



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale in Sistemi Propulsivi

**Analisi del Processo di Decomposizione del Perossido di Idrogeno
Attraverso un Catalytic Pellet Reactors**

Relatore

Prof. Lorenzo Casalino

Candidato

Andrea Cucuzzella

Matricola: 273778

Anno Accademico 2021 - 2022

Indice

1	Endoreattori e Proprietà del Propellente	4
1.1	Endoreattori a Propellenti Liquidi: Richiami	5
1.2	Endoreattore a Propellenti Solidi: Richiami	6
1.3	Endoreattore a Propellenti Ibridi: Richiami	8
1.4	Monopropellant Thruster	9
1.4.1	Monopropellant Thruster Hydrazine based	11
1.4.2	HTP Monopropellant Thruster	11
1.5	Proprietà di una Miscela	13
1.5.1	Equazione di Stato dei Gas Perfetti	13
1.5.2	Proprietà Termodinamiche di una specie chimica	16
1.5.3	Legge di Dalton	18
1.5.4	Altri Modi di Definire una Miscela	20
1.5.5	Proprietà Termodinamiche di una Miscela	21
1.6	Tensione di Vapore Saturo	21
1.6.1	Dipendenza dalla temperatura	22
1.6.2	Legge di Raoult	23
2	Basi del Processo di Catalisi	25
2.1	Fondamenti di Cinetica Chimica	25
2.1.1	Ordine di una Reazione	26
2.1.2	La costante cinetica	27
2.2	Equilibrio Chimico di una Reazione	29
2.2.1	Punto di Equilibrio di una Reazione	30
2.3	Entalpia Standard di Formazione	32
2.4	Il Catalizzatore	34
2.5	Tipologie di catalizzatori	34
2.6	Catalizzatori Eterogenei e Modelli di Adsorbimento	35
2.6.1	Modelli di Adsorbimento	35
2.6.2	Isoterma Di Adsorbimento Lineare	37
2.6.3	Isoterma di Freundlich:	37
2.6.4	Isoterma di Langmuir:	38
2.7	Adsorbimento su Catalizzatori Porosi	39
2.8	Velocità di Reazione con Catalizzatore, il Modello di Langmuir-Hinshelwood	41
2.8.1	Esempio Dimostrativo: Calcolo Rateo di Reazione	42
3	Meccanica dei Fluidi	44
3.1	Legge di Conservazione della Massa	44
3.1.1	Esempio: Condotto a Sezione Variabile	46
3.2	Legge di Conservazione della Quantità di Moto	47
3.2.1	Esempio: Legge di Stevino Generalizzata	50
3.3	Legge di Conservazione dell'Energia	51
3.3.1	Considerazioni sull'Equazione dell'Energia	52
3.3.2	Legge di Conservazione dell'Entropia	53
3.3.3	Legge di Conservazione dell'Entalpia Totale	54
3.4	Proprietà di Trasporto: la Viscosità Dinamica	55
3.4.1	Calcolo del Coefficiente di Viscosità Dinamica	56

4	Analisi di un H₂O₂ Catalytic Pellet Reactor	58
4.1	Introduzione al Modello Unidimensionale	58
4.2	Proprietà delle Specie Chimiche	60
4.2.1	Proprietà Chimico-Fisiche del Perossido di Idrogeno	60
4.2.2	Proprietà Chimico-Fisiche dell'Acqua	63
4.2.3	Proprietà Chimico-Fisiche dell'Ossigeno Molecolare	64
4.3	Reaction Model	65
4.4	Leggi di Conservazione	66
4.5	Proprietà della Miscela	70
4.6	Sviluppo del Modello Numerico	73
4.6.1	Metodi Numerici per la Risoluzione del Sistema ODE	73
4.6.2	Metodo di Bisezione per la Determinazione della Temperatura	75
4.7	Analisi dei risultati	77
4.7.1	Proprietà della Miscela lungo il Letto Catalitico	83
4.7.2	Confronto con i Dati Sperimentali	85
5	Sensitivity Analysis e Processo di Ottimizzazione	86
5.1	Sensitivity Analysis	86
5.2	Ottimizzazione dei Parametri Operativi del Letto Catalitico	96
5.2.1	Riduzione del Diametro dei Pellet	97
5.2.2	Aumento della Lunghezza del Letto Catalitico	98
5.2.3	Riduzione del Bed Load	99
6	Pregi e Difetti del Modello	102
6.1	Conclusioni	102
6.2	Sviluppi Futuri	103

Ringraziamenti

In primo luogo vorrei ringraziare il mio relatore, il Prof. Lorenzo Casalino, il quale mi ha sempre dimostrato disponibilità per ogni dubbio ed ha saputo indirizzarmi nel migliore dei modi alla conclusione del mio lavoro di tesi.

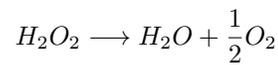
Vorrei ringraziare, inoltre, tutta la mia famiglia, i miei nonni, i miei zii ed in particolar modo i miei genitori e mio fratello che mi hanno sempre sostenuto durante tutto il mio percorso di studi ed oltre.

Infine, vorrei ringraziare la mia fidanzata Valentina che durante questi anni universitari mi ha supportato e sopportato sempre con grande pazienza e amore, aiutandomi nei momenti di difficoltà. Questa tesi è dedicata a tutti voi.

1 Endoreattori e Proprietà del Propellente

Questa tesi nasce con lo scopo di descrivere tramite un modello matematico unidimensionale il processo di decomposizione del perossido di idrogeno attraverso un *pellet-type catalytic bed* in modo da ottenere informazioni sulle prestazioni del letto catalitico. In particolare, lo studio si suddividerà in tre fasi:

1. Descrizione delle principali configurazioni di endoreattori in modo da fornire informazioni sul campo di applicazione del modello sviluppato. Successivamente si andranno a descrivere le proprietà di una miscela enfatizzando sul concetto di tensione di vapore saturo e verranno forniti basi di cinetica chimica necessarie per riuscire a costruire il modello della reazione. Infine, si otterranno le leggi di conservazione dei fluidi e si descriveranno alcune proprietà di trasporto importanti per la valutazione delle perdite di pressione attraverso il letto catalitico.
2. Costruzione del modello matematico e validazione dei risultati ottenuti. Durante questa fase si andrà ad elaborare il modello della reazione chimica di decomposizione del perossido di idrogeno:



Attraverso un catalizzatore poroso a base di platino (P_t) ed alluminia (Al_2O_3). Si andranno quindi a studiare i processi di adsorbimento e desorbimento del propellente, una soluzione di perossido di idrogeno, e successivamente, si scriveranno le equazioni di governo per un flusso stazionario e reattivo all'interno di un volume di controllo rappresentato dalla lunghezza assiale del letto catalitico in modo da ottenere un sistema di due equazioni differenziali lineari in funzione della pressione della miscela e del numero di moli di perossido di idrogeno dissociate per unità di tempo. Va sottolineato che per descrivere l'influenza delle forze viscosse in termini di caduta di pressione si farà riferimento alla legge di Darcy per mezzi porosi [1] la quale mette in relazione le perdite di pressione di un fluido all'interno di un mezzo poroso con i principali parametri fluidodinamici.

Infine, elaborato il modello si provvederà a risolvere le equazioni col software MATLAB&SIMULINK e confrontare i risultati ottenuti con dei dati sperimentali ottenuti da Torre da prove sperimentali su un prototipo di HTP monopropellant thruster da 5 N nel Green Propellant Rocket Test Facility (GPRTF) di Alta S.p.A., Pisa, Italia [2].

