{cat}}^* C_S^*$$

Od in termini dimensionali

$$\frac{\mathcal{R}}{C_{\text{cat}}^*} = \left(\sqrt{1 + 2 \times \frac{\varphi^*}{C_{\text{cat}}^*} \times \frac{1}{C_{\text{ox}}^* C_S^*}} - 1 \right) \times \frac{C_{\text{ox}}^*}{t_r} C_S^* \text{ dove sia } \frac{\mathcal{R}}{C_{\text{cat}}^*} \text{ che } \frac{\varphi^*}{C_{\text{cat}}^*} \text{ sono indipendenti da}$$

C_{cat}^* .

Per $t_r=24,481$ h e $C_{S,\text{ref}}=3,4$ mol/m³ si ottiene il grafico sottostante (fig. 3.10). Notare che per $C_S^*=1$ (cioè $C_S=3.4$ mol/m³) la cinetica non è più di ordine 1 e non è ancora di ordine 0.

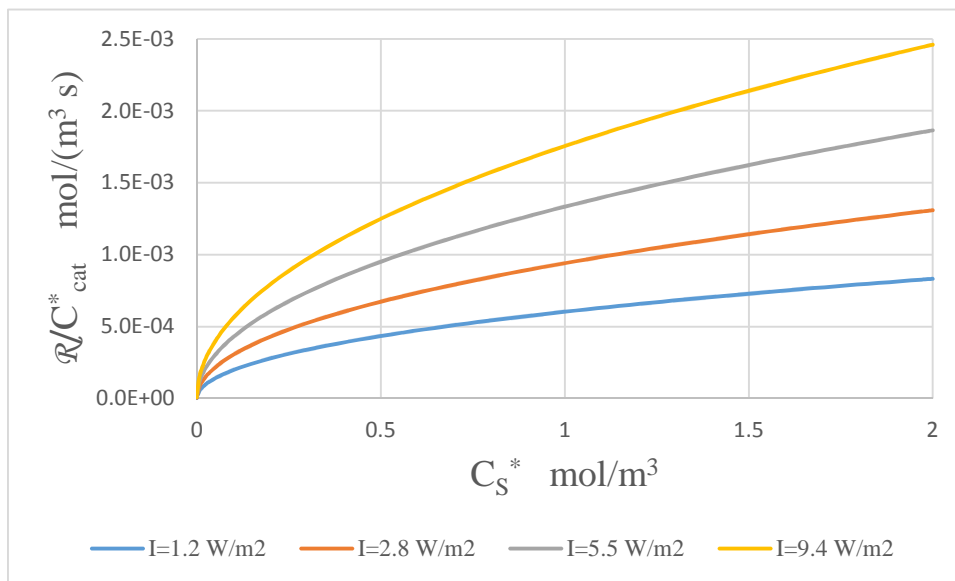


Fig. 3.10: Andamento $\mathcal{R}/C_{\text{cat}}^*$ con C_S^* nel reattore piano.

3.4.6 Discretizzazione dell'equazione di bilancio di materia al reattore piano con metodo del volume di controllo

Caso esaminato: coordinate cartesiane, tre dimensioni, regime transitorio.

Per la discretizzazione, è stato impiegato il metodo del volume del controllo secondo quanto riportato nel Patankar [27].

In generale, l'equazione differenziale di bilancio locale per la grandezza generica ω è:

$$\frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho u \omega - \Gamma \frac{\partial \omega}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho v \omega - \Gamma \frac{\partial \omega}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho w \omega - \Gamma \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) = S_C + S_P \omega \quad (3.7)$$

nella quale Γ rappresenta il coefficiente di diffusione mentre il termine di destra raffigura la linearizzazione del termine generativo.

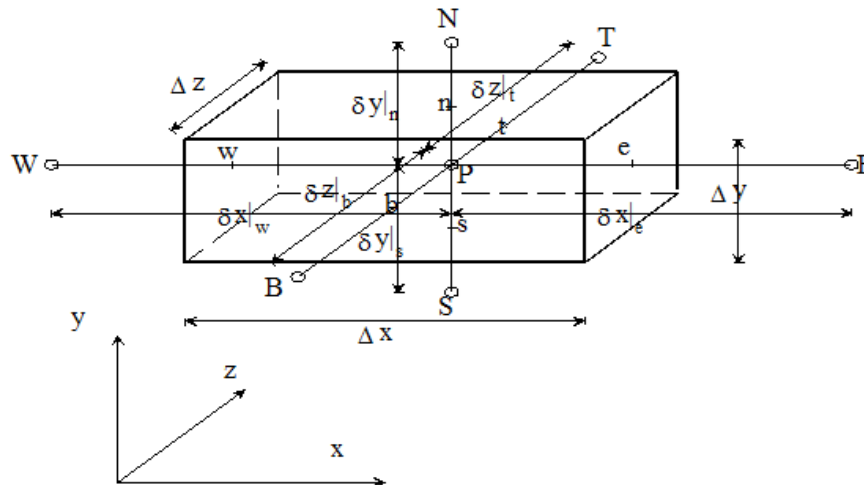


Fig. 3.11: Schematizzazione del volume di controllo. Molecola computazionale nello spazio. Coordinate cartesiane [27].

L'equazione discretizzata con il metodo del volume di controllo dell'equazione differenziale generale (3.7) è:

$$a_P \omega_P + a_B \omega_B + a_W \omega_W + a_S \omega_S + a_N \omega_N + a_E \omega_E + a_T \omega_T = b$$

dove T e B che rappresentano il 'top' e il 'bottom' del volume di controllo nella direzione z; N, S, W, E rappresentano le posizioni a nord, sud, ovest, est nel piano xy rispetto al punto centrale P [27].

Per l'integrazione rispetto al tempo, si adotta il "metodo completamente implicito" (fully implicit method).

I termini sono stati definiti nel seguente modo [27]:

$$a_B = D_b A(P_b) + \max(F_b, 0)$$

$$a_W = D_w A(P_w) + \max(F_w, 0)$$

$$a_S = D_s A(P_s) + \max(F_s, 0)$$

$$a_N = D_n A(P_n) + \max(-F_n, 0)$$

$$a_E = D_e A(P_e) + \max(-F_e, 0)$$

$$a_T = D_t A(P_t) + \max(-F_t, 0)$$

dove $\max(x, y)$ è un operatore che ritorna il valore più alto tra quelli di x ed y .

$$b = -S_C \Delta x \Delta y \Delta z - a_p^0 \omega_p^0$$

$$a_p^0 = \frac{\rho_p^0 \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta t}$$

$$a_p = S_p \Delta x \Delta y \Delta z - (a_B + a_W + a_S + a_N + a_E + a_T + a_p^0)$$

$$F_b = (\rho w)_b \Delta x \Delta y \quad D_b = \frac{\Gamma_b \Delta x \Delta y}{(\delta z)_b}$$

$$F_w = (\rho u)_w \Delta y \Delta z \quad D_w = \frac{\Gamma_w \Delta y \Delta z}{(\delta x)_w}$$

$$F_s = (\rho v)_s \Delta x \Delta z \quad D_s = \frac{\Gamma_s \Delta x \Delta z}{(\delta y)_s}$$

$$F_n = (\rho v)_n \Delta x \Delta z \quad D_n = \frac{\Gamma_n \Delta x \Delta z}{(\delta y)_n}$$

$$F_e = (\rho u)_e \Delta y \Delta z \quad D_e = \frac{\Gamma_e \Delta y \Delta z}{(\delta x)_e}$$

$$F_t = (\rho w)_t \Delta x \Delta y \quad D_t = \frac{\Gamma_t \Delta x \Delta y}{(\delta z)_t}$$

$$P_i = \frac{F_i}{D_i} \quad \text{con } i=b, w, s, n, e, t.$$

$F_e, F_w, F_s, F_n, F_t, F_b$ individuano le portate in massa attraverso le facce del volume di controllo. $D_e, D_w, D_n, D_s, D_t, D_b$ vengono chiamate conduttanze in [27]. P_i identifica il numero di Peclet. I coefficienti $a_E, a_W, a_N, a_S, a_T, a_B$ rappresentano l'influenza della diffusione e convezione nelle sei facce del volume di controllo.

Esistono diverse espressioni per $A(x)$:

- $A(x)=1-0.5 x$ Differenze centrali (lineare)
- $A(x)=1$ Upwind
- $A(x)=\max(0,1-0.5 x)$ Ibrido
- $A(x)=\max[0,(1-0.1 x)^5]$ Legge di potenza
- $A(x)=\frac{x}{\exp(x)-1}$ Esponenziale

Per il problema in esame è stato scelto di adottare l'espressione della legge di potenza per la valutazione di $A(x)$.

Considerando la forma con cui è stata scritta l'equazione adimensionale di bilancio di materia (3.6) nel reattore, si hanno le seguenti equivalenze per le variabili che compaiono nell'equazione discretizzata (3.7):

$$\omega = C_S^*$$

$$\rho = 1,$$

$$\rho u = 0,$$

$$\rho v = 0,$$

$$\rho w = V_z^*,$$

$$\Gamma = \frac{1}{\phi^2},$$

$$S_C = 0,$$

$$S_P = -C_{ox}^* C_{cat}^* \left(\sqrt{1 + 2 \frac{\phi^*}{C_{ox}^* C_{cat}^* C_S^*}} - 1 \right).$$

3.4.7 Discretizzazione al contorno

1. Per $x=0$ condizione di simmetria a $x=0 \rightarrow$ ad $ix=1$ ($x=0$) dovrà essere $C_W=C_E$.

Quindi nel volume di controllo centrato a $x=0$ ($ix=1$) dovrà essere assegnato $a_E(1,IY,IZ)=a_E(1,IY,IZ)+a_W(1,IY,IZ)$, poi $a_W(1,IY,IZ)=0$.

2. Si applica il metodo consigliato in [27] considerando ai contorni volumi di controllo "dimezzati".

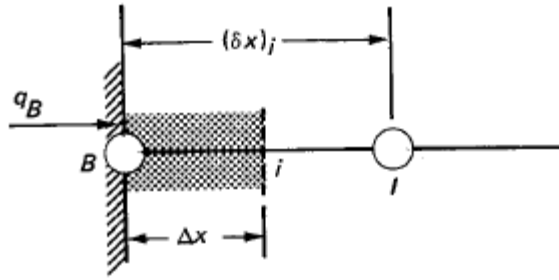


Fig. 3.12: Volume di controllo “dimezzato” vicino al contorno [27].

Facendo riferimento alla seguente figura 3.13:

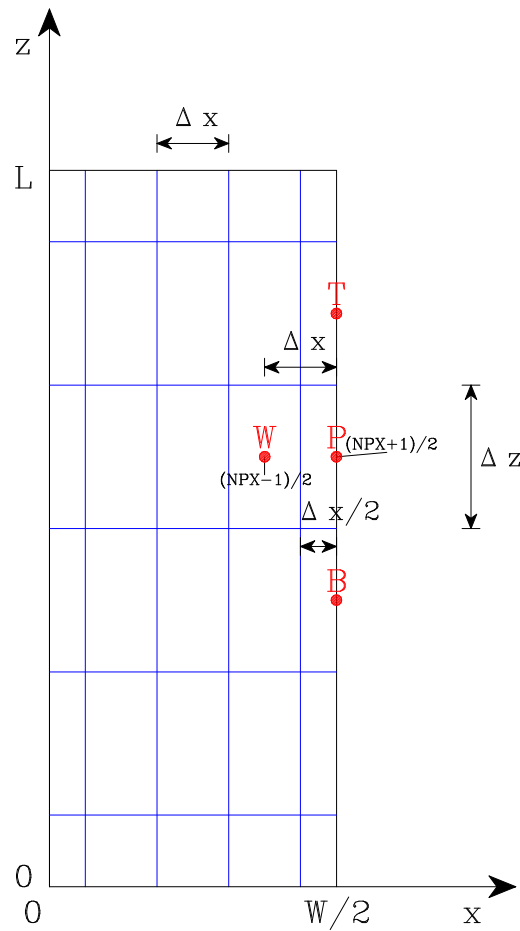


Fig. 3.13: Discretizzazione del reattore piano.

Per $x=W/2$ il flusso in direzione x sul contorno è nullo.

Integrando l'equazione lungo x :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S_p(C, \hat{\phi}) C$$

dalla faccia ovest (w) fino alla faccia a $x=W/2$ del volume di controllo si ottiene

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x}{2} - \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{\text{at } x=W/2} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w \right) - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \frac{\Delta x}{2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x}{2} C_P$$

Le derivate in x che compaiono nell'equazione possono essere espresse come

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{\text{at } x=W/2} = 0 \text{ poiché il flusso al contorno è nullo e } \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w = \frac{C_P - C_W}{\Delta x}. \text{ Quindi si ha}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x}{2} + \frac{1}{\phi^2} \frac{C_P - C_W}{\Delta x} - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \frac{\Delta x}{2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x}{2} C_P$$

Integrando ora dalla faccia sud (s) alla faccia nord (n) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} + \frac{\Delta y}{\phi^2} \frac{C_P - C_W}{\Delta x} - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n - \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Le derivate in y che compaiono nell'equazione possono essere espresse come

$$\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n = \frac{C_N - C_P}{\Delta y} \text{ e } \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s = \frac{C_P - C_S}{\Delta y}.$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} + \frac{\Delta y}{\phi^2} \frac{C_P - C_W}{\Delta x} - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{C_N - C_P}{\Delta y} - \frac{C_P - C_S}{\Delta y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = \\ & = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando dalla faccia sotto (bottom, b) alla faccia sopra (top, t) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} + \frac{\Delta y \Delta z}{\phi^2} \frac{C_P - C_W}{\Delta x} - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{2} \left(\frac{C_N - C_P}{\Delta y} - \frac{C_P - C_S}{\Delta y} \right) + \\ & \left[\left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_t - \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_b \right] \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Se si assume che all'interno del volume di controllo v_z sia uniforme e con valore pari a quello che si ha nel punto P, visto che P si trova sul contorno, allora $v_z=0$. Se la velocità è nulla allora è sensato assumere profilo lineare di C in direzione z tra i punti della griglia sul

$$\text{contorno a } x=W/2: \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_t = \frac{C_T - C_P}{\Delta z} \text{ e } \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_b = \frac{C_P - C_B}{\Delta z}.$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} + \frac{\Delta y \Delta z}{\phi^2} \frac{C_P - C_W}{\Delta x} - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{2} \left(\frac{C_N - C_P}{\Delta y} - \frac{C_P - C_S}{\Delta y} \right) + \\ & - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2} \left(\frac{C_T - C_P}{\Delta z} - \frac{C_P - C_B}{\Delta z} \right) = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando ora nel tempo ed adottando il metodo completamente implicito

($\int_0^1 C dt = C^1 \Delta t$) si ha

$$\frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^1 - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0 + \frac{\Delta y \Delta z}{\Delta x \phi^2} (C_P^1 - C_W^1) - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{2 \Delta y} [(C_N^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_S^1)] +$$

$$- \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2 \Delta z} [(C_T^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_B^1)] = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P^1$$

Infine si avrà che nell'equazione $a_P C_P + a_W C_W + a_S C_S + a_B C_B + a_T C_T + a_N C_N + a_E C_E = b_P$, i coefficienti possono essere espressi come:

$$a_W = \frac{\Delta y \Delta z}{\phi^2 \Delta x}$$

$$a_E = 0$$

$$a_S = \frac{\Delta x \Delta z}{2 \phi^2 \Delta y}$$

$$a_N = \frac{\Delta x \Delta z}{2 \phi^2 \Delta y}$$

$$a_B = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_T = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_P = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} - a_W - a_E - a_S - a_N - a_B - a_T$$

$$b_P = - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0$$

3. Facendo riferimento alla seguente figura 3.14:

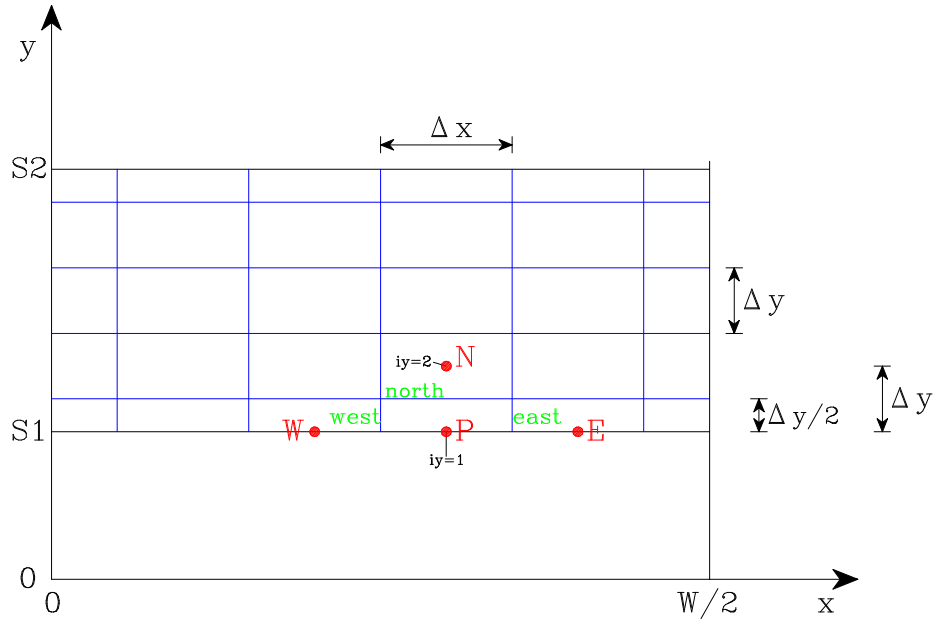


Fig. 3.14: Discretizzazione del reattore piano.