3. Sensitivity analysis e processo di ottimizzazione dei principali parametri operativi del letto catalitico al fine di massimizzare le prestazioni. Lo scopo di questa fase è quello di riuscire a comprendere in che relazione si trovano i principali parametri operativi del letto catalitico in funzione della distanza assiale dalla sezione di ingresso e come la loro variazione modifica le prestazioni del catalizzatore.

Si procede, dunque, con l'analisi delle principali tipologie di endoreattori e del loro campo di applicazione. Nel settore della propulsione spaziale uno dei punti critici è la scelta del propellente più appropriato per affrontare una missione. Esso, infatti, incide particolarmente sia sulla configurazione dell'endoreattore che sul peso complessivo del velivolo. In particolare, esistono tre principali tipologie di endoreattori le quali possono adoperare diversi propellenti:

- Endoreattori a propellenti liquidi
- Endoreattori a propellenti solidi
- Endoreattori a propellenti ibridi

Ciascuna di queste soluzioni presenta dei vantaggi e degli svantaggi che li rendono adatti per determinate fasi di una missione. Per comprendere a pieno lo scopo finale della seguente tesi risulta necessario analizzare gli schemi motore nei tre diversi casi.

Successivamente, Si andrà a descrivere il funzionamento nel caso in cui l'endoreattore venga alimentato da perossido di idrogeno (H_2O_2) e nello specifico si andrà a descrivere, per mezzo di equazioni fluidodinamiche e chimiche, il processo di dissociazione del perossido di idrogeno ottenuto attraverso un opportuno

catalizzatore poroso col fine di poterne determinare le caratteristiche prestazionali quali, ad esempio, la caduta di pressione attraverso il catalizzatore. Di conseguenza, l'obiettivo finale della tesi risulta essere quello di fornire un modello matematico del catalizzatore che sia in grado di prevedere il comportamento del catalizzatore stesso e sia capace di fornire informazioni utili in fase di progetto preliminare dell'endoreattore. Infine, si confronteranno i risultati ottenuti con dei risultati sperimentali ottenuti da Torre [2] che ha effettuato dei firing tests su un prototipo di 5 N HTP monopropellant thruster alimentato con perossido di idrogeno ed in questa fase si andrà a verificare l'affidabilità del modello ottenuto.

1.1 Endoreattori a Propellenti Liquidi: Richiami



Figura 1: Schema Endoreattore a Propellenti Liquidi

Nella figura in alto viene mostrato uno schema semplificato di un endoreattore a propellenti liquidi. Questa tipologia di soluzione è caratterizzata da un vasto campo di spinte, infatti possono essere usati sia come lanciatori (grandi livelli di spinta) oppure per la propulsione ausiliaria e quindi per il controllo dell'assetto o manovre orbitali (bassi livelli di spinta).

Dalla figura si possono notare due serbatoi contenenti l'ossidante ed il combustibile allo stato liquido. Quest'ultimi prima di raggiungere la camera di combustione devono essere portati alla corretta pressione per mezzo di due pompe poste all'uscita dei serbatoi e successivamente vaporizzati e miscelati tra loro attraverso opportuni iniettori posti in corrispondenza della camera di combustione. Essi svolgono anche il compito di regolare la spinta attraverso la regolazione dei due flussi.

Questa configurazione può essere alimentata da diversi propellenti. Al giorno d'oggi, vi sono svariate soluzioni come ad esempio l'uso di ossigeno ed idrogeno molecolari, rispettivamente come ossidante e combustibile. Un'altra scelta consiste nell'uso del perossido di idrogeno H_2O_2 il quale può essere sfruttato sia come monopropellente che in combinazione con un combustibile, in genere RP-1 o idrazina (si tratta di due combustibili, il primo è a base di cherosene ed è caratterizzato da buone prestazioni, prezzo accettabile e facilmente immagazzinabile, mentre il secondo è derivato dall'ammoniaca ed è caratterizzato da problemi di instabilità).

1.2 Endoreattore a Propellenti Solidi: Richiami

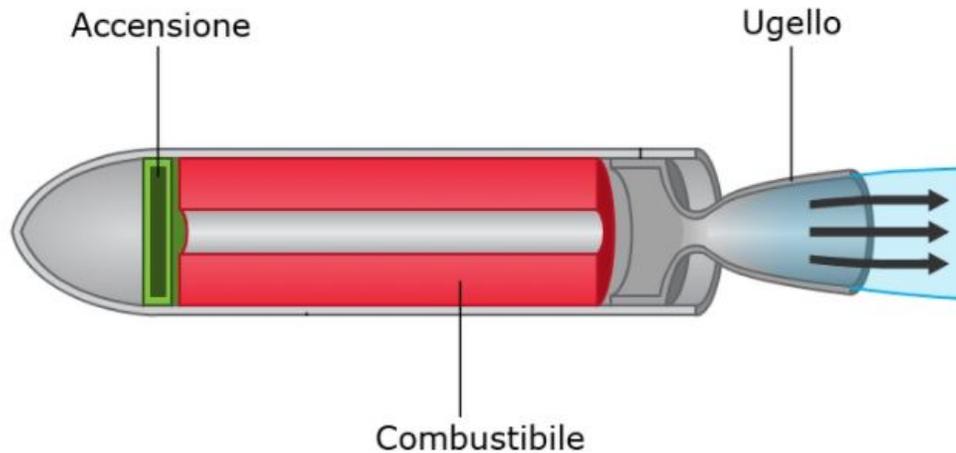


Figura 2: Schema Endoreattore a Propellenti Solidi

In figura 2 è rappresentato un endoreattore a propellenti solidi, in tal caso il propellente viene conservato allo stato solido direttamente all'interno della camera di combustione e prende il nome di grano. Questo tipo di soluzione viene, in genere, implementata nei primi stadi di un lanciatore a causa delle difficoltà nel controllo e nello spegnimento della combustione.

Si può notare che non vi è la presenza di serbatoi e ciò si traduce in vantaggi in termini di peso ed ingombri. Per avviare il processo di combustione sono presenti degli accenditori o starter che innescano il grano, ovvero permettono ad una porzione di solido di passare allo stato gassoso, in tal modo combustibile ed ossidante, presenti entrambi all'interno del grano, possono miscelarsi e bruciare. Esistono due diverse tipologie di accenditori:

- **Accenditore Pirotecnico:** Si basa sul fornire l'energia necessaria all'accensione del grano attraverso una serie di cariche esplosive attivate a catena. Alla fine l'ultima carica esplosiva sarà sufficientemente grande da far partire il grano.
- **Accenditore Pirogeno:** Viene utilizzato per grani di grandi dimensioni e consiste nell'accendere inizialmente un grano di piccole dimensioni attraverso una carica esplosiva proprio come nel caso precedente e successivamente i gas combusti generati permetteranno l'accensione del grano principale per convenzione.

Per quanto concerne le caratteristiche prestazionali, un parametro molto importante è rappresentato dal regression rate che rappresenta la velocità con cui la superficie del grano sta bruciando:

$$r = \frac{dy}{dt} = aP_c^n \quad (1)$$

Dove col termine P_c si intende la pressione in camera di combustione mentre i coefficienti a ed n sono dei parametri calcolabili attraverso l'esperimento denominato bomba di Crawford.

Si tratta di un esperimento che consiste nel porre un provino all'interno di un contenitore pressurizzato e dotato di un meccanismo per il controllo della pressione in modo da mantenerla il più costante possibile. Sono presenti anche due condotti uno per la fuoriuscita dei gas combusti ed un altro per far entrare del gas inerte, in genere N_2 . L'esperimento consiste nel far bruciare il provino mentre ne si osserva la velocità con cui quest'ultimo si accorcia nella direzione longitudinale con una finestra ottica e così facendo si può determinare il regression rate del grano, infatti, conoscendo di quanto il provino si è accorciato ed il tempo

che vi ha impiegato si può calcolare la velocità di combustione e di conseguenza valutare i parametri precedentemente introdotti.

Un altro parametro molto importante è rappresentato dalla geometria del grano, la quale influenza principalmente il regression rate e quindi la spinta prodotta dall'endoreattore; in particolare, in base alla geometria il grano può essere definito:

- **Neutro:** caratterizzato da una spinta che rimane costante nel tempo.
- **Progressivo:** caratterizzato da una spinta che è crescente nel tempo.
- **Regressivo:** caratterizzato da una spinta che diminuisce nel tempo.

Inoltre, sfruttando geometrie più complesse, dette anche tridimensionali, è possibile generare grani caratterizzati da spinte che variano il proprio andamento nel tempo e che quindi possono essere, ad esempio, neutri per una prima parte della missione e successivamente regressivi per il resto della missione.

Confrontando, invece, le prestazioni degli endoreattori a propellenti liquidi con quelli solidi si evince come quest'ultimi pur presentando un impulso specifico elevato non riescono a raggiungere i valori degli endoreattori liquidi, inoltre, hanno il grosso svantaggio di non permettere il controllo della spinta dell'endoreattore poiché una volta iniziata la combustione non vi è alcuna possibilità né di controllare la fiamma né di spegnerla. Per questo motivo, risulta importante prevedere in fase di progetto dei dispositivi per estinguere la fiamma una volta che l'endoreattore è arrivato alla quota prestabilita dalla missione. Vi sono, in genere, tre soluzioni che vengono adoperate:

- **Liquido estinguente**
- **Rapida depressurizzazione:** Consiste nel generare una rapida variazione di pressione all'interno della camera ad esempio attraverso dei fori generati da delle microcariche esplosive.
- **Abbassamento della pressione** Consiste nello spostare la fiamma lontano dalla superficie del grano in modo da impedire agli strati interni di quest'ultimo di accendersi.

Un'altra problematica di forte interesse per la propulsione solida è la DDT, ossia la *deflagration to detonation transition*. Per poter spiegare bene di cosa si tratta bisogna sottolineare come la combustione negli endoreattori solidi avviene sulla superficie del propellente, di conseguenza se è presente un difetto nel grano come potrebbe essere la presenza di una cricca, durante la combustione esso raggiunge la superficie. A questo punto la fiamma si inserisce nella cricca aumentando localmente la superficie di combustione e causando di conseguenza un aumento di portata improvviso. Se i gas non riescono ad uscire rapidamente dalla cricca si genera un aumento di pressione in camera e ciò porta di conseguenza ad un aumento del regression rate che a sua volta comporta un aumento della superficie di combustione. Si genera, dunque, una catena di eventi che genera una transizione da deflagrazione a detonazione e conseguentemente l'energia viene rilasciata in modo molto più rapido diventando incontrollabile.

Un altro parametro che influenza particolarmente le prestazioni di un endoreattore solido è la Port Area, ovvero la sezione attraverso la quale i gas prodotti dalla combustione del grano passano per raggiungere l'ugello.

Infine, vi sono altre proprietà che caratterizzano un endoreattore a propellenti solidi. La prima è che il grano presenta il vantaggio di aumentare la resistenza strutturale del reattore, inoltre, essendo un buon isolante, esso permette di proteggere il case¹ dell'endoreattore dalle elevate temperature in camera di combustione senza necessariamente dover pensare ad un sistema di refrigerazione attivo, mentre per le zone dove il grano non è presente si può pensare di intervenire inserendo un materiale isolante.

¹ Col termine case si intende l'involucro esterno dell'endoreattore.

1.3 Endoreattore a Propellenti Ibridi: Richiami

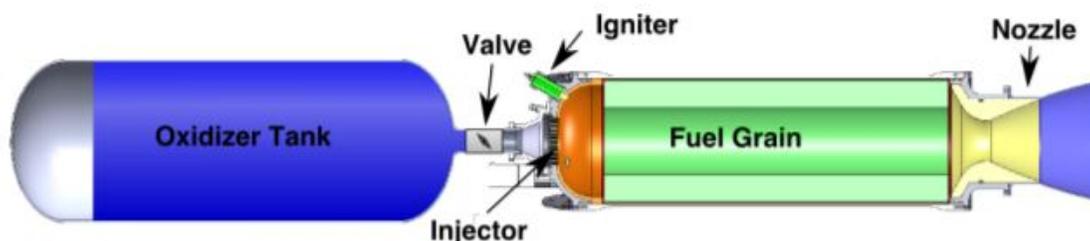


Figura 3: Schema Endoreattore a Propellenti Ibridi

In figura 3 è raffigurato uno schema di un endoreattore a propellenti ibridi, ovvero un reattore dove un propellente, l'ossidante, viene conservato in forma liquida mentre il combustibile viene immagazzinato allo stato solido. Bisogna sottolineare come si scelga, in genere, questa soluzione e non il contrario (combustibile liquido e ossidante solido) poichè in natura è molto raro trovare degli ossidanti allo stato solido ed in generale risulta più difficoltoso immagazzinarli e conservarli.

La propulsione ibrida risulta interessante per le missioni spaziali commerciali, principalmente grazie ai costi relativamente bassi, la sicurezza che garantisce a livello di combustione rispetto agli endoreattori solidi, infatti non è soggetto alla problematica del DDT in quanto la combustione avviene nello strato limite e non sulla superficie del solido, e alla capacità di poter effettuare la regolazione della spinta controllando la portata di ossidante.

Per quanto concerne la combustione diventa necessario chiarire le modalità con cui essa avviene.

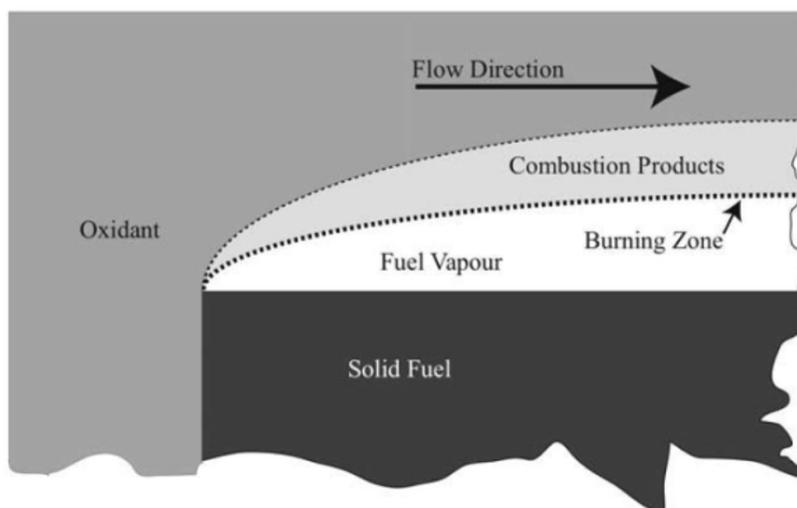


Figura 4: Schema Combustione degli Endoreattori Ibridi

L'ossidante viene vaporizzato e iniettato direttamente in camera di combustione. A questo punto entra in contatto con il combustibile solido e si genera uno strato limite nel quale si verifica la combustione. Come visibile nella figura 4, si genera una fiamma in mezzo allo strato limite, determinata dalla sola stechiometria della combustione. In particolare, l'ossidante lambendo il combustibile ne libera delle particelle che attraversano lo strato limite e reagiscono con l'ossidante quando la composizione locale raggiunge il rapporto stechiometrico. Ciò che ne deriva è la formazione di una burning zone all'interno dello strato limite che si autoalimenta, infatti parte del calore ottenuto nella burning zone viene assorbito dalla parete favorendo la

vaporizzazione del combustibile. Risulta chiaro quindi ciò che è stato precedentemente anticipato, ovvero che, poichè la fiamma si sviluppa ad una certa distanza della superficie del combustibile solido, gli endoreattori a propellenti ibridi non sono soggetti alla problematica del DDT.