Per $y=S_1$ il flusso in direzione y sul contorno è nullo.

Integrando l'equazione

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S_P(C, \hat{\phi}) C$$

dalla faccia ovest (west=w) fino alla faccia est (east=e) del volume di controllo si ottiene

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \Delta x - \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_e - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w \right) - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \Delta x + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Delta x = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \Delta x C_P$$

Le derivate in x che compaiono nell'equazione possono essere espresse come

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_e = \frac{C_E - C_P}{\Delta x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w = \frac{C_P - C_W}{\Delta x}. \quad \text{Quindi si ha}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \Delta x - \frac{1}{\phi^2} \left[\frac{C_E - C_P}{\Delta x} - \frac{C_P - C_W}{\Delta x} \right] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \Delta x + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Delta x = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \Delta x C_P$$

Integrando ora dalla faccia sud (s) alla faccia nord (n) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} - \frac{\Delta y}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] - \frac{1}{\phi^2} \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n - \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Le derivate in y che compaiono nell'equazione possono essere espresse come

$$\left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_n = \frac{C_N - C_P}{\Delta y} \text{ e, poiché il flusso al contorno è nullo, } \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_s = 0.$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} - \frac{\Delta y}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x}{\Delta y} (C_N - C_P) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando dalla faccia sotto (bottom, b) alla faccia sopra (top, t) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_N - C_P) + \\ & + \left[\left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]_t - \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_b \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Se si assume che all'interno del volume di controllo v_z sia uniforme e con valore pari a quello che si ha nel punto P, visto che P si trova sul contorno, allora $v_z=0$. Se la velocità è nulla allora è sensato assumere profilo lineare di C in direzione z tra i punti della griglia sul

contorno a $y=S_1$: $\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_t = \frac{C_T - C_P}{\Delta z}$ e $\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_b = \frac{C_P - C_B}{\Delta z}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_N - C_P) + \\ & - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2 \Delta z} [(C_T - C_P) - (C_P - C_B)] = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando ora nel tempo ed adottando il metodo completamente implicito ($\int_0^1 C dt = C^1 \Delta t$)

) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^1 - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0 - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_W^1)] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_N^1 - C_P^1) + \\ & - \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2 \Delta z} [(C_T^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_B^1)] = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P^1 \end{aligned}$$

Quindi nell'equazione $a_P C_P + a_W C_W + a_S C_S + a_B C_B + a_T C_T + a_N C_N + a_E C_E = b_P$

i coefficienti possono essere espressi come:

$$a_W = \frac{\Delta y \Delta z}{2 \phi^2 \Delta x}$$

$$a_E = \frac{\Delta y \Delta z}{2 \phi^2 \Delta x}$$

$$a_S = 0$$

$$a_N = \frac{\Delta x \Delta z}{\phi^2 \Delta y}$$

$$a_B = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_T = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_P = S_P(C_P^i, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} - a_W - a_E - a_S - a_N - a_B - a_T$$

$$b_P = - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0$$

4. Facendo riferimento alla seguente figura 3.15:

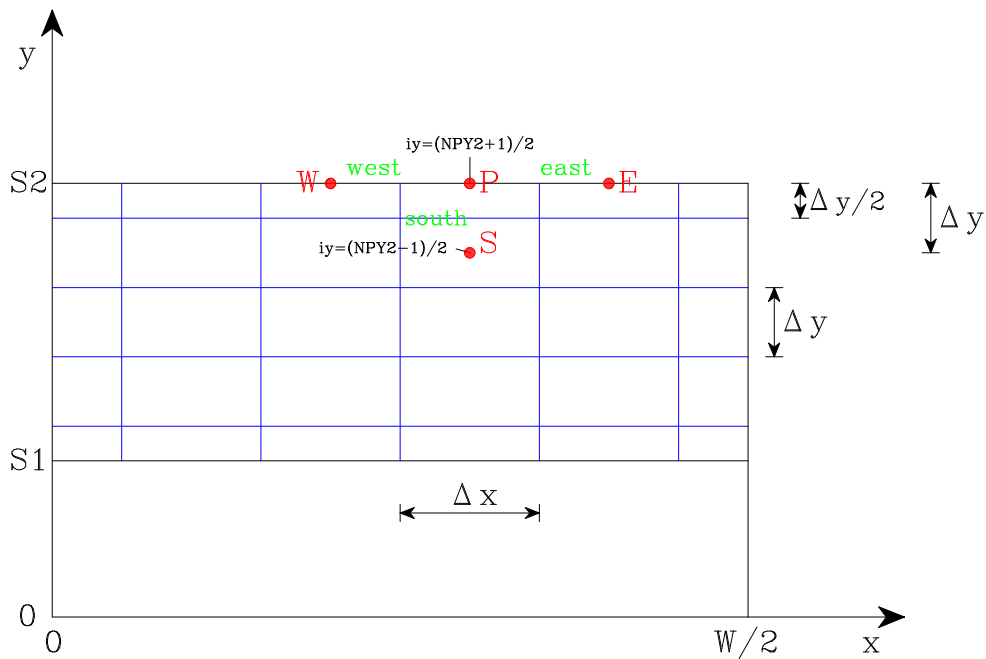


Fig. 3.15: Discretizzazione del reattore piano

Per $y=S_2$ il flusso in direzione y sul contorno è nullo.

Integrando l'equazione

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_z C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + S_P(C, \hat{\phi}) C$$

dalla faccia ovest (west=w) fino alla faccia est (east=e) del volume di controllo si ottiene

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \Delta x - \frac{1}{\phi^2} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_e - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w \right) - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \Delta x + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Delta x = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \Delta x C_P$$

Le derivate in x che compaiono nell'equazione possono essere espresse come

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_e = \frac{C_E - C_P}{\Delta x} \quad \text{e} \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_w = \frac{C_P - C_W}{\Delta x}. \quad \text{Quindi si ha}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \Delta x - \frac{1}{\phi^2} \left[\frac{C_E - C_P}{\Delta x} - \frac{C_P - C_W}{\Delta x} \right] - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \Delta x + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Delta x = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \Delta x C_P$$

Integrando ora dalla faccia sud (s) alla faccia nord (n) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} - \frac{\Delta y}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] - \frac{1}{\phi^2} \Delta x \left(\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n - \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Le derivate in y che compaiono nell'equazione possono essere espresse come $\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_n = 0$

e, poiché il flusso al contorno è nullo, $\frac{\partial C}{\partial y} \Big|_s = \frac{C_P - C_S}{\Delta y}$.

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y}{2} - \frac{\Delta y}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] + \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x}{\Delta y} (C_P - C_S) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y}{2} C_P \end{aligned}$$

Integrando dalla faccia sotto (bottom, b) alla faccia sopra (top, t) si ha:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] + \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_P - C_S) + \\ & + \left[\left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_t - \left(v_z C - \frac{1}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_b \right] \frac{\Delta x \Delta y}{2} = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P \end{aligned}$$

Se si assume che all'interno del volume di controllo v_z sia uniforme e con valore pari a quello che si ha nel punto P, visto che P si trova sul contorno, allora $v_z=0$. Se la velocità è nulla allora è sensato assumere profilo lineare di C in direzione z tra i punti della griglia sul

contorno a $y=S_2$: $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_t = \frac{C_T - C_P}{\Delta z}$ e $\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_b = \frac{C_P - C_B}{\Delta z}$.

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E - C_P) - (C_P - C_W)] + \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_P - C_S) +$$

$$- \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2 \Delta z} [(C_T - C_P) - (C_P - C_B)] = S_P(C_P, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P$$

Integrando ora nel tempo ed adottando il metodo completamente implicito (

$$\int_0^1 C dt = C^1 \Delta t) \text{ si ha}$$

$$\frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^1 - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0 - \frac{\Delta y \Delta z}{2 \Delta x \phi^2} [(C_E^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_W^1)] + \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta z}{\Delta y} (C_P^1 - C_S^1) +$$

$$- \frac{1}{\phi^2} \frac{\Delta x \Delta y}{2 \Delta z} [(C_T^1 - C_P^1) - (C_P^1 - C_B^1)] = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} C_P^1$$

Quindi nell'equazione $a_P C_P + a_W C_W + a_S C_S + a_B C_B + a_T C_T + a_N C_N + a_E C_E = b_P$

i coefficienti possono essere espressi come:

$$a_W = \frac{\Delta y \Delta z}{2 \phi^2 \Delta x}$$

$$a_E = \frac{\Delta y \Delta z}{2 \phi^2 \Delta x}$$

$$a_S = \frac{\Delta x \Delta z}{\phi^2 \Delta y}$$

$$a_N = 0$$

$$a_B = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_T = \frac{\Delta x \Delta y}{2 \phi^2 \Delta z}$$

$$a_P = S_P(C_P^1, \hat{\phi}_P) \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} - a_W - a_E - a_S - a_N - a_B - a_T$$

$$b_P = - \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2 \Delta t} C_P^0$$

5. Per $z=L$ si ha $\frac{dC}{dz} = 0 \rightarrow$ ad $iz=NPZ$ ($x=L$) dovrà essere $C_T=C_P$.

Quindi nel volume di controllo centrato a $z=L$ ($iz=NPZ$) dovrà essere assegnato

$a_P(IX,IY,NPZ) = -a_P(IX,IY,NPZ) + a_T(IX,IY,NPZ)$, poi $a_T(IX,IY,NPZ)=0$.

6. Per $z=0$ si ha $C^1 = C_1^1$, cioè la concentrazione è uguale a quella che esce dal "tank"

Quindi nel volume di controllo centrato a $z=0$ ($iz=1$) dovrà essere assegnato $C_P(IX,IY,1)=C_1$

3.4.8 Sistema di coordinate e griglia

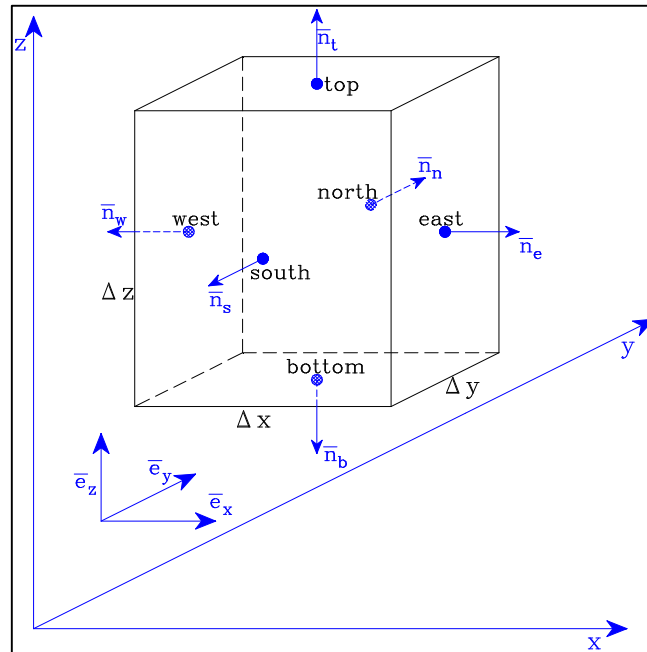


Fig. 3.16: Volume di controllo.

3.4.8.1 Sezione a z costante (piano x,y)

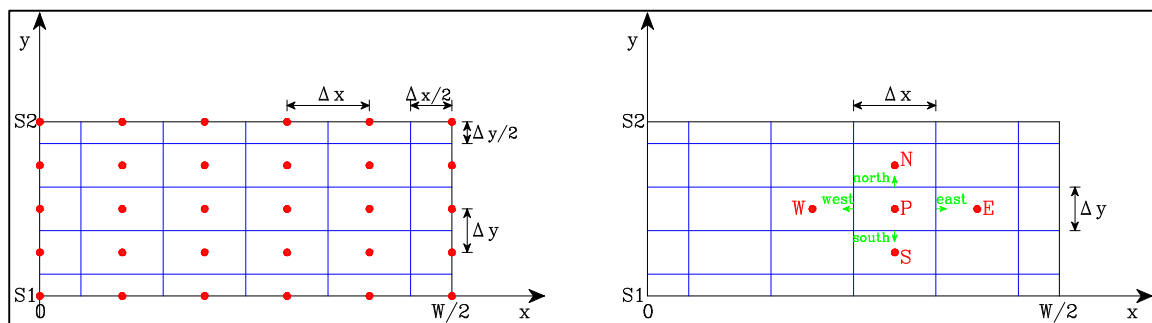


Fig. 3.17: Griglia nel piano xy.

Coordinata x dei punti della griglia.

$x = \Delta x \times (ix-1)$ per $ix=1..[(NPX+1)/2]$ (NPX deve essere dispari) con $\Delta x = W/(NPX-1)$;

nota che per $ix=1$ si ha $x=0$ e per $ix=[(NPX+1)/2]$ si ha $x=W/2$.

Coordinata y dei punti della griglia.

$y = \Delta y \times (iy-1)$ per $iy=1..NPY$ con $\Delta y = (S2-S1)/(NPY-1) = (1-S1)/(NPY-1)$ essendo $S2=1$ in termini adimensionali;

nota che per $iy=1$ si ha $y=S1$ e per $iy=NPY$ si ha $y=1$.

3.4.8.2 Sezione a x costante (piano y,z).

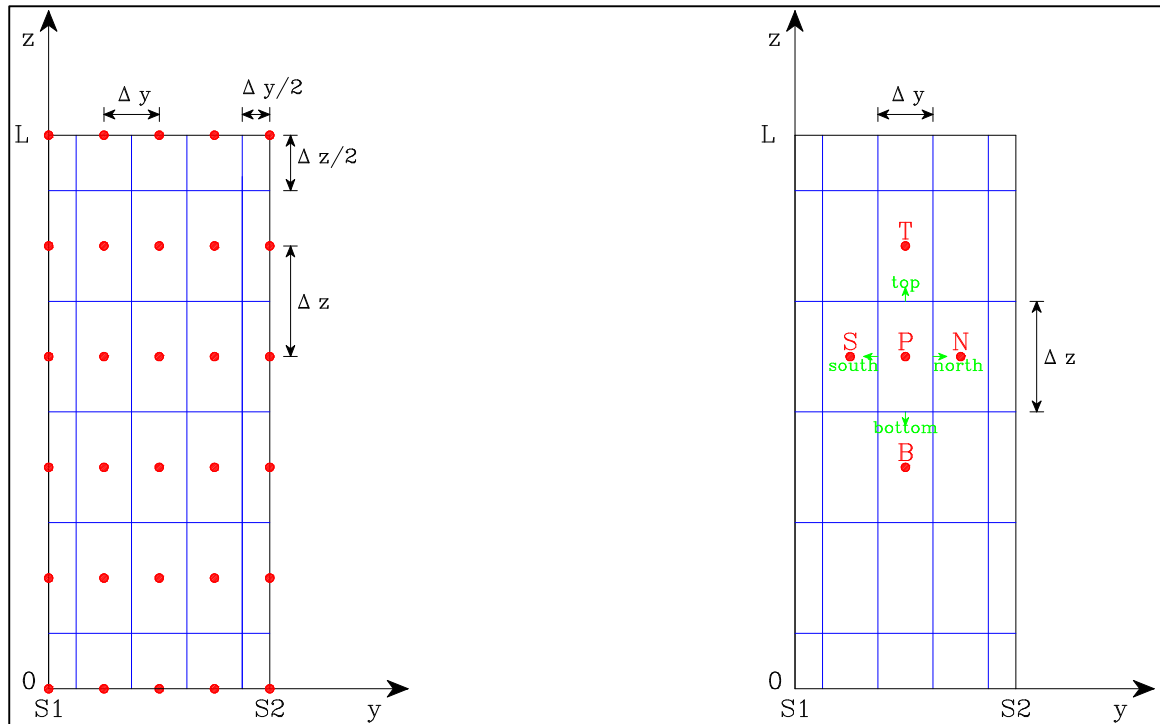


Fig. 3.18: Griglia nel piano yz.

Coordinata z dei punti della griglia.

$z = \Delta z \times (iz-1)$ per $iz=1..NPZ$ (NPZ deve essere dispari) con $\Delta z = L/(NPZ-1)$

nota che per $iz=1$ si ha $z=0$ e per $iz=NPZ$ si ha $z=L$.