Per quanto concerne le tipologie di propellenti che alimentano questo tipo di endoreattore vi sono diverse possibilità. Come ossidante si possono usare, ad esempio, ossigeno molecolare, conservato in forma liquida, oppure ancora il perossido di idrogeno dalla cui dissociazione per mezzo di un catalizzatore si può ottenere l'ossigeno usato come ossidante ed altri propellenti a base di azoto, mentre, come combustibile si adoperano, in genere, HTPB (polibutadiene con radicali ossidrilici terminali) oppure propellenti a base di polietilene.

Anche in questo caso il parametro principale che influenza la spinta è il regression rate. A differenza degli endoreattori a propellenti solidi, esso viene definito come segue:

$$r = aG_{ox}^m \quad (2)$$

Dove il termine G_{ox} viene definito nel seguente modo:

$$G_{ox} = \frac{\dot{m}_{ox}}{A_p} = \rho_{ox}v_{ox} \quad (3)$$

Nello specifico col termine A_p si intende la port area, ovvero la sezione di passaggio dell'ossidante e dei gas combusti, mentre il pedice sta ad indicare che si tratta dell'ossidante. Di conseguenza si può notare come in questo caso il regression rate dipenda principalmente dalla portata di ossidante immessa in camera di combustione ed, in genere, tale parametro ha un valore piuttosto basso negli endoreattori ibridi (risulta più elevato, invece, negli endoreattori a propellenti solidi), all'incirca dell'ordine di 1 mm/s. Questo è dovuto sostanzialmente al fatto che il trasferimento di calore è regolato dalla convezione forzata e quindi si tratta di un trasferimento di calore molto lento se paragonato all'irraggiamento che caratterizza la combustione negli endoreattori solidi.

1.4 Monopropellant Thruster

Nel seguente paragrafo verranno forniti degli elementi utili per comprendere a pieno il concetto di thruster e successivamente si effettueranno delle considerazioni per riuscire a mettere in risalto le motivazioni che hanno portato ad un sempre più crescente interesse per l'uso del perossido di idrogeno come monopropellente.

Per quanto concerne le caratteristiche di un monopropellant thruster esso non si discosta molto da quello di un LRE sia a livello di operabilità, è infatti possibile spegnere e riaccendere il motore all'occorrenza, sia a livello di schema motore, se non per la presenza di un letto catalitico, ovvero una regione di spazio dove è presente il catalizzatore che ha il compito di favorire la decomposizione del propellente, come visibile in figura 5.

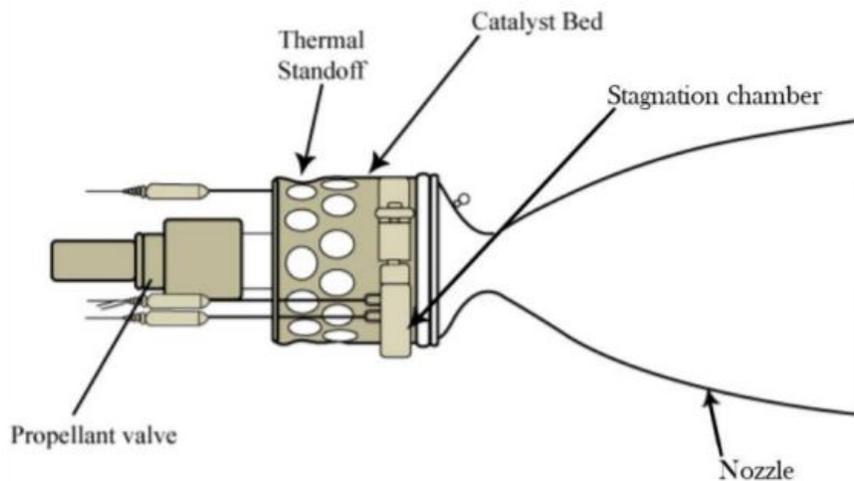


Figura 5: Schema HTP Monopropellant Thruster

Il propellente viene immagazzinato in un serbatoio e prima di raggiungere la camera di combustione passa attraverso un catalizzatore che ha il compito di favorire la decomposizione del propellente. Ciò che ne scaturisce è una reazione esotermica che innalza la temperatura del fluido.

Come precedentemente accennato, i monopropellant thruster vengono utilizzati principalmente in tre fasi della missione:

- Come ultimo stadio di un lanciatore
- Per manovre di assetto
- Per manovre orbitali

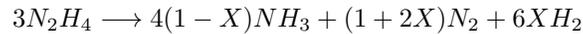
Di conseguenza, risulta necessario un controllo della spinta adeguato, per cui, riuscire a prevedere il comportamento dei vari componenti, attraverso modelli matematici affidabili in fase di avamprogetto e di volo, è essenziale per la riuscita della missione in sicurezza.

In particolare, vale la pena sottolineare che i modelli matematici volti a prevedere il comportamento di un componente si stanno rivelando sempre più importanti nella fase di volo di una missione, in quanto riescono a fornire delle indicazioni sul corretto funzionamento dell'endoreattore. Ad esempio, si immagini un HTP monopropellant thruster sul quale siano stati montati due sensori per il calcolo della temperatura del fluido all'uscita del catalizzatore. Ora, ci si può interrogare su cosa stia realmente accadendo all'interno del reattore se i due sensori forniscano dei valori di temperatura diversi tra loro. Dal confronto con il valore di temperatura atteso, calcolato attraverso il modello matematico, risulta più semplice riuscire a capire se un sensore è andato in failure e di conseguenza anche sicurezza della missione ne beneficia.

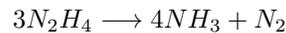
Per quanto concerne il propellente usato, poichè non è semplice trovare dei monopropellenti soddisfacenti, non vi sono molte alternative. La prima scelta al giorno d'oggi ricade sull'idrazina (N_2H_4), tuttavia, si sta facendo sempre più interessante l'uso del perossido di idrogeno grazie al suo minore impatto ambientale. Entrambe le soluzioni, tuttavia, non possono prescindere dall'uso di un catalizzatore per favorirne la reazione di dissociazione.

1.4.1 Monopropellant Thruster Hydrazine based

L'uso dell'idrazina come monopropellente è possibile grazie alla capacità di quest'ultimo di decomporre. La reazione chimica che avviene è la seguente:



Come si può notare, la decomposizione dipende da un parametro X che permette di gestire la reazione in modo che non avvenga totalmente. Si cerca di non far avvenire la reazione completamente in quanto l'idrazina si decompone in due passi, inizialmente si formano azoto (N) ed ammoniaca (NH₃):



Tale reazione è esotermica, quindi desiderata in quanto va ad aumentare l'energia complessiva del fluido incrementandone la temperatura. Successivamente, inizia a decomporre anche l'ammoniaca che porta alla produzione di idrogeno (H) ed azoto (N). Tuttavia, questa seconda decomposizione è, invece, endotermica per tale motivo non è desiderata in quanto toglie energia al fluido e di conseguenza anche la spinta ottenuta andrà calando. L'obiettivo è, dunque, quello di cercare di limitare questa seconda reazione gestendo il tempo di permanenza in camera di combustione in modo ottimale.

L'uso dell'idrazina risulta efficace anche grazie alle sue buone proprietà di reattività e di stoccaggio. Invece, alcune delle problematiche che hanno portato gli studiosi a cercare soluzioni alternative, prima su tutte l'uso del perossido di idrogeno come monopropellente, sono l'elevato impatto ambientale dovuto alla presenza dell'azoto, ed il limitato range di temperatura per il quale essa è liquida.

1.4.2 HTP Monopropellant Thruster

Attualmente, l'uso di propellenti a basso impatto ambientale sta interessando sempre più il settore della propulsione spaziale anche per merito delle nuove restrizioni sulle emissioni imposte ogni anno dai vari paesi. In particolare, l'uso di perossido di idrogeno si sta dimostrando di grande impatto per la progettazione di satelliti di piccole dimensioni. Esso presenta i seguenti vantaggi rispetto all'uso di idrazina:

- Riduzione dell'inquinamento ambientale e dei livelli di tossicità
- Maggiore sicurezza durante la produzione ed il collaudo
- Possibilità di immagazzinare il propellente a temperatura ambiente
- Minori temperature in camera di combustione

I primi tre punti si traducono in una riduzione dei costi operativi rispetto al caso precedente mentre, le basse temperature in camera di combustione consentono a chi progetta di scegliere materiali più economici in quanto devono resistere a temperature massime più piccole, ciò si traduce, in generale, in un aumento della vita dei materiali e nella possibilità di progettare un sistema di protezione termica meno complesso. Inoltre, nonostante le performance di questo propellente sono inferiori rispetto all'idrazina di circa il 20%, come si può notare dal grafico nella pagina seguente (figura 6), il suo elevato impulso specifico volumetrico lo rende compatibile per le applicazioni spaziali, in particolare, risulta ideale per quelle missioni con stringenti vincoli volumetrici e che non richiedono livelli di spinta troppo elevati.

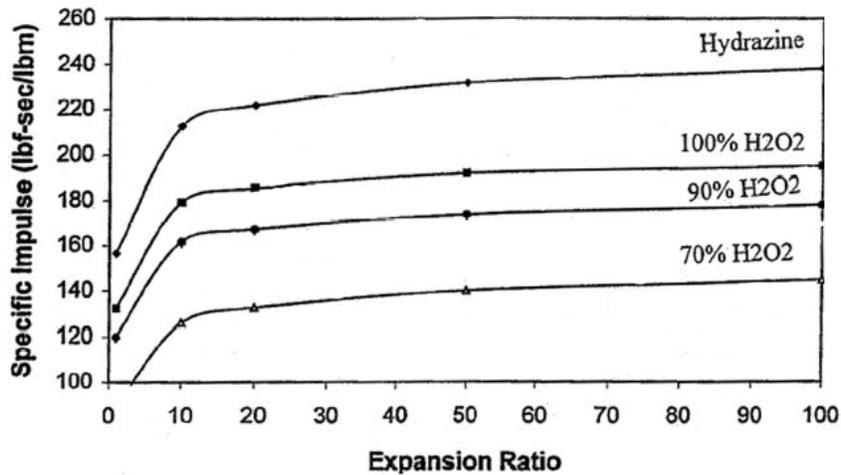
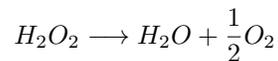


Figura 6: Grafico Impulso Specifico in Funzione del Rapporto di Espansione

Per quanto concerne il processo di decomposizione, il perossido di idrogeno ha la capacità di dissociare in modo esotermico producendo acqua ed ossigeno molecolare. Per permettere che la decomposizione avvenga si introduce un catalizzatore in modo del tutto analogo al caso precedente. Di sotto viene riportata la reazione chimica presa in considerazione:



La sfida più complicata, attualmente, per consentire un utilizzo sempre più frequente nell'ambiente spaziale di questa soluzione, è legata allo studio del catalizzatore. Infatti, i requisiti che un catalizzatore deve soddisfare sono molteplici e riguardano diversi aspetti. In particolare, ciò che si cerca in un catalizzatore per il perossido di idrogeno è:

- Affidabilità dal punto di vista operativo
- Un'adeguata durata di vita
- Prestazioni rapide e mantenibili nel tempo (problema dell'usura)
- Buona resistenza all'avvelenamento da parte delle impurità e degli stabilizzanti contenuti nel propellente
- Capacità di funzionare in maniera efficiente anche senza preriscaldamento
- capacità di sostenere i cicli termici imposti dal profilo missione

Si può, quindi, intuire come riuscire a realizzare un catalizzatore che rispetti tutti questi vincoli non sia semplice. Per tale motivo riuscire a determinare un modello che sia in grado di fornire dei risultati attendibili senza necessariamente effettuare dei test sperimentali può portare sicuramente a ridurre i tempi di progetto e probabilmente anche a prendere delle scelte progettuali più consapevoli.

Si forniscono, ora, alcuni concetti base ed alcune definizioni che saranno ripresi nei capitoli seguenti, al fine di dare tutti gli strumenti utili per la comprensione della trattazione.

1.5 Proprietà di una Miscela

Col termine miscela si intende un insieme di due o più sostanze non reagenti tra loro, le quali mantengono le medesime proprietà chimiche che avrebbero se fossero allo stato isolato.

Una miscela può essere di due tipi:

- **Omogenea:** Una miscela viene definita omogenea quando è costituita da un'unica fase, ovvero, quando le sostanze che compongono tale miscela non sono distinguibili né ad occhio nudo né con l'ausilio di un microscopio. Una miscela omogenea è caratterizzata dal presentare le stesse proprietà chimico-fisiche in ogni punto.
- **Eterogenea:** Una miscela viene definita eterogenea quando è costituita da più fasi, ovvero, quando le sostanze di cui tale miscela è composta sono visibili o ad occhio nudo oppure per mezzo di un microscopio. Una miscela eterogenea presenta diverse proprietà chimico-fisiche a seconda di dove esse vengono misurate.

In particolare, proseguendo con la descrizione si andranno ad analizzare nel dettaglio le proprietà chimico-fisiche di una miscela omogenea allo stato gassoso.

Prima di fare ciò, risulta necessario effettuare alcune considerazioni circa le proprietà che una specie gassosa isolata possiede.

1.5.1 Equazione di Stato dei Gas Perfetti

Una sostanza si dice che si trova allo stato gassoso quando presenta le seguenti peculiarità:

- Elevata comprimibilità; piccole variazioni di pressione comportano variazioni di volume significative.
- Assenza di un volume proprio; un gas tende ad occupare tutto lo spazio a sua disposizione e di conseguenza, oltre a non avere un volume proprio, un gas non presenta anche una forma propria.
- Formazione di miscele omogenee;

Per poter descrivere in modo più semplice possibile il comportamento di un gas è necessario effettuare l'ipotesi di gas perfetto o ideale. Un gas viene definito perfetto quando possiede le seguenti proprietà:

- Le molecole del gas sono non interagenti, ovvero, si trascurano le forze di interazione intermolecolari.
- Le molecole di cui è composto il gas sono puntiformi, di conseguenza hanno un volume trascurabile rispetto al contenitore che le contiene.
- L'energia cinetica media delle particelle è proporzionale alla temperatura assoluta.
- Le molecole del gas considerato interagiscono tra di loro e con il contenitore attraverso urti perfettamente elastici.