3.4.8.3 Sezione a y costante (piano x,z)

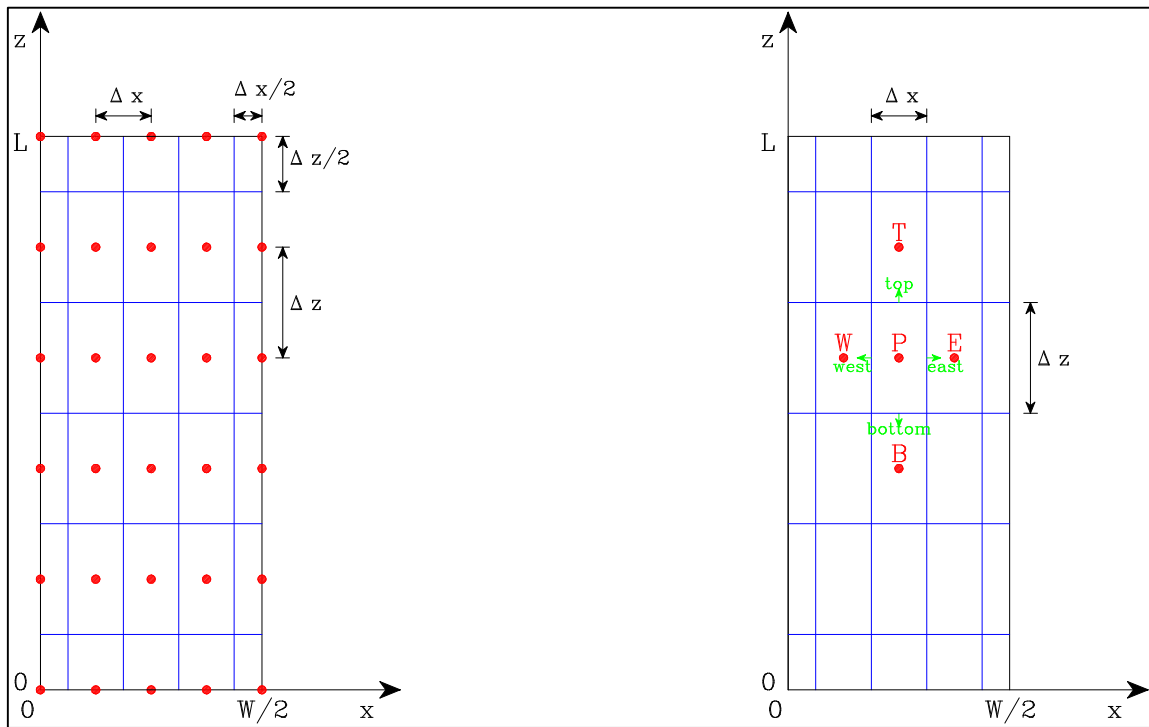


Fig. 3.19: Griglia nel piano x,z.

3.4.8.4 Reattore in strato piano con LED

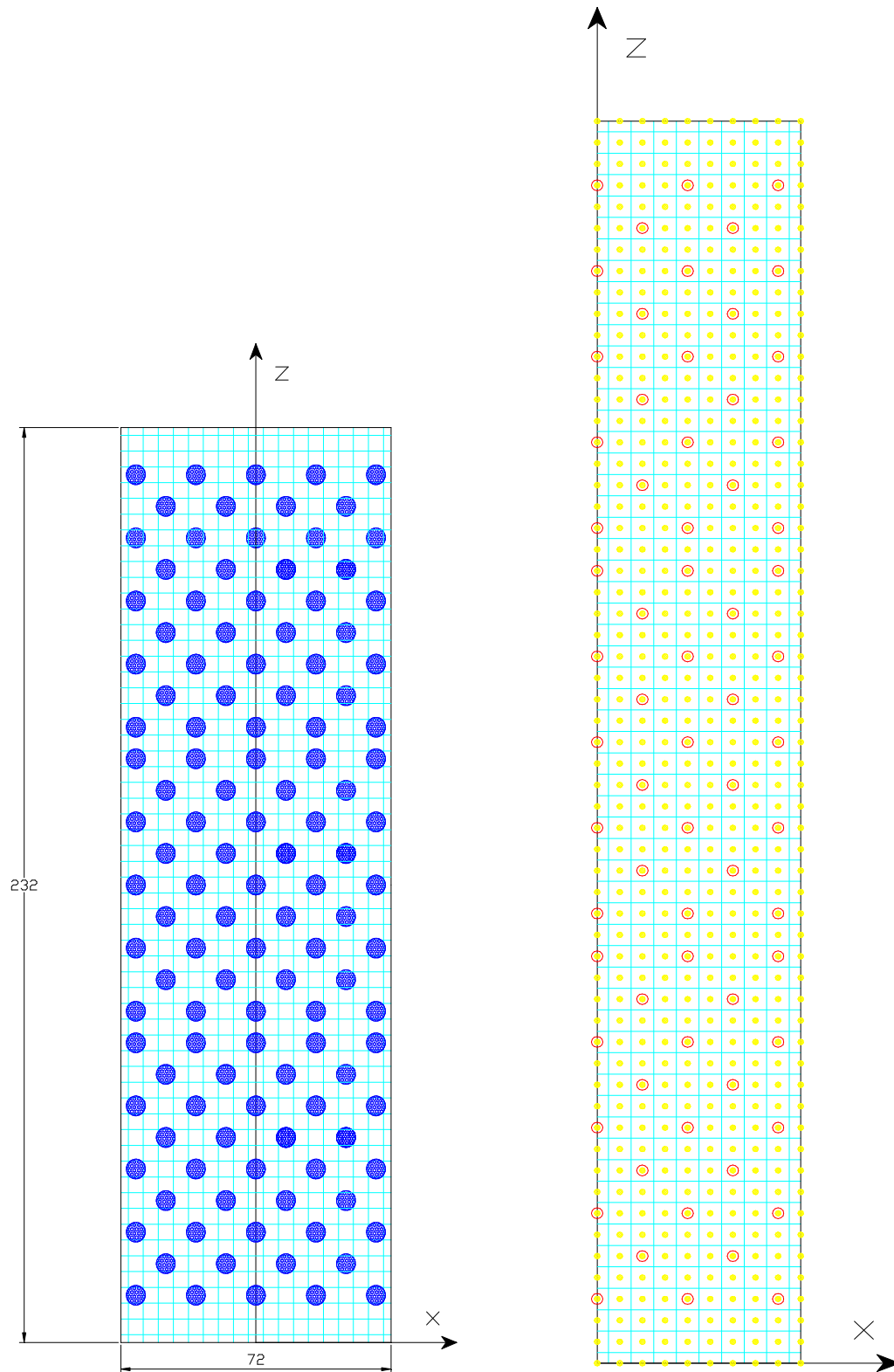


Fig. 3.20: Griglia con volumi di controllo e posizione LED (sinistra). Piano x,z: i punti della griglia sono in giallo, le posizioni dei led in rosso (destra).

Capitolo 4 – Risultati sperimentali e risultati del modello

In questo capitolo vengono presentati i risultati ottenuti nelle prove sperimentali effettuate in laboratorio, utilizzando l'impianto descritto nel capitolo 2.

Di seguito viene mostrato un elenco delle prove eseguite con il reattore piano (tabella 4.1) ed un elenco delle prove effettuate con il reattore anulare (tabella 4.2). Dal prossimo paragrafo, si potranno leggere i risultati sperimentali ottenuti in laboratorio e i risultati del modello per l'analisi cinetica.

Tabella 4.1: Elenco delle prove eseguite con il reattore piano. C_s è la concentrazione di substrato (acido formico), C_{cat} è la concentrazione di fotocatalizzatore (TiO_2), Posizione dimmer individua l'intensità luminosa dei LED.

REATTORE PIANO				
N° prova	Giorno (dd/mm/aa)	C_s (g/L)	C_{cat} (g/L)	Posizione dimmer
1	16/03/15	0,16	0,25	180°
2	18/03/15	0,16	0,5	135°
3	19/03/15	0,16	0,5	225°
4	23/03/15	0,16	0,75	225°
5	25/03/15	0,32	0,5	225°
6	26/03/15	0,32	0,5	270°
7	27/03/15	0,16	0,25	225°

Tabella 4.2: Elenco delle prove eseguite con il reattore anulare. C_s è la concentrazione di substrato (acido formico), C_{cat} è la concentrazione di fotocatalizzatore (TiO_2).

REATTORE ANULARE			
N° prova	Giorno (dd/mm/aa)	C_s (g/L)	C_{cat} (g/L)
8	01/04/2015	0,16	0,25
9	08/04/2015	0,16	0,5
10	15/04/2015	0,16	0,125
11	27/04/2015	0,16	0,75
12	28/04/2015	0,16	0,0625
13	29/04/2015	0,32	0,125
14	04/05/2015	0,16	0,0625
15	06/05/2015	0,08	0,125
16	21/05/2015	0,04	0,125
17	15/06/2015	0,02	0,125

4.1 Prova 1 - Reattore piano (16/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,16$ g/L (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,25$ g/L
- Dimmer = 180°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

$$C_{s,0} = 0,16 \text{ g/L} = 160 \text{ mg/L} = \frac{160}{M_{HCOOH}} M_C = \frac{160}{12+32+2} 12 = 41,74 \text{ mg/L} = 41,74 \text{ ppm TOC (Concentrazione in ppm TOC di acido formico iniziale)}$$

Tabella 4.3: Risultati prova 1 eseguita in laboratorio con reattore piano, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,25$ g/L, Dimmer= 180° .

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	39.3	42.53	3.221
2	0	41.2	43.18	1.971
3	0.5	39.5	41.4	1.898
4	1	38.34	40.1	1.757
5	1.5	37.95	39.13	1.1172
6	2	38.01	38.58	0.567
7	2.58	46.35	47.1	0.748
8	3	34.27	35.1	0.905
9	3.5	37.02	37.81	0.784
10	4	33.88	34.44	0.558

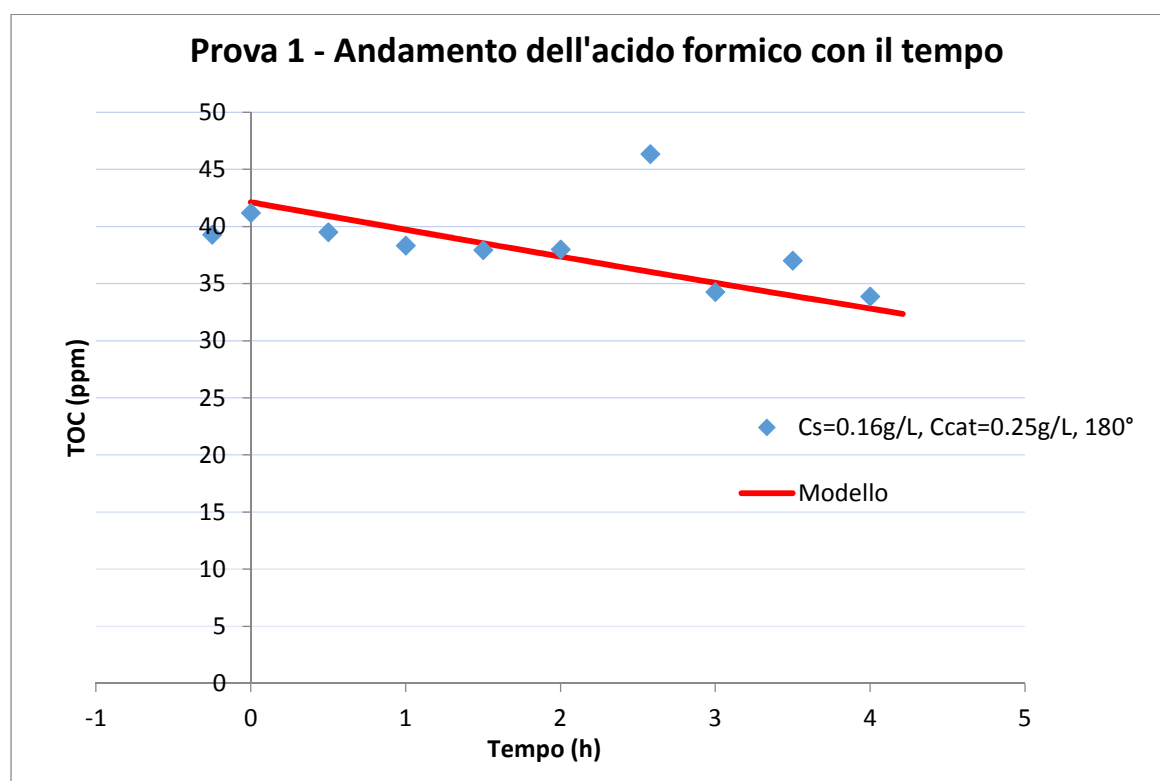


Fig. 4.1: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore piano.

4.2 Prova 2 – Reattore piano (18/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,16$ g/L (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,5$ g/L
- Dimmer = 135°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.4: Misura dell'intensità luminosa con quantum foto/radiometro della lampada LED con dimmer impostato a 135° . Durante la misurazione, il reattore piano era vuoto, privo di slurry circolante.

Dimmer a 135°		
Intensità luminosa:	3.43	W/m ² s
	3.57	W/m ² s

Tabella 4.5: Risultati prova 2 eseguita con reattore piano, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,5$ g/L, Dimmer= 135° .

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.33	40.52	42.3	1.779
2	0	39.17	41.23	2.054
3	0.5	40.07	41.16	1.086
4	1	37.84	39.26	1.412
5	1.5	35.71	36.52	0.802
6	2	34.47	35.11	0.64
7	2.5	34.73	35.72	0.99
8	3	34.19	34.92	0.725
9	3.5	31.74	32.49	0.742
10	4	31.42	32.03	0.609

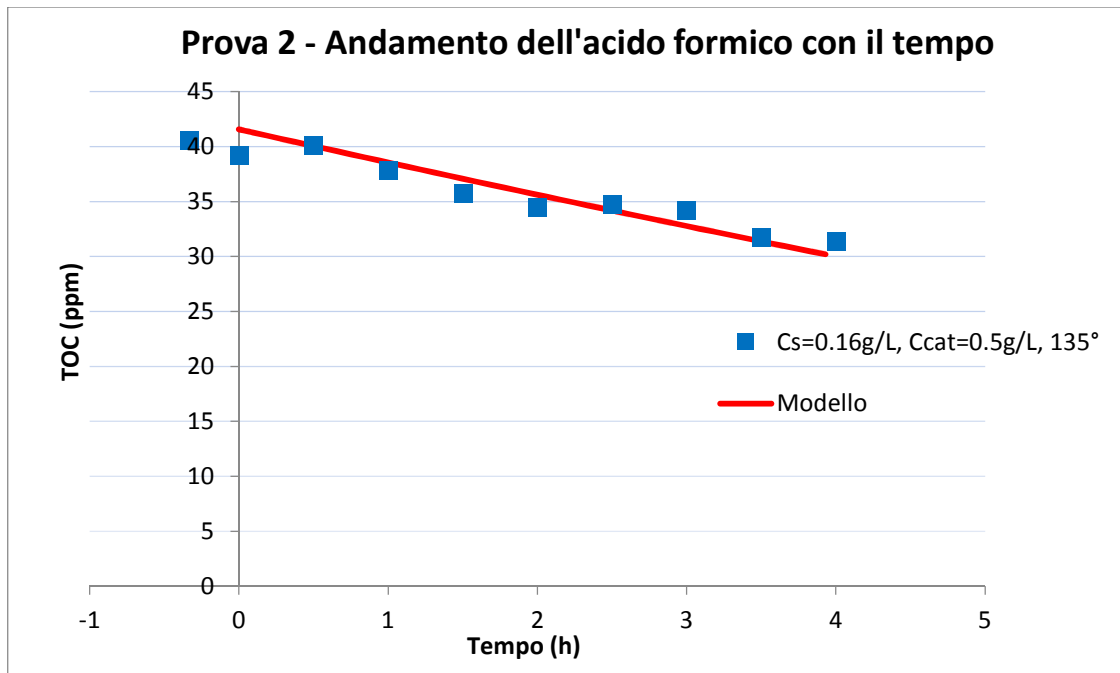


Fig. 4.2: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore piano.

4.3 Prova 3 – Reattore piano (19/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,5 \text{ g/L}$
- Dimmer = 225°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.6: Misura dell'intensità luminosa con quantum foto/radiometro della lampada LED con dimmer impostato a 225°. Durante la misurazione, il reattore piano era vuoto, privo di slurry circolante.

Dimmer a 225°		
Intensità luminosa:	6.983	W/m ² s
	5.750	W/m ² s

Tabella 4.7: Risultati prova 3 eseguita in laboratorio con reattore piano, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,5$ g/L, Dimmer= 225° .