Va notato, inoltre, come un gas reale rispecchi adeguatamente le suddette ipotesi nella maggior parte dei casi.

Si ipotizzi, ora, di avere un recipiente di volume dato V contenente n moli di un gas ideale alla temperatura T ed alla pressione P . Inoltre, si ipotizzi che tale contenitore sia chiuso da un pistone libero di scorrere.

E' possibile fornire tre leggi di natura sperimentale le quali descrivono il comportamento fisico del gas in particolari condizioni, ovvero:

- **Legge di Boyle** → Afferma che mantenendo la temperatura del gas costante, ad esempio attraverso un recipiente del tutto adiabatico, ad un aumento di pressione esercitata sul pistone segue una riduzione proporzionale del volume del recipiente:

$$p \propto \frac{1}{V}$$

- **Prima Legge di Gay-Lussac** → Supponendo di mantenere il pistone bloccato, e quindi il volume del recipiente costante, un aumento di temperatura comporta un aumento proporzionale della pressione esercitata dal gas:

$$T \propto p$$

- **Seconda Legge di Gay-Lussac o Legge di Charles** → Mantenendo la pressione del gas inalterata, ad esempio lasciando libero il pistone di muoversi, ad un aumento di temperatura del gas corrisponde un aumento proporzionale del volume del recipiente:

$$T \propto V$$

Combinando tali leggi sperimentali e sfruttando il cosiddetto **principio di Avogadro**, il quale afferma che *volumi uguali di diversi gas che si trovano nelle medesime condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole*² N , è possibile scrivere l'equazione di stato dei gas perfetti³, detta anche legge universale dei gas:

$$pV = nRT \quad (4)$$

Dove pressione, temperatura e volume prendono il nome di variabili di stato, mentre R rappresenta la costante universale dei gas e può assumere diversi valori a seconda dell'unità di misura scelta. Si forniscono alcuni valori tipici per tale costante:

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 0.0821 \frac{l \cdot atm}{mol \cdot K}$$

E' possibile ottenere delle espressioni differenti dell'equazione di stato dei gas perfetti attraverso semplici operazioni matematiche. Prima di fare ciò risulta necessario fornire alcune leggi e definizioni che verranno usate proprio a tale fine.

In primo luogo, viene analizzato il numero di Avogadro N_A . Esso è definito come il numero di atomi di carbonio 12 presenti in 12 grammi di tale sostanza. In parole povere, si tratta di una costante la quale è stata misurata sperimentalmente e vale:

$$N_A \simeq 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Inoltre, il numero di Avogadro permette di mettere in relazione il numero di moli di un gas contenuti all'interno di un recipiente con il suo numero di molecole attraverso la seguente equazione:

$$N = n \cdot N_A \quad (5)$$

Di conseguenza è possibile calcolare il numero di molecole contenute all'interno di un recipiente noto il numero di moli di gas presenti.

Ci si può chiedere, adesso, in che modo sia invece possibile andare a calcolare il numero di moli di un gas presenti all'interno di un contenitore. Il numero di moli è legato alla massa del gas considerato ed alla sua massa molare attraverso la seguente formula:

$$n = \frac{m}{M} \quad (6)$$

Dove la massa del gas va espressa in grammi, mentre M rappresenta la massa molare del gas considerato. Definite, quindi, tutte le grandezze necessarie è possibile andare a rielaborare l'equazione di stato per

²Non bisogna confondere il numero di molecole N con il numero di moli n . Si tratta di due grandezze diverse, che possono essere messe in relazione tramite la Legge di Avogadro.

³Va sottolineato come è improprio definire un gas che rispetta la sola equazione di stato come perfetto ma sarebbe più corretto parlare di gas termicamente perfetto, mentre per poter essere definito perfetto o ideale è necessaria un'altra condizione, ovvero tale gas deve essere anche caloricamente perfetto, ossia deve possedere un calore specifico costante con la temperatura.

ottenere un'espressione di essa più funzionale per l'uso che se ne dovrà fare nel seguito della trattazione. Si prenda in considerazione, dunque, l'equazione di stato:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$p \frac{V}{m} = \frac{R}{M}T$$

$$\frac{p}{\rho} = R^*T$$

Dove ρ rappresenta la densità del gas in esame mentre R^* prende il nome di costante specifica dei gas. In alternativa è possibile rielaborare l'equazione nel seguente modo:

$$pV = Nk_B T \quad (7)$$

$$\frac{p}{\rho_N} = k_B T \quad (8)$$

Dove k_B è una costante in quanto rapporto tra due costanti e prende il nome di costante di Boltzmann. Essa vale:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \simeq 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Mentre ρ_N prende il nome di number density e viene comunemente indicata con la lettera n . In questo caso si è scelto di indicarla come fatto per non confonderla con il numero di moli.

Ci si può chiedere, ora, se esistano dei metodi per poter valutare il comportamento termodinamico di un gas non termicamente perfetto. Ciò, in genere, si verifica quando la distanza tra le molecole è paragonabile al raggio di azione delle forze intermolecolari. Come detto in precedenza, si tratta di quelle situazioni dove si ha a che fare con pressioni molto elevate oppure temperature sufficientemente basse, in questo caso l'equazione di stato dei gas perfetti viene modificata tenendo conto del cosiddetto effetto di Van Der Waals:

$$p = \rho RT Z(\rho, T) \quad (9)$$

Dove $Z(\rho, T)$ è una funzione termodinamica dipendente dalla densità e dalla temperatura del gas e prende il nome di fattore di gas reale. Si tratta di una funzione polinomiale in serie rispetto a ρ con dei coefficienti moltiplicativi funzione della temperatura che prendono il nome di coefficienti viriali e presenta la seguente espressione:

$$Z(\rho, T) = 1 + \rho B(T) + \rho^2 C(T) + \rho^3 D(T) + \dots \quad (10)$$

Viene anche fornito un grafico che mostra l'andamento di tale parametro per l'aria in funzione della temperatura e della pressione:

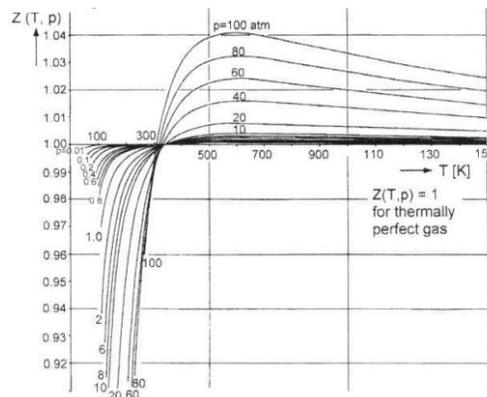


Figura 7: Grafico Fattore di Gas Reale dell'Aria

Si può osservare ciò che è stato anticipato ovvero che tale parametro risulta unitario per pressioni non troppo elevate e per temperature non eccessivamente basse. Fanno eccezione quei casi dove la pressione del gas è molto elevata oppure ancora se esso si trova a temperature molto basse, prossime allo zero assoluto. Di conseguenza, per l'utilizzo che se ne farà nel seguito l'ipotesi di gas termicamente perfetto è un'ipotesi del tutto accettabile e quindi i risultati che verranno ottenuti in questa sezione saranno applicabili nel seguito.

1.5.2 Proprietà Termodinamiche di una specie chimica

Nel paragrafo precedente si è data la definizione di gas ideale, ovvero un gas che è sia termicamente che caloricamente perfetto. Se della definizione di gas termicamente perfetto se ne è parlato precedentemente, poco o nulla è stato detto, invece, su cosa si intende con un gas caloricamente perfetto, sotto quali condizioni tale ipotesi è verificata e perché. Per fare ciò, risulta necessario descrivere più nel dettaglio le proprietà termodinamiche di una singola specie chimica.

Si prenda in considerazione l'energia interna di un gas. Si tratta di una variabile di stato che viene, in genere, indicata con la lettera e . La sua variazione è direttamente correlata alla variazione di temperatura:

$$de = c_v dT \implies e_2 - e_1 = \int_1^2 c_v(T) dT \quad (11)$$

Dove c_v rappresenta il calore specifico a volume costante della trasformazione che ha portato dalle condizioni 1 alle condizioni 2 ed esso è in genere dipendente dalla temperatura. Analogamente è possibile prendere in esame l'entalpia di un gas. Essa viene indicata con la lettera h e rappresenta la somma dell'energia interna e del prodotto tra pressione e volume. Può essere espressa come segue:

$$dh = c_p dT \implies h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p(T) dT \quad (12)$$

Dove c_p rappresenta il calore specifico a pressione costante. Anch'esso è funzione della sola temperatura. Si può notare, quindi, che sia energia interna che entalpia sono due variabili di stato in quanto funzione della temperatura che è a sua volta una variabile di stato. Inoltre, affermare che un gas è caloricamente perfetto vuol dire ipotizzare che c_v e c_p siano indipendenti dalla temperatura.

Per riuscire a comprendere quando tale ipotesi è verificata, si prenda in considerazione l'energia interna di una singola molecola di gas, che verrà chiamata ϵ . Essa è suddivisibile in quattro contributi:

$$\epsilon = \epsilon_{tra} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el} \quad (13)$$

Dove i quattro contributi sono:

- **Energia traslazionale** ϵ_{tra} \rightarrow Si tratta dell'energia cinetica del centro di massa della molecola. Tale energia contribuisce all'energia interna con tre gradi di libertà ed essa è diversa da zero anche nel caso di atomi singoli.
- **Energia rotazionale** ϵ_{rot} \rightarrow Si tratta dell'energia di rotazione della molecola rispetto ad un asse. E' nulla nel caso di singolo atomo, mentre fornisce due gradi di libertà a molecole biatomiche o poliatomiche lineari, come l'anidride carbonica. Per quanto concerne molecole pluriatomiche non lineari essa fornisce tre gradi di libertà.
- **Energia vibrazionale** ϵ_{vib} \rightarrow Si tratta di un contributo non trascurabile solo ad alte temperature. Consiste nel considerare il legame chimico come una molla, di conseguenza presa una molecola che si muove lungo la sua traiettoria, essa oltre a traslare e ruotare sarà caratterizzata dalla capacità degli atomi che la compongono di avvicinarsi ed allontanarsi tra loro proprio come fossero attaccati per mezzo di una molla. Rappresenta, quindi, un'interazione di tipo intramolecolare ed è diversa da zero solo per molecole pluriatomiche. Presenta $2(3n - 5)$ gradi di libertà per molecole biatomiche e

pluriatomiche lineari, mentre fornisce $2(3n - 6)$ gradi di libertà per molecole pluriatomiche non lineari (dove n rappresenta il numero di atomi della molecola, ad esempio per una molecola biatomica si hanno due gradi di libertà vibrazionali).

- **Energia degli elettroni liberi** ϵ_{el} \rightarrow Si tratta di una forma di energia non nulla solo ad altissime temperature. Nasce dal fatto che gli elettroni presentano due sorgenti di energia, un'energia cinetica dettata dal fatto che si muovono lungo gli orbitali ed un'energia di tipo elettromagnetico dovuta al fatto che generano un potenziale elettrico differente in base alla posizione che occupano. Per l'analisi di questo tipo di contributo si preferisce un approccio di tipo quantistico, non affine con lo scopo della tesi.

Prima dell'introduzione alla meccanica quantistica, si era soliti trattare l'energia interna di una molecola come qualcosa di continuo. Per comprendere meglio, la termodinamica classica afferma, attraverso il teorema della ripartizione dell'energia, che ciascun grado di libertà di una molecola contribuisce alla sua energia interna per unità di massa con $\frac{1}{2}RT$. Di conseguenza, prendendo in esame una molecola biatomica, per semplicità, e trascurando il contributo elettronico all'energia interna si ottiene:

$$\epsilon_{tra} = \frac{3}{2}RT \quad \epsilon_{rot} = RT \quad \epsilon_{vib} = RT \quad (14)$$

Si ottiene, quindi, un'energia interna che presenta un andamento lineare con la temperatura e la costante di proporzionalità rappresenta il calore specifico a volume costante:

$$\epsilon = \epsilon_{tra} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} = \frac{3}{2}RT + RT + RT = \frac{7}{2}RT = c_v T \quad (15)$$

Tuttavia, ciò si verifica solo nell'ipotesi di gas caloricamente perfetto. Nella realtà i gas non sono mai caloricamente perfetti anche se per temperature non troppo elevate è una buona approssimazione. Con l'introduzione alla meccanica quantistica, invece, si è scoperto che l'energia interna di una molecola è quantizzata, ovvero la molecola può assumere solo specifici valori di energia traslazionale, rotazionale, vibrazionale ed elettronica.

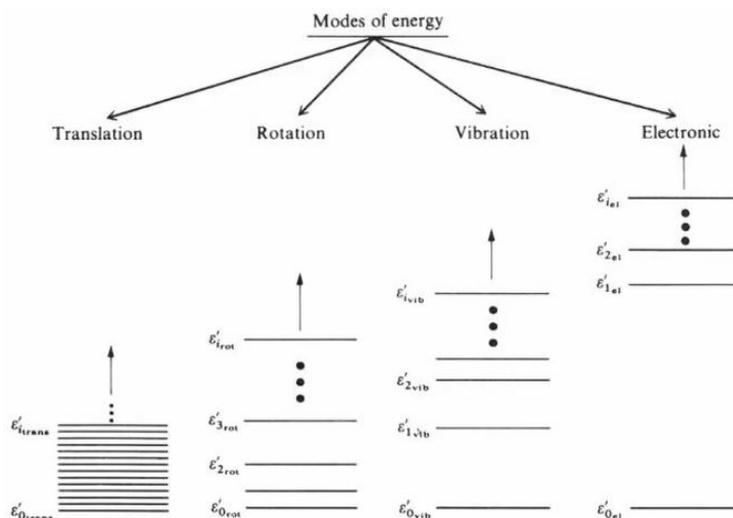


Figura 8: Schema dei Livelli Energetici per i vari Contributi all'Energia Interna

La figura in alto mostra una rappresentazione dei vari livelli energetici. Si può osservare come tutti i modi energetici presentano un livello minimo di energia che prende il nome di *ground state*. La somma di questi contributi rappresenta l'energia interna che la molecola avrebbe se si trovasse alla temperatura dello zero assoluto:

$$\epsilon'_0 = \epsilon'_{0,tra} + \epsilon'_{0,rot} + \epsilon'_{0,vib} + \epsilon'_{0,el} = \epsilon'_{0,tra} + \epsilon'_{0,vib} + \epsilon'_{0,el} \quad (16)$$

Inoltre, sperimentalmente si è osservato, che il ground state dell'energia rotazionale è esattamente zero mentre gli altri contributi presentano uno ground state piccolissimo ma diverso da zero. Generalmente, si tende a misurare il valore di energia interna non in termini assoluti ma sopra l'energia di punto zero, ovvero in termini relativi. A titolo d'esempio, si prenda in considerazione il modo traslazionale. E' possibile definire l'energia del j-esimo livello traslazionale nel seguente modo:

$$\epsilon_{jtra} = \epsilon'_{jtra} - \epsilon'_{0tra} \quad (17)$$

Dove l'apice indica l'energia traslazionale assoluta. Analogamente è possibile fare per gli altri modi energetici ed ovviamente, il modo rotazionale è l'unico che presenta un'energia assoluta coincidente con quella relativa.