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.33	37.12	39	1.871
2	0	38.06	39.17	1.101
3	0.5	38.32	39.31	0.99
4	1	35.94	37.14	1.198
5	1.5	33.81	35.1	1.288
6	2	33.63	34.83	1.1198
7	2.67	31.95	32.55	0.594
8	3	31.3	31.92	0.618
9	3.5	29.81	30.33	0.517
10	4	28.6	28.96	0.354

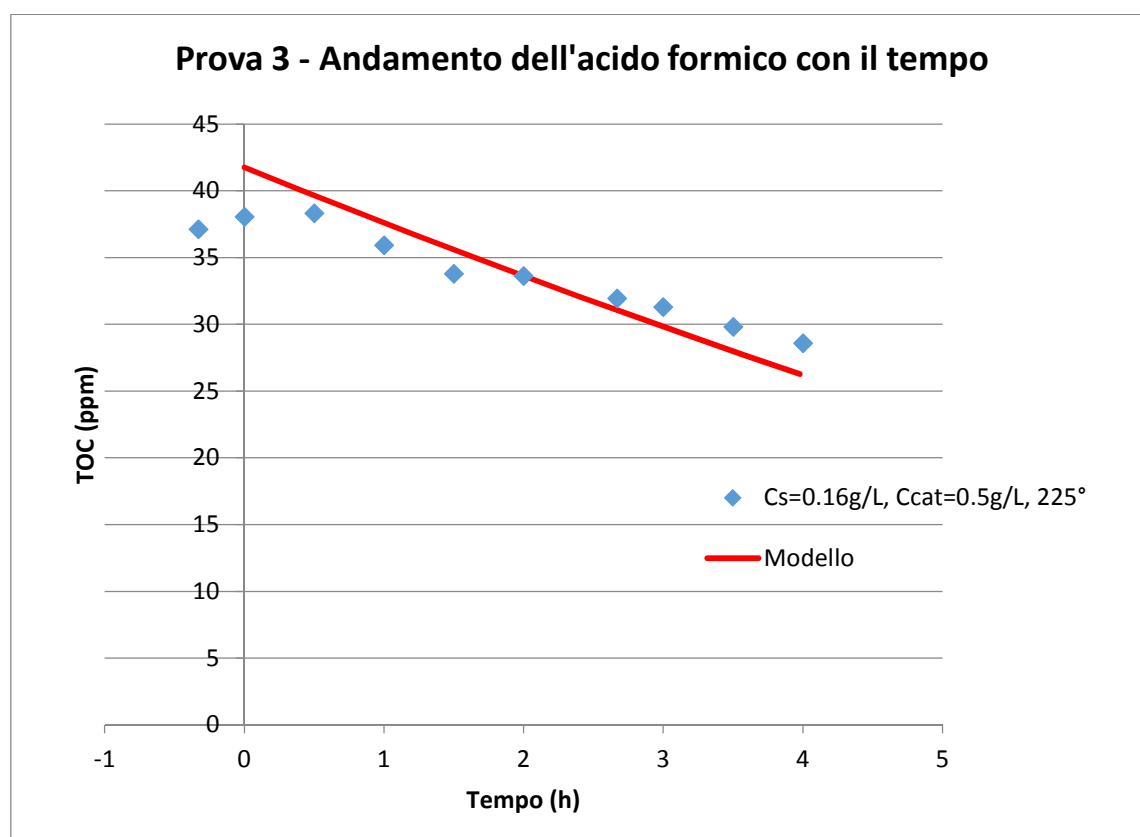


Fig. 4.3: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore piano.

4.4 Prova 4 – Reattore piano (23/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,16$ g/L (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,75$ g/L
- Dimmer = 225°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.8: Risultati prova 4 eseguita in laboratorio con reattore piano, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,75$ g/L, Dimmer=225°.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	37.84	39.63	1.788
2	0	36.92	38.21	1.283
3	0.5	36.4	37.69	1.286
4	1	35.64	36.7	1.051
5	1.5	33.46	34.35	0.889
6	2	32.57	33.73	1.159
7	2.5	31.35	32.13	0.776
8	3.17	30.31	31.22	0.91
9	3.5	28.72	29.58	0.858
10	4	28.13	28.86	0.728

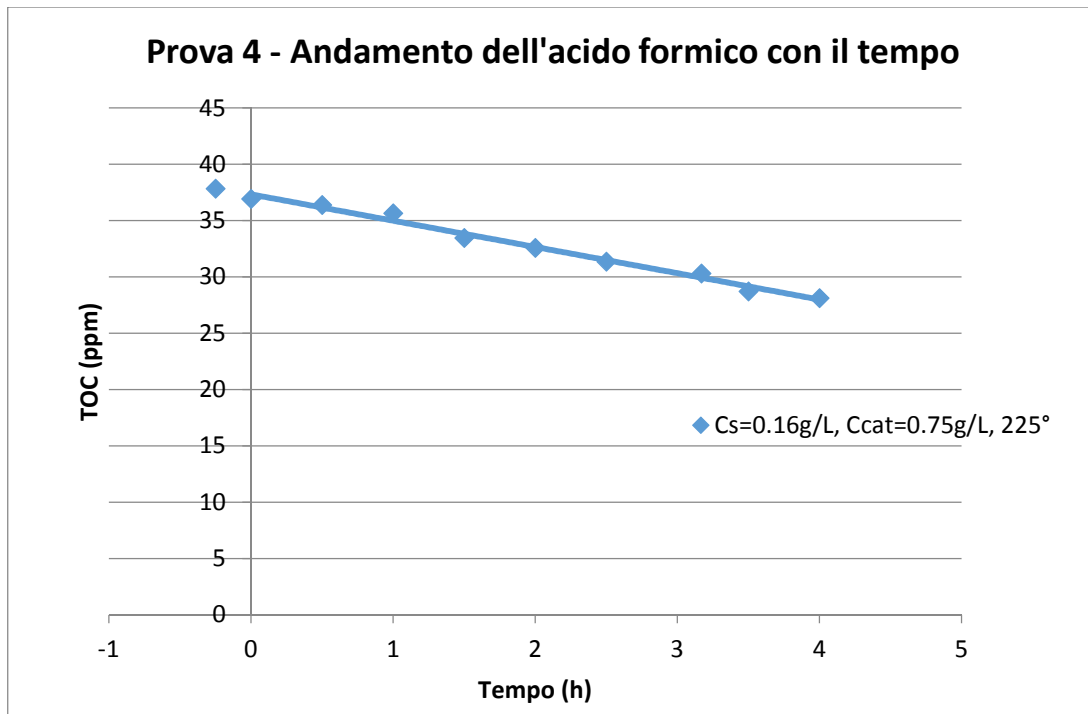


Fig. 4.4: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva interpolante di smoothing.

4.5 Prova 5 – Reattore piano (25/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,32 \text{ g/L}$ (= 83,48 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,5 \text{ g/L}$
- Dimmer = 225°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.9: Risultati prova 5 eseguita in laboratorio con reattore piano, $C_s=0,32$ g/L, $C_{cat}=0,5$ g/L, Dimmer= 225° .

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	72.69	75.15	2.458
2	0	73.31	75.67	2.356
3	0.5	73.58	74.95	1.37
4	1	72.31	73.38	1.068
5	1.5	71.32	72.18	0.859
6	2	71.16	72.1	0.936
7	2.58	69.34	70.44	1.097
8	3	68.73	69.82	1.089
9	3.5	67.12	67.99	0.863
10	4	66.3	67.00	0.697

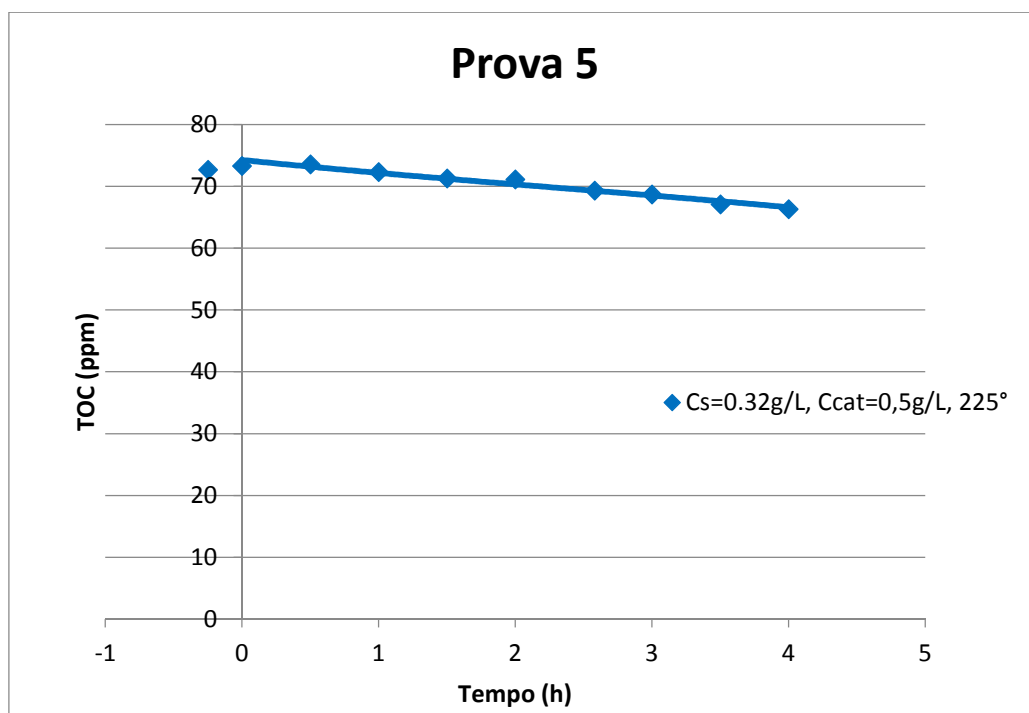


Fig. 4.5: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva interpolante di smoothing.

4.6 Prova 6 – Reattore piano (26/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,32$ g/L (= 83,48 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,5$ g/L
- Dimmer = 270°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.10: Misura dell'intensità luminosa con quantum foto/radiometro della lampada LED con dimmer impostato a 270° . Durante la misurazione, il reattore piano era vuoto, privo di slurry circolante.

Dimmer a 270°		
Intensità luminosa:	6.17	W/m ² s
	5.60	W/m ² s
	5.32	W/m ² s

Tabella 4.11: Risultati prova 6 eseguita in laboratorio con reattore piano, $C_s=0,32$ g/L, $C_{cat}=0,5$ g/L, Dimmer= 270° .

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	74.45	76.52	2.069
2	0	76.41	77.85	1.438
3	0.5	76.07	77.31	1.239
4	1	75.74	76.96	1.216
5	1.5	73.14	74.38	1.234
6	2	72.31	73.4	1.083
7	2.58	70.37	71.35	0.972
8	3	69.72	70.73	1.002
9	3.5	69.54	70.47	0.928
10	4	67.56	68.52	0.951

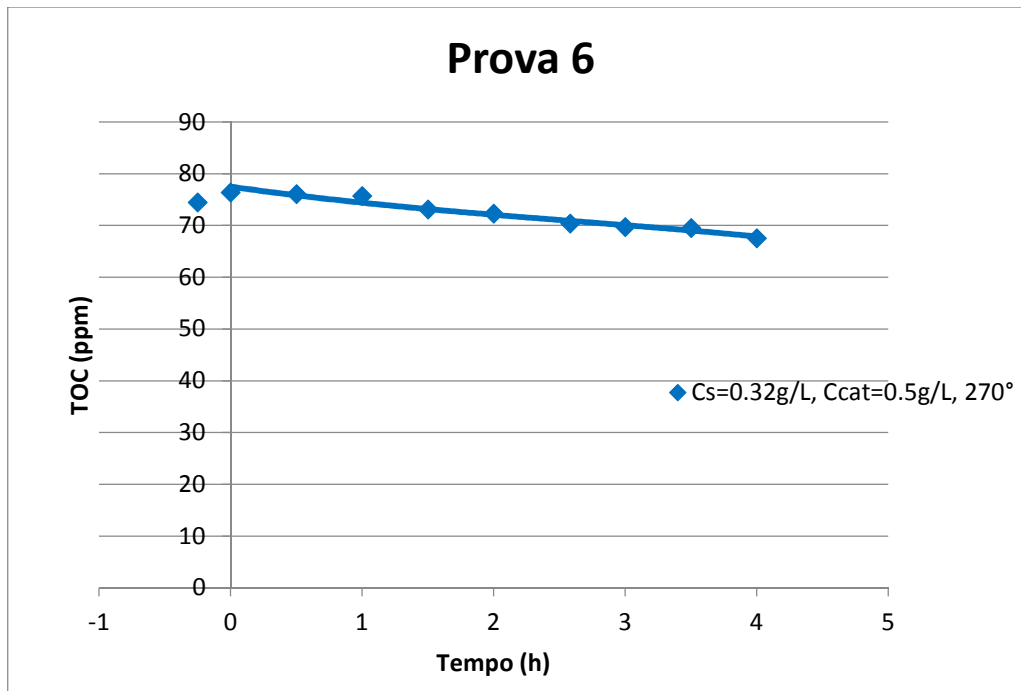


Fig. 4.6: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva interpolante di smoothing.

4.7 Prova 7 – Reattore piano (27/03/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada LED
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,25 \text{ g/L}$
- Dimmer = 225°
- Portata volumetrica = 2,38 L/min
- Raffreddamento della lampada LED con due ventole

Tabella 4.12: Misura dell'intensità luminosa con quantum foto/radiometro della lampada LED con dimmer impostato a 225°. Durante la misurazione, il reattore piano era vuoto, privo di slurry circolante.

Dimmer a 225°		
Intensità luminosa:	5.13	W/m ² s
	5.00	W/m ² s

Tabella 4.13: Risultati prova 7 eseguita in laboratorio con reattore piano, C_s=0,16 g/L, C_{cat}=0,25 g/L, Dimmer=225°.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	38.72	40.22	1.497
2	0	39.17	40.08	0.902
3	0.5	37.65	38.51	0.851
4	1	36.85	37.85	0.991
5	1.5	35.37	36.05	0.68
6	2	35.07	36.02	0.942
7	2.5	33.86	34.57	0.701
8	3.17	33.41	34.05	0.633
9	3.5	32.5	33.19	0.69
10	4	32.15	32.77	0.613

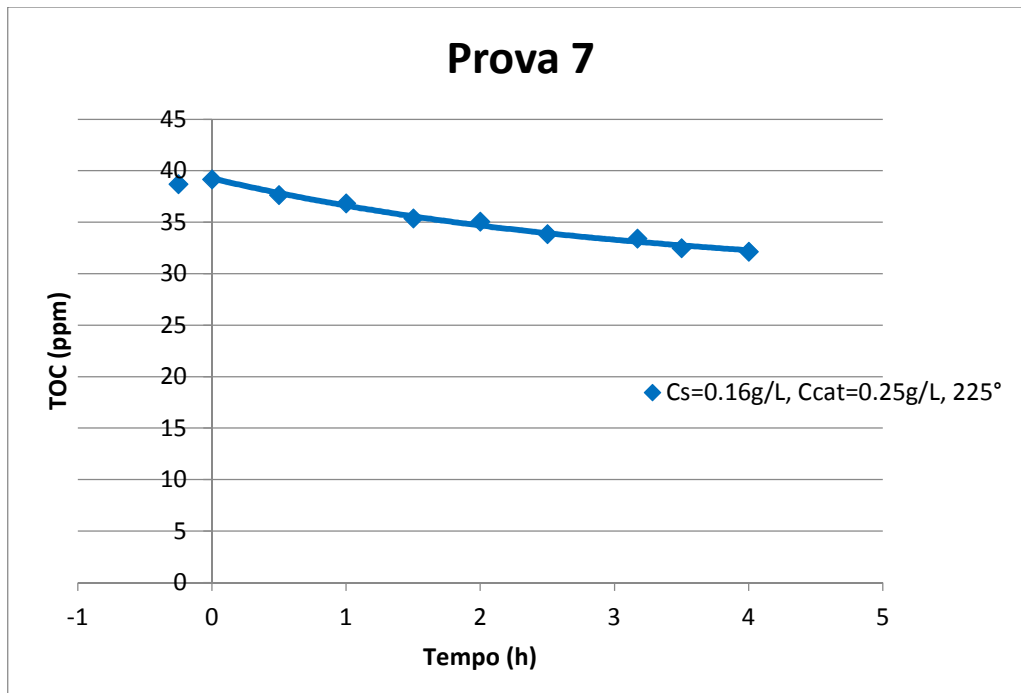


Fig. 4.7: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva interpolante di smoothing.

4.8 Prova 8 – Reattore anulare (01/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,25 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.14: Misura dell'intensità luminosa con quantum foto/radiometro della lampada UV. Durante la misurazione, nel reattore anulare circolava acqua demineralizzata.

Intensità luminosa:	17.87	$\text{W/m}^2\text{s}$
	20.13	$\text{W/m}^2\text{s}$

Tabella 4.15: Risultati prova 8 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,25$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)	Intensità luminosa (W/m ² s)
1	-0.25	34.71	35.76	1.043	
2	0	37.91	38.56	0.645	4.97
3	0.5	34.11	34.98	0.861	
4	1	29.74	30.62	0.876	5.03
5	1.33	26.07	26.87	0.795	
6	2	20.21	21.23	1.017	
7	2.5	15.7	16.37	0.663	
8	3	10.28	10.97	0.688	
9	3.5	5.791	6.541	0.750	5.67

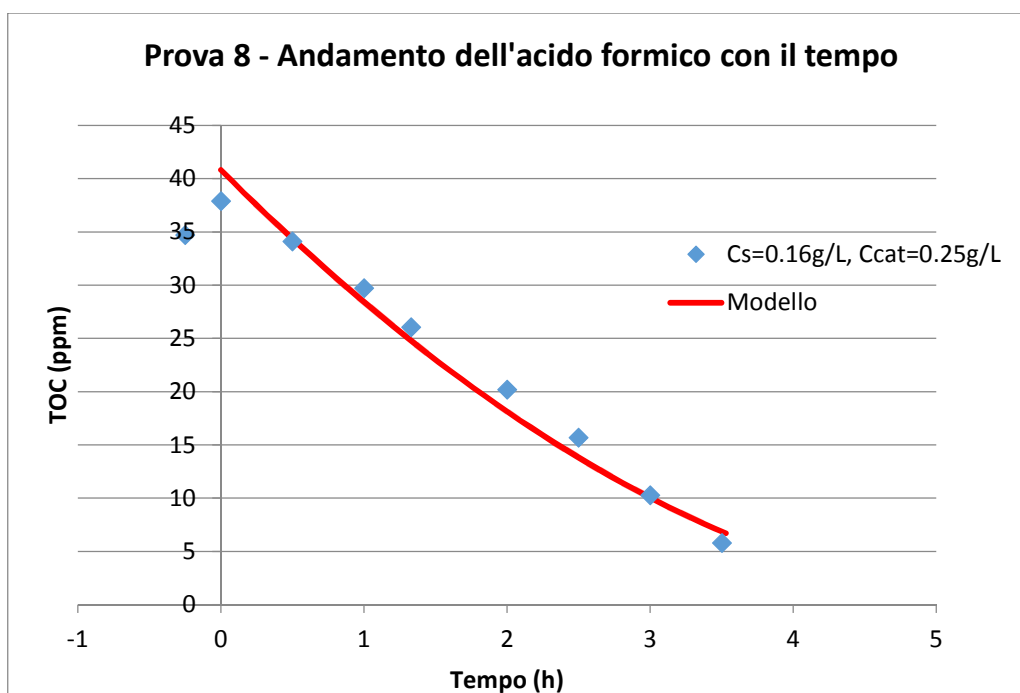


Fig. 4.8: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.9 Prova 9 – Reattore anulare (08/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16$ g/L (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,50$ g/L
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.16: Risultati prova 9 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,50$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	36.98	37.33	0.344
2	0	37.06	37.62	0.56
3	0.5	32.49	33.94	1.445
4	1	27.37	28.88	1.508
5	1.33	21.92	23.1	1.178
6	2	14.21	15.45	1.234
7	2.5	8.164	9.64	1.476
8	3.25	1.589	2.373	0.784
9	3.5	0.572	1.329	0.757

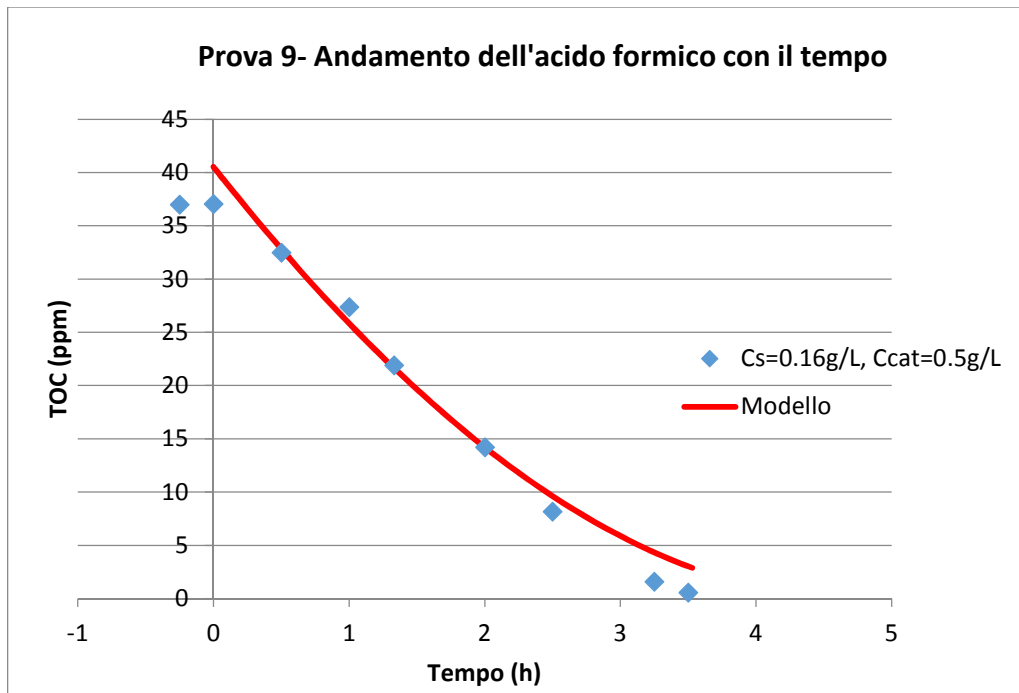


Fig. 4.9: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.10 Prova 10 – Reattore anulare (15/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,125 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.17: Risultati prova 10 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,125$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)	Intensità luminosa (W/m^2s)
1	-0.25	35.87	36.68	0.808	
2	0	37.81	38.27	0.456	8.688
3	0.5	35.98	36.85	0.861	
4	1	33.3	34.19	0.887	
5	1.5	29.46	30.38	0.911	
6	2	26.2	27.08	0.876	
7	2.67	21.18	21.96	0.777	
8	3	18.78	19.78	0.992	
9	3.25	17.38	18.17	0.782	8.688

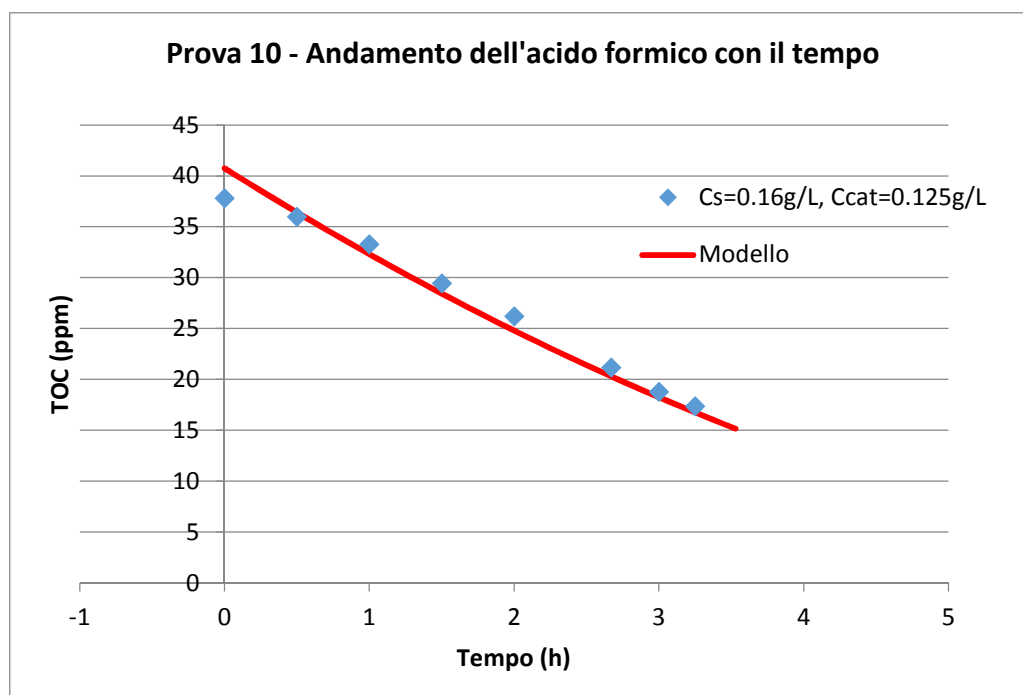


Fig. 4.10: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.11 Prova 11 – Reattore anulare (27/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16$ g/L (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,75$ g/L
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.18: Risultati prova 11 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,75$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)	pH	T (°C)
1	-0.25	37.1	38.61	1.506		
2	0	37.49	38.26	0.767	3.57	23.5
3	0.5	31.25	32.29	1.04		
4	1	26.42	27.43	1.004		
5	1.5	18.96	20.4	1.439		
6	2.25	8.327	9.638	1.311		
7	2.5	5.382	6.435	1.053		
8	3	0.912	1.692	0.78		
9	3.5	0.971	1.376	0.405	5.85	25

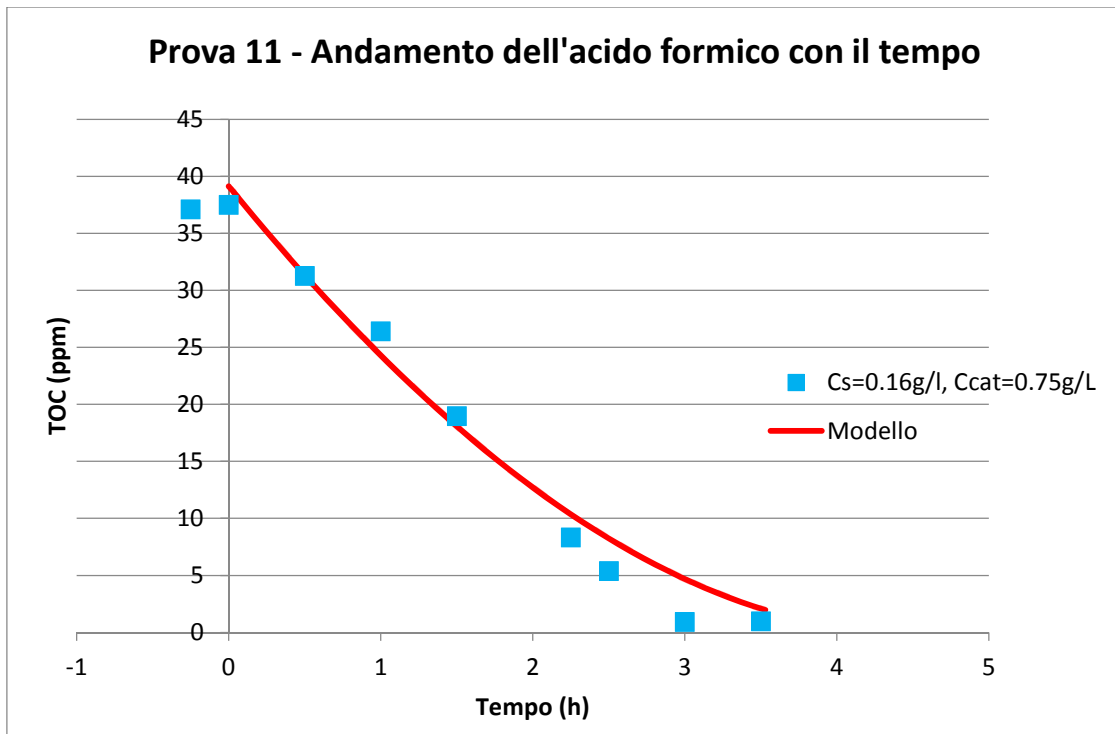


Fig. 4.11: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.12 Prova 12 – Reattore anulare (28/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,0625 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.19: Risultati prova 12 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L, $C_{cat}=0,0625$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	31.92	32.83	0.905
2	0	35.23	35.8	0.561
3	0.5	34.77	35.39	0.617
4	1	34.43	35.19	0.755
5	1.5	31.73	32.29	0.555
6	2.25	30.09	30.71	0.617
7	2.5	27.07	27.63	0.556
8	3	26.55	27.32	0.762
9	3.5	23.68	24.26	0.577

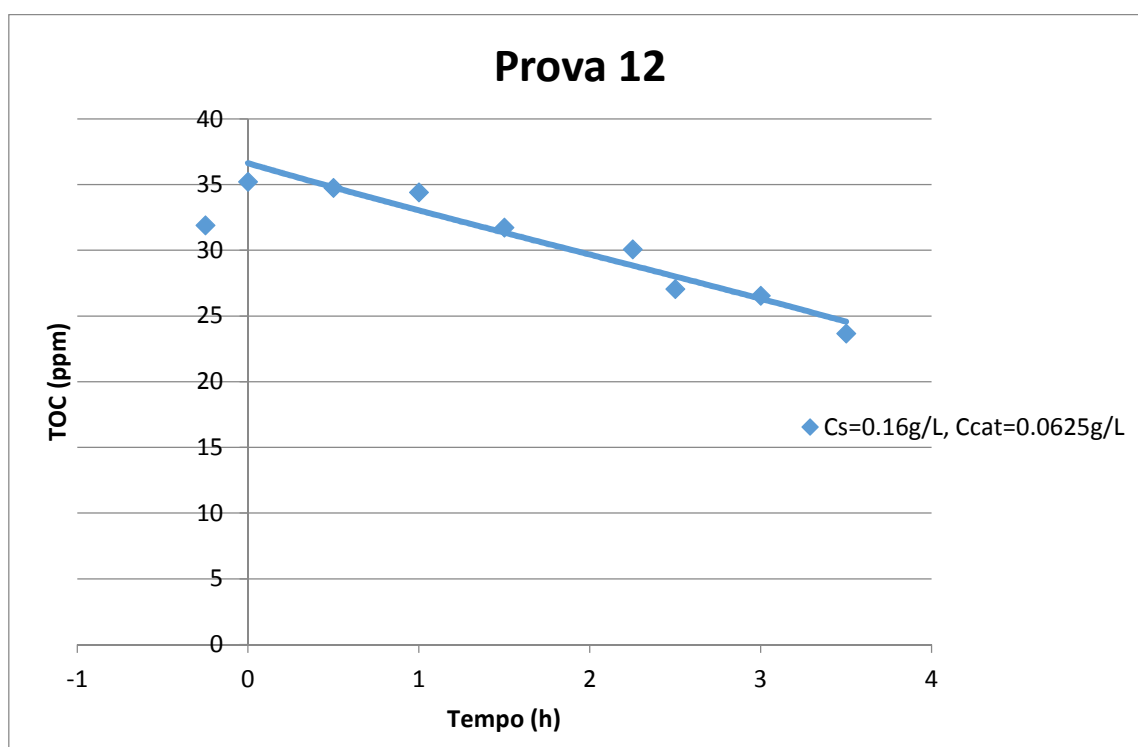


Fig. 4.12: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva interpolante di smoothing.

4.13 Prova 13 – Reattore anulare (29/04/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,32$ g/L (=83,48 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,125$ g/L
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.20: Risultati prova 13 eseguita con reattore anulare, $C_s=0,32$ g/L, $C_{cat}=0,125$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)	pH	T (°C)
1	-0.25	72.92	74.03	1.106		
2	0	75.86	76.54	0.675	3.34	23
3	0.5	75.57	76.27	0.692		
4	1	72.73	73.35	0.619		
5	1.5	68.2	69.07	0.869		
6	2	65.13	65.79	0.653		
7	2.75	58.6	59.3	0.694		
8	3	56.9	57.77	0.866		
9	3.5	53.19	53.96	0.768	3.43	24.0

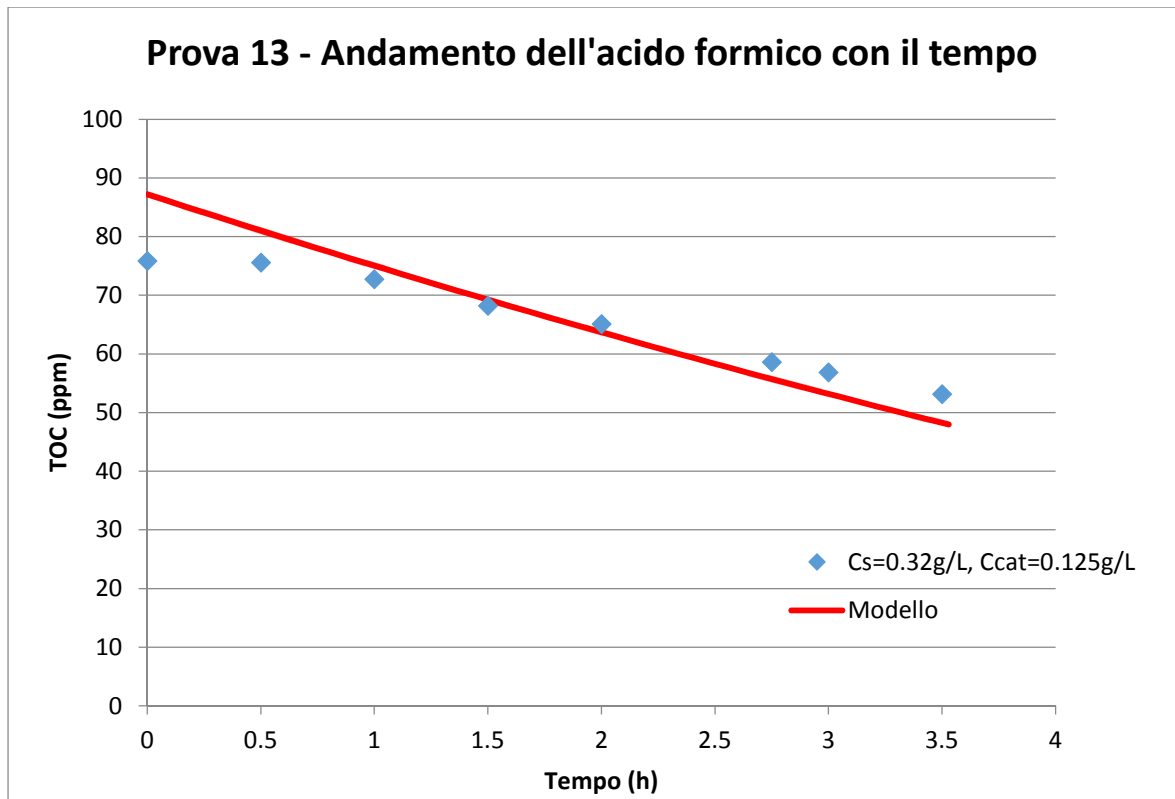


Fig. 4.13: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.14 Prova 14 – Reattore anulare (04/05/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,16 \text{ g/L}$ (= 41,74 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,0625 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.21: Risultati prova 14 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,16$ g/L,
 $C_{cat}=0,0625$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)	pH	T (°C)
1	-0.25	43.13	43.9	0.766		
2	0	41.12	41.67	0.544	3.51	24.4
3	0.5	39.54	40.26	0.713		
4	1	36.84	37.59	0.742		
5	1.5	33.72	34.41	0.681		
6	2.25	31.85	32.54	0.688		
7	2.5	32.89	33.4	0.507		
8	3	27.45	28.17	0.718		
9	3.5	25.06	25.54	0.480	3.67	26.5

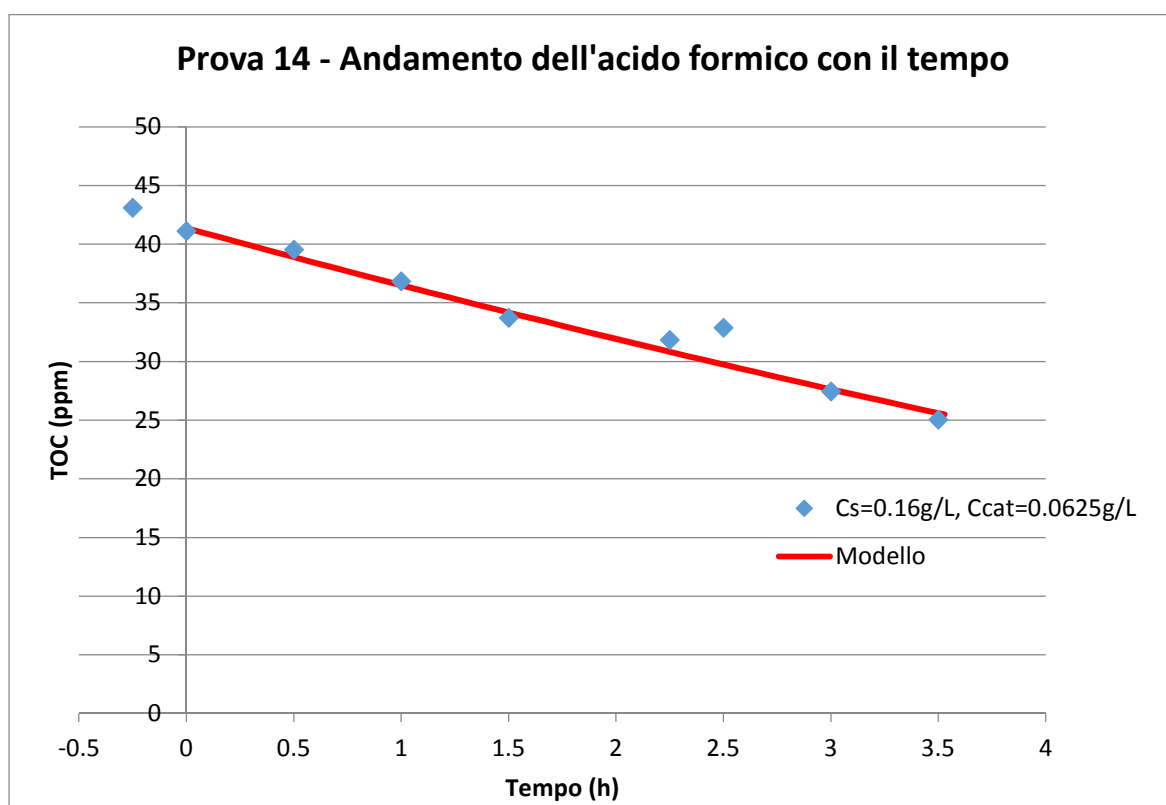


Fig. 4.14: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.15 Prova 15 – Reattore anulare (06/05/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,08 \text{ g/L}$ (= 20,87 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,125 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.22: Risultati prova 15 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,08 \text{ g/L}$, $C_{cat}=0,125 \text{ g/L}$.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	21.00	22.49	1.481
2	0	20.02	21.57	1.549
3	0.5	18.30	20.26	1.954
4	1	17.04	18.17	1.130
5	1.5	13.26	14.06	0.797
6	2	11.68	12.71	1.025
7	2.75	8.124	9.071	0.947
8	3	5.225	5.823	0.598
9	3.5	2.613	3.288	0.675

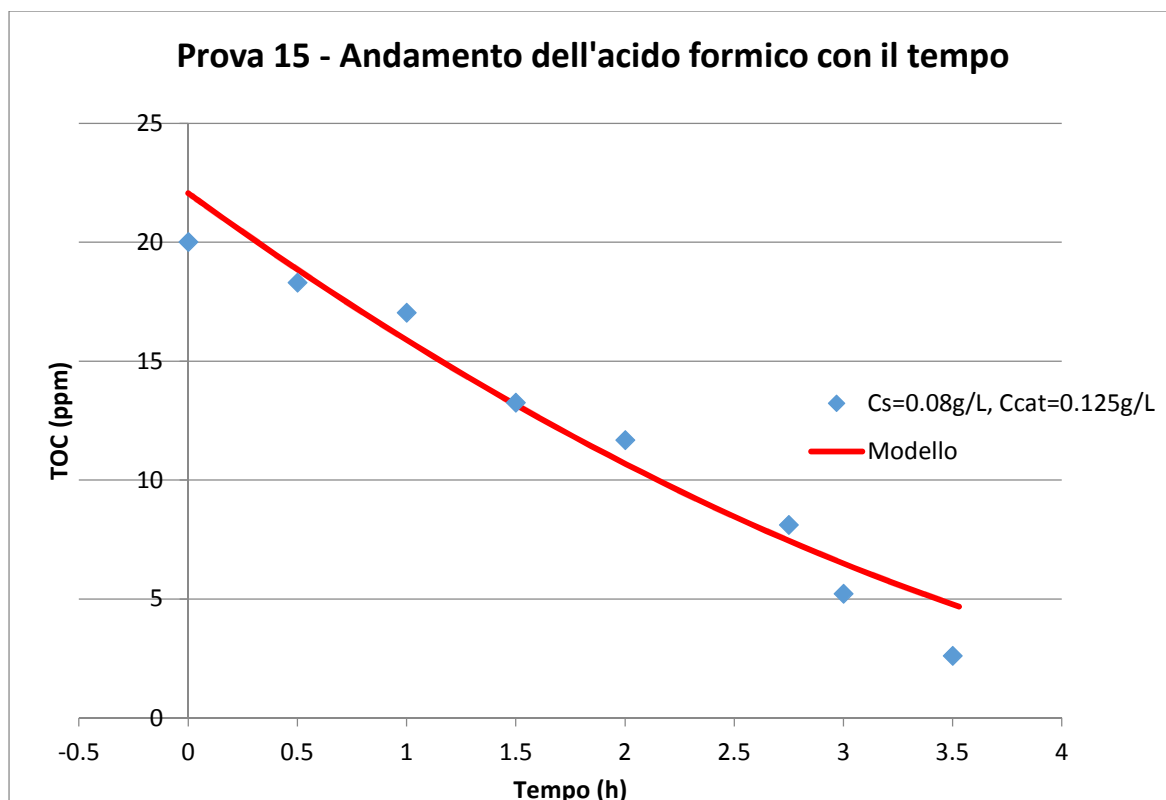


Fig. 4.15: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.16 Prova 16 – Reattore anulare (21/05/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,04\text{g/L}$ (= 10,43 ppm TOC)
- $C_{\text{cat}} = 0,125\text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.23: Risultati prova 16 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,04$ g/L, $C_{cat}=0,125$ g/L.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.025	16.22	17.44	1.215
2	0	14.66	15.83	1.163
3	0.5	13.09	14.01	0.918
4	1	9.850	10.97	1.120
5	1.25	7.776	8.236	0.460
6	2	4.085	4.633	0.580
7	2.5	1.962	2.685	0.723
8	3	0.985	1.996	1.011
9	3.5	1.106	1.798	0.692

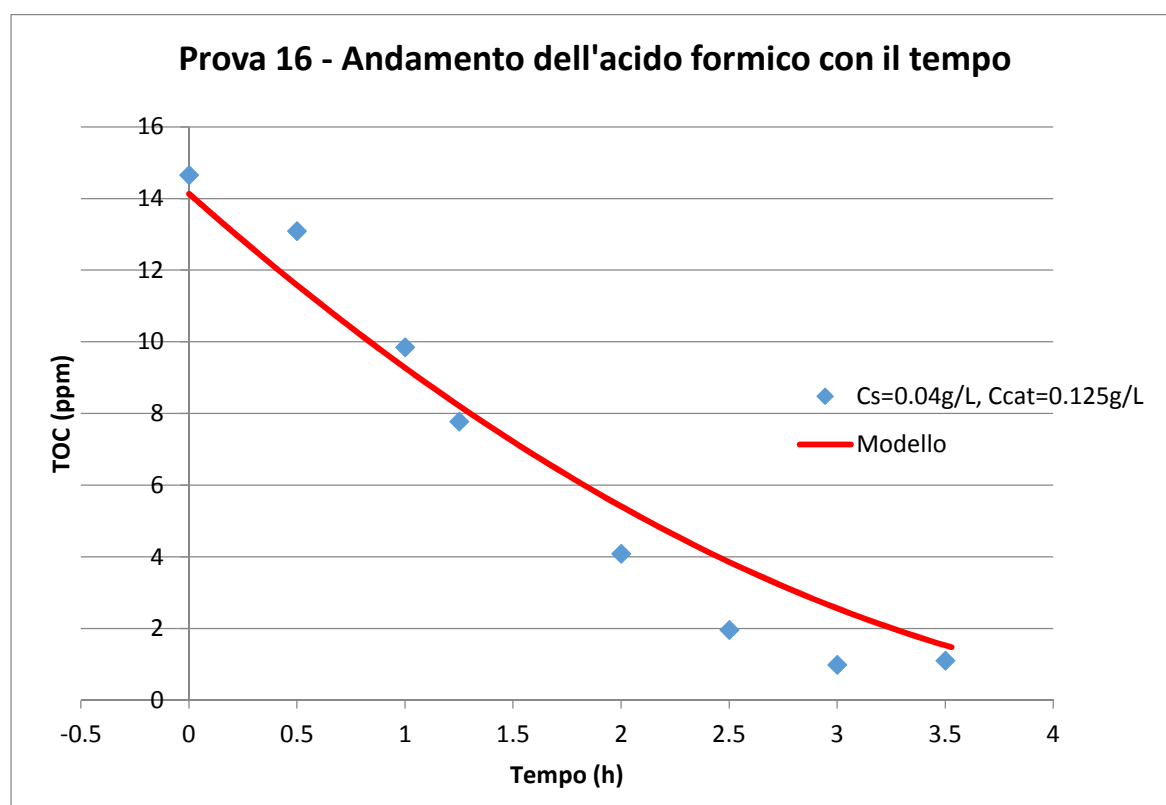


Fig. 4.16: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

4.17 Prova 17 – Reattore anulare (15/06/2015)

Condizioni operative:

- Volume circolante = 800 mL
- Illuminazione = lampada UV
- $C_s = 0,02 \text{ g/L}$ (= 5,21 ppm TOC)
- $C_{cat} = 0,125 \text{ g/L}$
- Portata volumetrica = 2,38 L/min

Tabella 4.24: Risultati prova 17 eseguita in laboratorio con reattore anulare, $C_s=0,02 \text{ g/L}$,
 $C_{cat}=0,125 \text{ g/L}$.

Prelievo n°	Tempo (h)	TOC (ppm)	TC (ppm)	IC (ppm)
1	-0.25	10.40	10.41	0.005
2	0	7.605	8.556	0.951
3	0.5	4.584	5.828	1.244
4	1	3.346	4.094	0.748
5	1.5	2.031	2.749	0.718
6	2	1.392	2.011	0.619
7	2.5	1.017	1.663	0.646
8	3	1.001	1.626	0.625
9	3.5	1.285	1.828	0.543

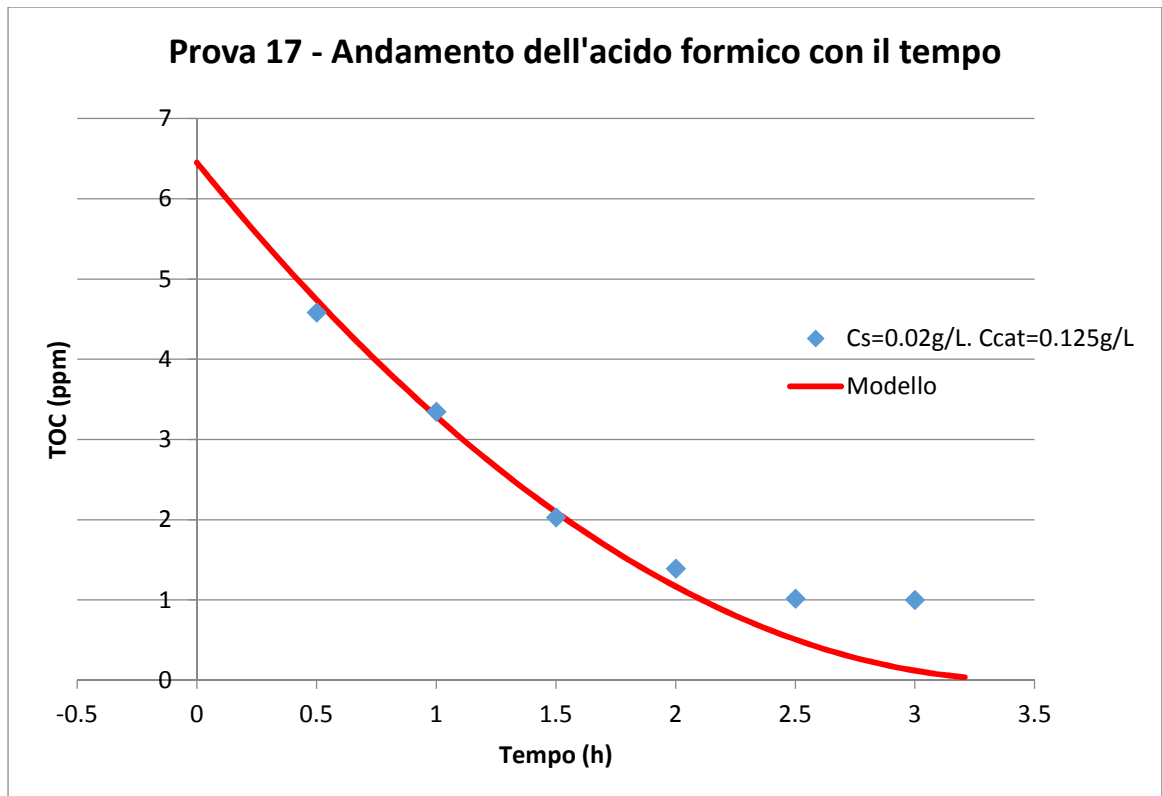


Fig. 4.17: Decomposizione dell'acido formico per fotocatalisi. Punti blu: dati sperimentali. Curva rossa: risultati del modello per reattore anulare.

Capitolo 5 – Interpretazione e discussione dei risultati

Per la sperimentazione sono stati impiegati due reattori fotocatalitici con geometria ed illuminazione differente: il reattore piano, illuminato con lampada LED UVA, e il reattore anulare, illuminato con lampada lineare fluorescente blacklight UVA. La reazione studiata è quella di mineralizzazione dell'acido formico in un sistema fotocatalitico slurry in cui il catalizzatore è disperso come polvere nella soluzione acquosa reagente. In ciascuna prova è stata mantenuta costante la portata volumetrica e il volume di fluido circolante. Le concentrazioni di substrato sono state variate da 0,02 g/L a 0,32 g/L e quelle di fotocatalizzatore da 0,0625 g/L a 0,75 g/L. L'analisi cinetica è stata eseguita mediante un modello matematico che tiene conto delle equazioni di bilancio di energia raggianti (RTE) e di materia per il substrato nel reattore e nel serbatoio. Poiché il numero di Reynolds è abbondantemente minore di 2000 e la zona illuminata si trova ad una certa distanza dal distributore del flusso in ingresso al reattore, il campo di velocità assunto nel reattore è quello per moto laminare completamente sviluppato. In pratica, la soluzione delle equazioni di bilancio di materia è stata ripetuta variando il valore della costante cinetica (od equivalentemente del tempo caratteristico di reazione) con l'obiettivo di minimizzare lo scostamento tra i dati sperimentali ed i risultati forniti dal modello (metodo dei minimi quadrati) per i diversi casi in cui sono stati variati concentrazione del fotocatalizzatore (e quindi spessore ottico), concentrazioni di substrato, livello di illuminazione (solo nel caso dell'illuminazione a LED dimmerabile). I valori ricavati del tempo caratteristico di reazione, $t_r = (k' C_{ox,ref} C_{cat,ref})^{-1}$, per i due reattori sono diversi perché è diverso lo spettro di emissione della sorgente luminosa.

Per l'illuminazione con LED t_r è risultato essere pari a 88132 s=24.48 h, mentre per l'illuminazione con la lampada blacklight $t_r=102509$ s= 28.47 h.

I dati ottenuti nelle diverse prove sperimentali con il confronto con i risultati forniti dal modello sono mostrati di seguito.

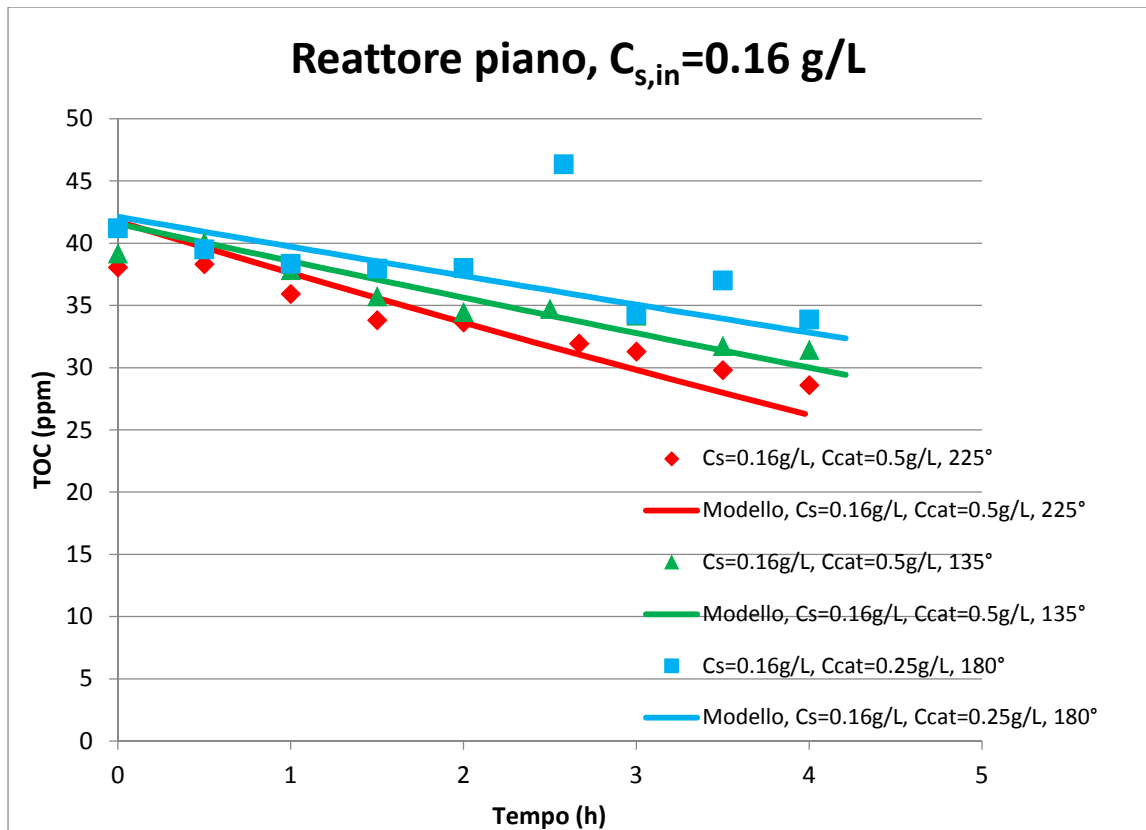


Fig. 5.1: Andamento della concentrazione di acido formico con il tempo a $C_{s,in}$ pari a 0,16 g/L. Altri studi sullo stesso reattore piano in [16].

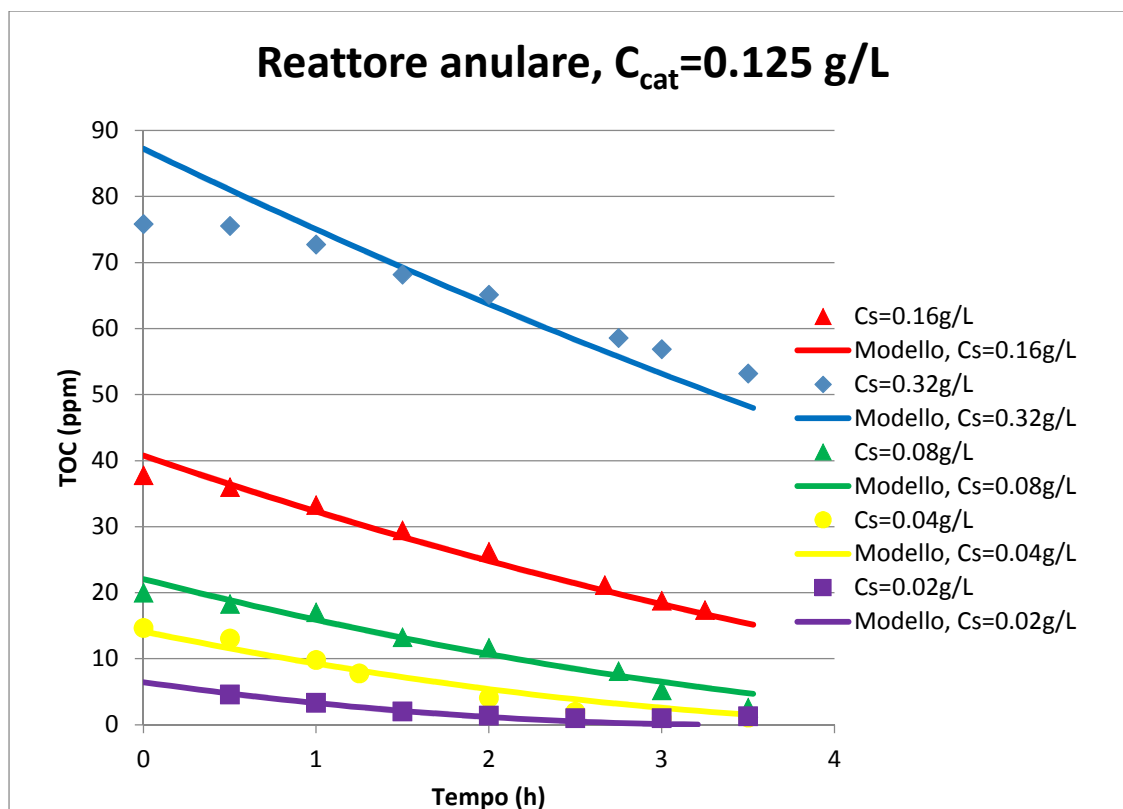


Fig. 5.2: Andamento della concentrazione di acido formico con il tempo a C_{cat} costante pari a 0,125 g/L.

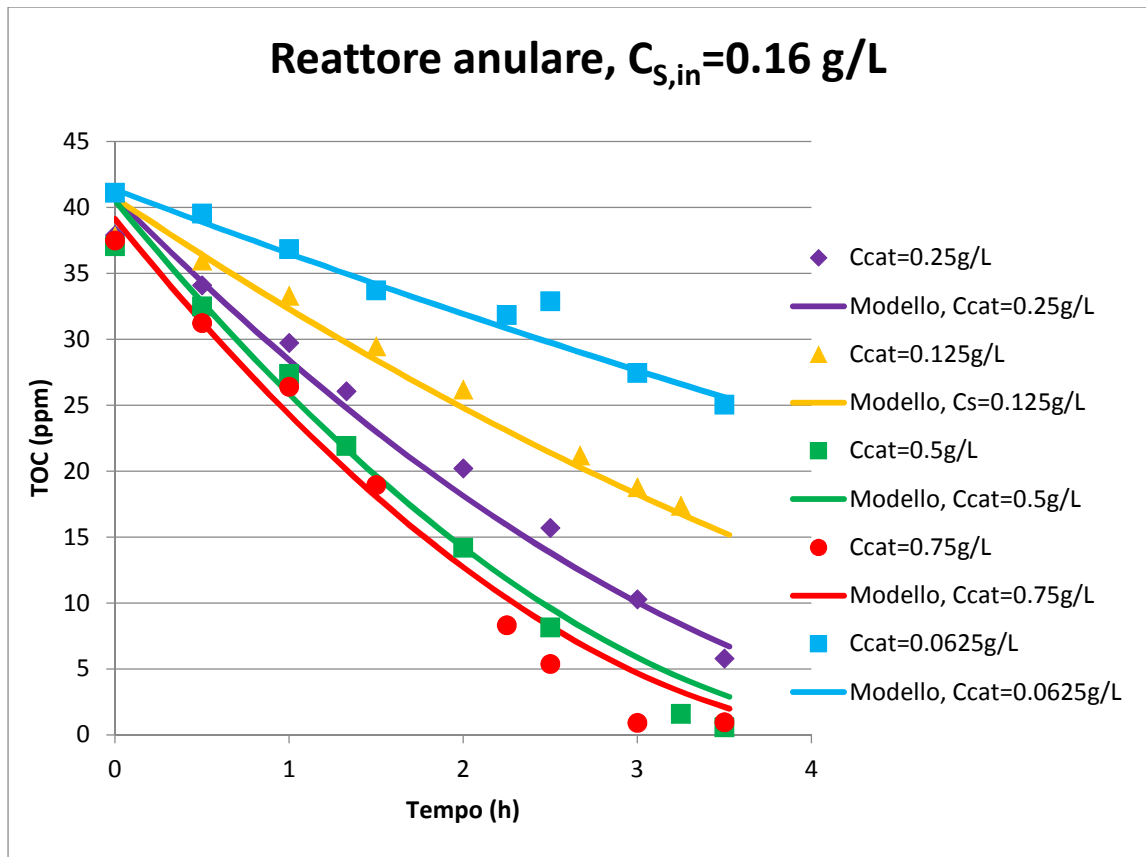


Fig. 5.3: Andamento della concentrazione di acido formico con il tempo con diverse concentrazioni di catalizzatore. $C_{S,in}=0,16\text{g/L}$.

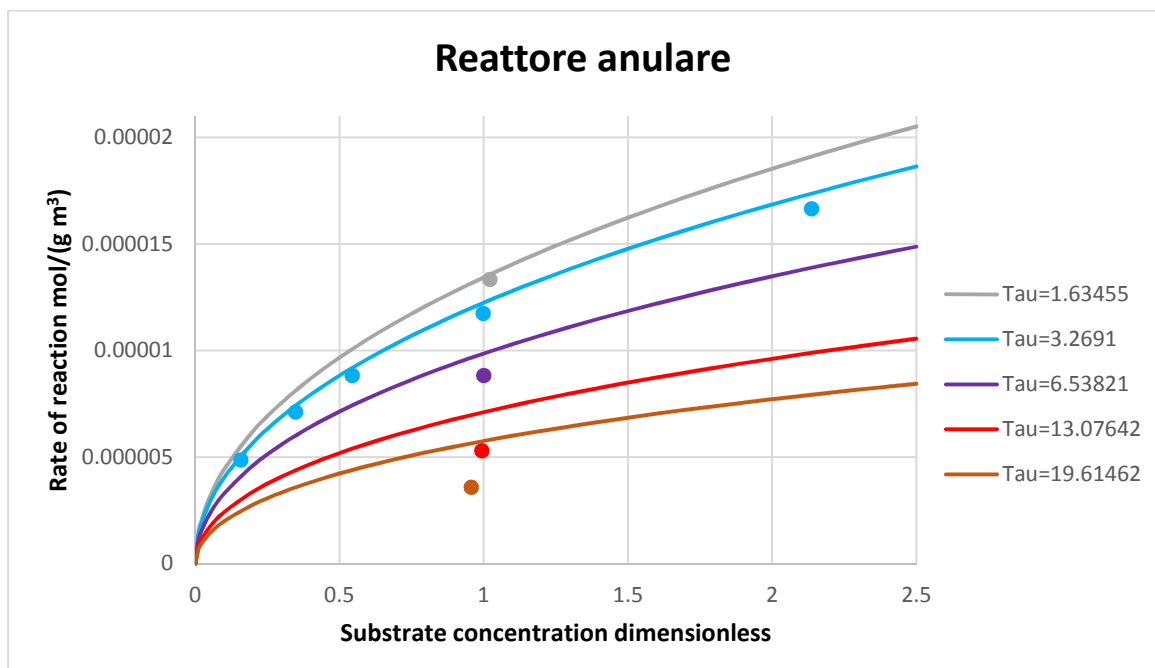


Fig. 5.4: Curve della velocità di reazione specifica \hat{R} in funzione della concentrazione di substrato adimensionale C_s^* . Ogni curva è tracciata per il valore della SPRA (specific rate of photon absorption) che si ha come valore medio nel reattore per lo spessore ottico τ (Tau) indicato

in legenda. I punti rappresentano le velocità di reazione iniziali di ciascuna prova condotta in laboratorio con il reattore anulare.

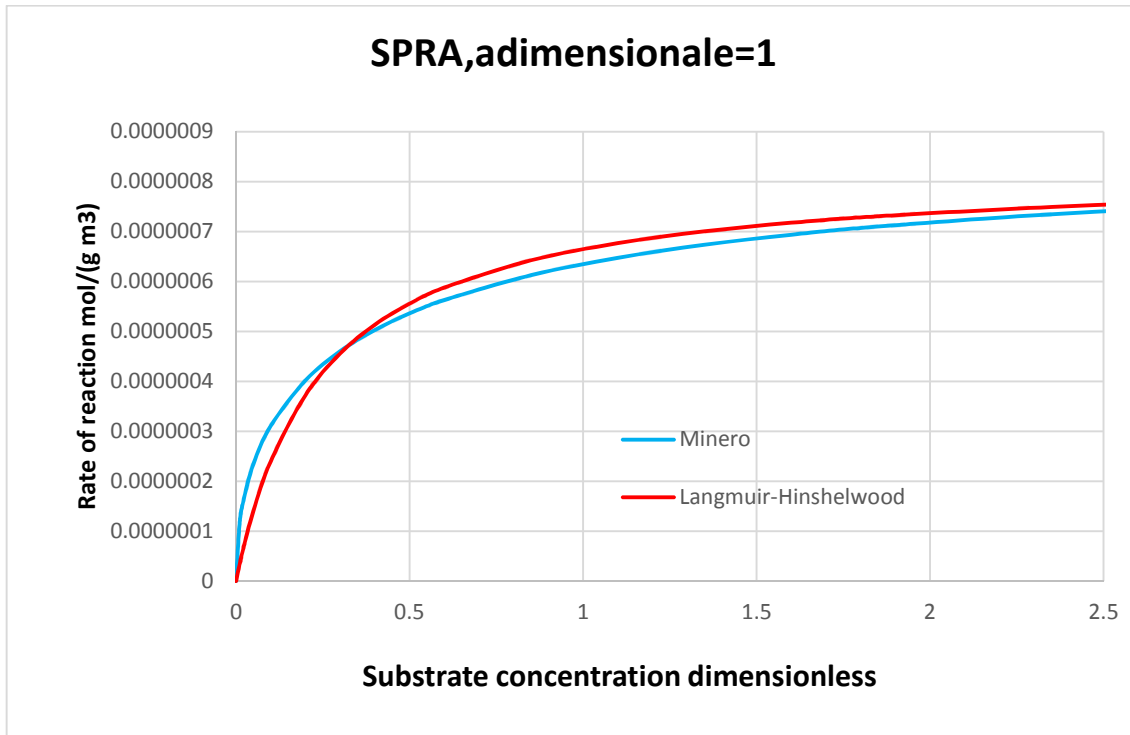


Fig 5.5: Confronto tra la cinetica adottata e la cinetica di Langmuir-Hinshelwood. \hat{R} in funzione della concentrazione di substrato adimensionale C_s^* nel caso di $SPRA = \hat{\varphi}^* = 1$ (dove $\hat{\varphi} = \varphi/C_{cat}$). Scala delle ascisse ristretta a 2.5.

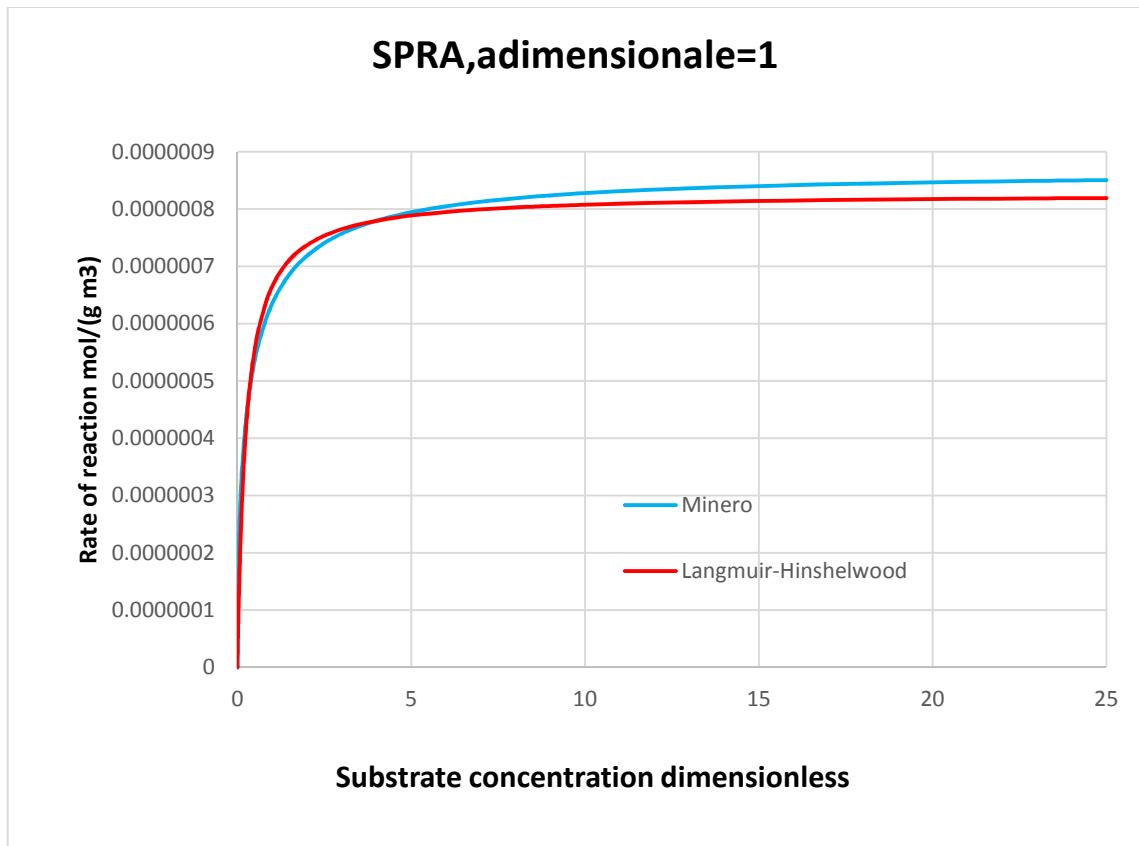


Fig 5.6: Confronto tra la cinetica adottata e la cinetica di Langmuir-Hinshelwood. \hat{R} in funzione della concentrazione di substrato adimensionale C_s^* nel caso di $SPRA = \hat{\varphi}^* = 1$ (dove $\hat{\varphi} = \varphi/C_{cat}$). Scala delle ascisse allargata a 25.

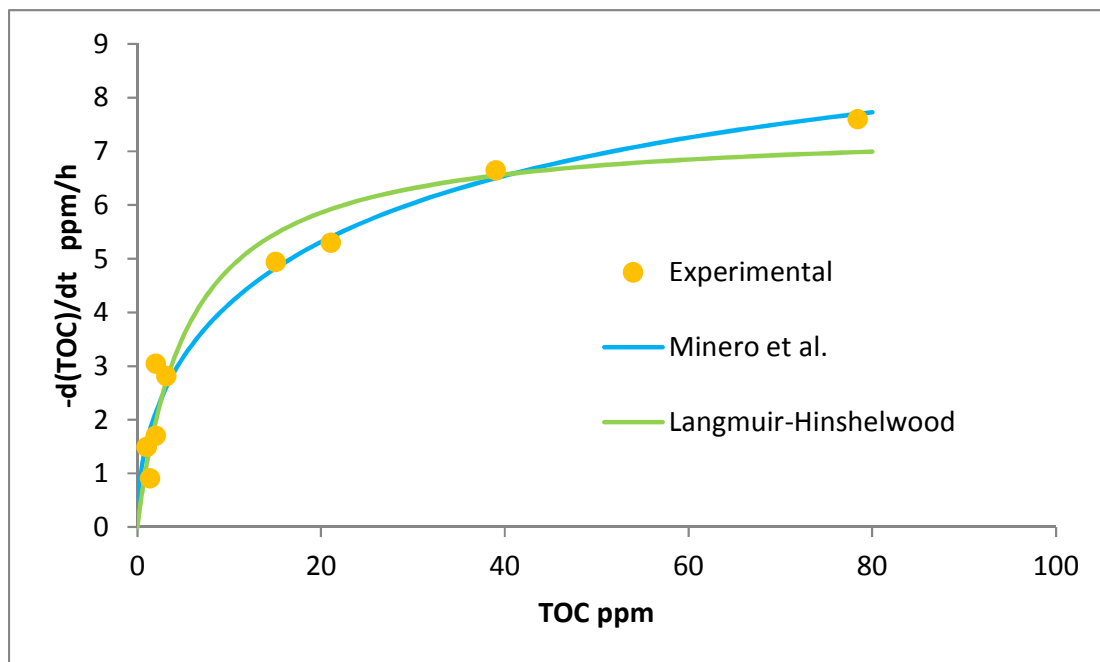


Fig. 5.7: Best fitting non lineare di dati sperimentali con cinetica di Minero et al. o Langmuir-Hinshelwood. Reattore anulare, concentrazione del catalizzatore=0,125 g/L.

Si può notare che il modello matematico impiegato nell'analisi cinetica approssima molto bene i risultati sperimentali (fig. 5.1, fig. 5.2, fig. 5.3) nonostante si abbia un solo parametro aggiustabile (il tempo caratteristico di reazione, t_r , o la corrispondente costante cinetica k' nell'equazione cinetica) sia per il reattore piano illuminato con lampada LED sia per il reattore anulare con lampada blacklight. La capacità della cinetica di cogliere l'effetto (tra l'altro non lineare) sia della variazione di LVRPA sia della variazione della concentrazione del substrato con un solo parametro aggiustabile è abbastanza sorprendente.

Nella fig. 5.1 viene riportato l'andamento della concentrazione di substrato con il tempo in condizioni di diversa concentrazione di catalizzatore (quindi diverso spessore ottico) e differente intensità luminosa, per il reattore piano. Si può constatare che il modello funziona bene anche nel complesso caso dei LED in cui l'illuminazione è molto poco uniforme nel reattore e quindi la distribuzione della LVRPA (e del quantum yield) varia molto all'interno del reattore. Ulteriori studi e considerazioni sullo stesso reattore piano sono state effettuate dal gruppo di ricerca di Camera Roda et al. [16].

Nei grafici di fig. 5.2 e fig. 5.3 viene riprodotto l'andamento della C_s in funzione del tempo per il reattore anulare nel caso in cui viene fatta variare la concentrazione di substrato iniziale (fig. 5.2) e la concentrazione di catalizzatore (fig. 5.3). Anche qui, il modello è capace di riprodurre l'andamento della reazione studiata nelle diverse condizioni operative. Queste prove hanno validato sia il modello sia l'equazione cinetica adottata.

Nella Fig. 5.4 sono tracciate le curve di velocità di reazione media specifica \hat{R} in funzione della concentrazione di substrato adimensionale C_s^* per i diversi spessore ottici (fig. 5.4). Le curve sono ottenute riformulando l'equazione cinetica di Minero et al. nel seguente modo:

$$\hat{R} = \frac{C_{s,ref}}{t_r C_{cat,ref}} C_s^* C_{ox}^* \left[\sqrt{1 + 2 \frac{\hat{\phi} t_r C_{cat,ref}}{C_{s,ref} C_s^* C_{ox}^*}} - 1 \right], \text{ in cui } C_{ox}^* = 1, \hat{\phi} = \phi / C_{cat}. \phi \text{ è stato preso}$$

pari al valore medio di ϕ ricavato dalla risoluzione della RTE per il reattore anulare. Lo spessore ottico τ è proporzionale alla C_{cat} poiché $\tau = \beta^+ C_{cat} (R - R_{int})$, per questo motivo si hanno:

$$\tau_1 = 1,63455 \text{ per } C_{cat} = 0,0635 \text{ g/L};$$

$$\tau_2 = 3,2691 \text{ per } C_{cat} = 0,125 \text{ g/L};$$

$$\tau_3 = 6,53821 \text{ per } C_{cat} = 0,25 \text{ g/L},$$

$$\tau_4 = 13,07642 \text{ per } C_{cat} = 0,5 \text{ g/L};$$

$$\tau_5 = 19,61462 \text{ per } C_{cat} = 0,75 \text{ g/L}.$$

Ciascun punto di fig. 5.4 rappresenta il valore della velocità di reazione iniziale osservata in una prova sperimentale (e quindi una velocità media nel reattore). Per esempio, in corrispondenza di $\tau = 3.2691$ si hanno 5 punti che raffigurano le prove (10, 13, 15, 16, 17) eseguite a C_{cat} costante pari a 0,125g/L e differenti $C_{s,in}$.

Se lo spessore ottico è minore di circa 2.5, il reattore può essere considerato “fotodifferenziale”. Ed in effetti fintanto che lo spessore ottico è basso i punti ricadono praticamente sulle curve che rappresentano la cinetica intrinseca. Quindi in questi casi si potrebbe condurre l’analisi cinetica direttamente con i valori medi della velocità di reazione e della velocità di assorbimento dei fotoni. Quanto più lo spessore ottico è maggiore di 2.5 tanto più i punti si discostano dalle curve rappresentanti la cinetica “intrinseca” e quindi la conoscenza dei valori medi non consente di condurre una corretta analisi cinetica.

In fig. 5.5 e 5.6, sono confrontati la cinetica di Minero et al. con quella di Langmuir-Hinshelwood. Anche se alcune proprietà sono simili (ad es. mostrano entrambe un ordine di reazione apparente che passa progressivamente da 1 per $C_s=0$ a 0 per $C_s \rightarrow \infty$) si può notare che l’andamento in realtà è diverso.

Nella Fig.5.7 si può notare come la regressione di alcuni dati sperimentali usando la cinetica di Minero et al. sia molto migliore di quella ottenibile con la cinetica di Langmuir-Hinshelwood, che normalmente viene adottata in fotocatalisi, nonostante la prima usi una sola costante cinetica, mentre la seconda due.

Capitolo 6 – Conclusioni

È stata condotta l'analisi cinetica della reazione di mineralizzazione dell'acido formico in un sistema fotocatalitico slurry. Con la risoluzione delle diverse equazioni di bilancio, è stato possibile effettuare un'analisi cinetica valutando l'effetto della concentrazione del fotocatalizzatore (e del corrispondente spessore ottico), del tipo di illuminazione e della concentrazione di substrato. Il modello si è mostrato in grado di riprodurre l'effetto di queste diverse grandezze pur con un solo parametro aggiustabile (il tempo caratteristico di reazione, t_r , o equivalentemente la costante cinetica) sia per il reattore piano illuminato con LED sia per il reattore anulare con lampada fluorescente lineare blacklight.

I risultati mostrano che una cinetica di tipo Langmuir-Hinshelwood, la più comunemente utilizzata in reazioni fotocatalitiche, non è invece in grado di riprodurre adeguatamente la cinetica osservata. Quindi il modello cinetico proposto da Minero appare fondato su più solidi meccanismi per le reazioni fotocatalitiche che hanno luogo in questi sistemi.

In parallelo sono state determinate le condizioni per condurre un'accurata analisi cinetica in sistemi fotocatalitici. Utilizzando un modello matematico che tiene conto del trasporto di energia raggiante, del campo di moto e del bilancio di materia è possibile, aggiustando il solo tempo caratteristico di reazione, riprodurre molto soddisfacentemente l'andamento dei risultati sperimentali per la mineralizzazione dell'acido formico. Il requisito principale è che il campo radiativo venga modellato con un'adeguata discretizzazione dello spazio e delle direzioni angolari, in particolare per il reattore utilizzante LED che danno un'illuminazione poco uniforme del reattore. Il modello funziona bene per le due geometrie di reattore testate, per la diversa illuminazione impiegata (anche nel complesso caso della lampada LED oltre alla lampada continua UV), il differente spessore ottico e le diverse concentrazioni di catalizzatore e substrato. In alternativa all'utilizzo del modello, se si misurano sperimentalmente con buona approssimazione i valori medi di velocità di reazione e velocità di assorbimento dei fotoni, è possibile con un reattore "fotodifferenziale" condurre l'analisi cinetica utilizzando direttamente i valori medi nell'equazione cinetica. Il reattore può essere considerato fotodifferenziale se lo spessore ottico è minore di circa 2.5, un valore sufficientemente alto da avere un buon assorbimento della radiazione entrante nel reattore e quindi un reattore funzionante in condizioni ben lontane da quelle di un reattore "quasi-isoattinico", condizioni che finora venivano consigliate per condurre una corretta analisi cinetica.

Bibliografia

- [1] Nauman E.B., *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*, 2nd Edition. New York. John Wiley & Sons. 2008.
- [2] Brandi R.J., Martín C.A., Alfano O.M., Cassano A.E., 2002. A Laboratory Reactor for Photocatalytic Studies in Slurry Operation. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 5, 175-185.
- [3] Camera Roda G., 2015. Dispense del corso: 66091 – *Photocatalytic Processes and Environmental Applications M*. Università di Bologna. Italia
- [4] Grcic I., Li Puma G., 2013. Photocatalytic Degradation of Water Contaminants in Multiple Photoreactors and Evaluation of Reaction Kinetic Constants Independent of Photon Absorption, Irradiance, Reactor Geometry, and Hydrodynamics. *Environmental Science & Technology*. 47. 13702-13711.
- [5] Nakata K., Fujishima A., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13, 169–189.
- [6] Acido Formico 98%. Scheda di dati di sicurezza. Sigma-Aldrich.
- [7] Titanium (IV) oxide. Aeroxide P25. Scheda di dati di sicurezza. Sigma-Aldrich.
- [8] Camera Roda G., Santarelli F., Panico M., 2009. Study and optimization of an annular photocatalytic slurry reactor. *Photochemical & Photobiological Science*. 8, 712-718.
- [9] Camorani M., 2013. Effetto del flusso fotonico sulla velocità di una reazione fotocatalitica. *Tesi di laurea*. Università di Bologna. Italia.
- [10] Manuale della pompa peristaltica Ismatec, modello Ecoline VC308/1.
- [11] Alfano O.M., Irazoqui H.A., Cassano A.E., 2009. The local and observed photochemical reaction rates revisited. *Photochemical & Photobiological Science*, 8, 1047-1058.
- [12] Motegh M., Cen J., Appel P.W., Van Ommen J. R., Kreutzer M.T., 2012. Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments. *Chemical Engineering Journal*. 207-208, 607-615.

- [13] Brucato A., Grisafi F., Rizzuti L., Sclafani A., Vella G., 2007. Quasi-isoactinic reactor for photocatalytic kinetics studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 7684-7690.
- [14] Camera Roda G., Santarelli F., Martin C.A., 2005. Design of photocatalytic reactors made easy by considering the photons as immaterial reactants. *Solar Energy*, 79, 343–352.
- [15] Levenspiel O., *Chemical reaction engineering, 3rd Edition*. John Wiley & Sons. 1999.
- [16] Camera Roda G., Augugliaro V., Cardillo A.G., Loddo V., Palmisano L., Parrino F., Santarelli F. 2015. A reaction engineering approach to kinetic analysis of photocatalytic reactions in slurry systems. *Catalysis Today*. Inpress.
- [17] Parrino F., Camera Roda G., Loddo V., Palmisano G., Augugliaro V., 2014. Combination of ozonation and photocatalysis for purification of aqueous effluents containing formic acid as probe pollutant and bromide ion. *Water Research*. 50, 189-199.
- [18] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, 515-582.
- [19] McMurray T.A., Byrne J.A., Dunlop P.S.M, Winkelman J.G.M., Eggins B.R., E.T. McAdams E.T., 2004. Intrinsic kinetics of photocatalytic oxidation of formic acid and oxalic acid on immobilised TiO₂ films. *Applied catalysis A: General.*, 262, 105-110.
- [20] Minero C., 1999. Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface. *Catalysis Today*. 54, 205-216.
- [21] Minero C., Vione D., 2006. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 257-268.
- [22] Minero C., Maurino V., Vione D., 2013. Photocatalytic Mechanisms and Reaction Pathways Drawn from Kinetic and Probe Molecules. In P. Pichat, *Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications*. p. 53-72. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [23] Dunn L.A., Stokes R. H., 1965. The diffusion of monocarboxylic acids in aqueous solution at 25°. *Australian Journal of Chemistry*. 18, 285-296.

- [24] Bird R.B., Stewart W. E., Lightfoot E.W., *Transport Phenomena, 2nd Edition*. John Wiley & Sons.
- [25] Kim & Back. Analysis of radiative transfer in cylindrical enclosures using the finite volume method. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 11, 246-252, 1997.
- [26] Brandi R.J., Martin C.A., Alfano O.M., Cassano A.E., 2002. A Laboratory Reactor for Photocatalytic Studies in Slurry Operation. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 5, 175.
- [27] Patankar S.V., 1980. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemispheres Publishing.
- [28] Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E., Alfano O.M., 2005. Experimental Method to Evaluate the Optical Properties of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44, 6643-6649.
- [29] Chai J.C., Lee H.S., Patankar S.V., 1994. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 8, 419-425.