Per quanto concerne i primi due contributi, traslazione e rotazione, la distanza tra due livelli energetici consecutivi è sufficientemente piccola da rendere la termodinamica classica una buona approssimazione di ciò che accade realmente. Andando ad analizzare l'energia vibrazionale, invece, la meccanica quantistica afferma che:

$$\epsilon_{vib} = RT \quad \text{per } T \longrightarrow +\infty$$

Mentre in generale:

$$\epsilon_{vib} < RT$$

E' chiaro, quindi, che nel momento in cui si vanno a riempire i livelli energetici vibrazionali la termodinamica classica perde precisione. Ci si può chiedere quando ciò si verifica. Ebbene, dalla figura in alto si può osservare come la distanza tra il ground state del modo vibrazionale e il suo livello energetico successivo è ben maggiore rispetto ad i modi traslazionale e rotazionale. Di conseguenza, l'energia necessaria per saltare da un livello energetico ad un altro nel modo vibrazionale è molto maggiore rispetto ai modi precedenti, quindi, serve che il gas in esame si trovi a temperature sufficientemente alte da garantire collisioni tra le molecole del gas che permettano quel salto energetico.

In definitiva, è possibile affermare che *per temperature non troppo elevate i risultati ottenuti dalla meccanica classica rispecchiano adeguatamente la realtà ed è possibile andare a considerare il gas, o la miscela, in esame come caloricamente perfetto. Invece, per temperature elevate, e più in generale all'aumentare della temperatura, l'ipotesi di gas caloricamente perfetto viene meno, a causa dell'inadeguata capacità della termodinamica classica di descrivere il modo energetico vibrazionale, e diventa necessario tenere conto della dipendenza del calore specifico dalla temperatura in accordo con la meccanica quantistica.*

1.5.3 Legge di Dalton

Si è visto nei paragrafi precedente quali sono le grandezze termodinamiche che caratterizzano un gas e come esso si comporti quando è isolato all'interno di un contenitore. Ci si chiede, adesso, cosa succede invece, se all'interno del suddetto recipiente siano presenti più di un gas, nell'ipotesi che essi non reagiscano chimicamente tra di loro e che quindi di conseguenza formino una miscela omogenea. Per iniziare, risulta utile definire una nuova grandezza, ovvero la frazione molare, la quale è definita come segue:

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad (18)$$

Per comprendere meglio cosa rappresenta la frazione molare e le proprietà che una miscela gassosa possiede si prenda in esame un recipiente di volume V contenente tre specie chimiche diverse:

- Ossigeno molecolare $\longrightarrow O_2$
- Idrogeno molecolare $\longrightarrow H_2$
- Perossido di idrogeno $\longrightarrow H_2O_2$

Si definisca, inoltre, con n_i il numero di moli della specie i -esima presenti all'interno del contenitore. Per definizione, il numero di moli complessive all'interno del recipiente sarà dato dalla somma delle moli delle singole specie considerate:

$$n_{tot} = n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O_2}$$

Che può essere generalizzata come segue:

$$n_{tot} = \sum_{i=1}^{N_s} n_i$$

Dove N_s rappresenta il numero di specie chimiche presenti all'interno del recipiente, nel caso in esame tre. Per quanto concerne le frazioni molari delle singole specie chimiche, esse possono essere valutate nel seguente modo:

$$\chi_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} \quad \chi_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} \quad \chi_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{n_{tot}}$$

Se si provano a sommare le frazioni molari delle singole specie si ottiene quanto segue:

$$\chi_{O_2} + \chi_{H_2} + \chi_{H_2O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{tot}} + \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} + \frac{n_{H_2O_2}}{n_{tot}} = \frac{n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O_2}}{n_{tot}} = 1$$

Che può essere generalizzato con la seguente formula:

$$1 = \sum_{i=1}^{N_s} \chi_i \quad (19)$$

Ovvero, si può affermare che la sommatoria delle frazioni molari di una qualsiasi miscela gassosa deve essere pari ad uno. Ciò che si è ottenuto, quindi, è che la frazione molare è una grandezza che permette di caratterizzare la miscela considerata, ossia da informazioni utili circa la composizione di suddetta miscela. La frazione molare non è l'unico parametro che permette di definire una miscela, infatti, vi sono altri parametri attraverso i quali una miscela può essere caratterizzata come ad esempio la pressione. A questo punto, entra in gioco la legge di Dalton, la quale afferma che *la pressione totale esercitata da una miscela gassosa all'interno di un recipiente è pari alla somma delle pressioni parziali, ovvero delle pressioni che ciascun gas eserciterebbe sulle pareti del recipiente se non vi fossero altri gas presenti*. Di conseguenza, riprendendo l'esempio precedente, si può scrivere quanto segue:

$$p_{tot} = p_{O_2} + p_{H_2} + p_{H_2O_2}$$

Dove p_{O_2} , p_{H_2} e $p_{H_2O_2}$ rappresentano le pressioni parziali delle specie chimiche prese in esame. Anche in questo caso è possibile generalizzare nel seguente modo:

$$p_{tot} = \sum_{i=1}^{N_s} p_i$$

Nel momento in cui si ha a che fare con una miscela gassosa, esprimere la composizione della miscela in termini di frazione molare oppure in termini di pressione parziale è del tutto analogo, ciò si può facilmente dimostrare sfruttando l'equazione di stato dei gas perfetti, la quale può essere scritta sia a livello globale per tutta la miscela che per ogni singola specie:

$$p_{tot}V = n_{tot}RT \quad p_iV = n_iRT \quad (20)$$

Dove il volume è lo stesso per la definizione che è stata data di pressione parziale, mentre la temperatura è la medesima in quanto è stato affermato ad inizio sezione che qualsiasi miscela gassosa da origine ad una miscela di tipo omogeneo.

Per poter osservare la reciprocità tra frazione molare e pressione parziale si effettua il rapporto tra le due equazioni scritte:

$$\frac{p_iV}{p_{tot}V} = \frac{n_iRT}{n_{tot}RT}$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{p_i}{p_{tot}} \quad (21)$$

1.5.4 Altri Modi di Definire una Miscela

Fino ad ora, si è visto che è possibile definire una miscela attraverso le frazioni molari oppure le pressioni parziali, in realtà, vi sono anche altre grandezze che è possibile utilizzare a tale scopo, nonostante vengano usate meno. Esse sono:

- **La frazione in massa** y_i , la quale può essere correlata alla frazione molare sfruttando la relazione scritta in precedenza che lega il numero di moli alla massa di un dato gas:

$$y_i = \frac{m_i}{m_{tot}} = \frac{n_i \cdot M_i}{n_{tot} \cdot M_m} = \chi_i \frac{M_i}{M_m} \quad (22)$$

Dove M_i rappresenta la massa molare della specie chimica analizzata, mentre M_m rappresenta la massa molare media della miscela ed è calcolabile con la seguente formula:

$$M_m = \frac{1}{n_{tot}} \left(\sum_{i=1}^{N_s} n_i \cdot M_i \right) \quad (23)$$

Ovvero, può essere vista come una media pesata delle masse molari delle singole specie rispetto al numero di moli presenti. Inoltre, essendo n_{tot} una costante è possibile inglobarlo all'interno della sommatoria in modo da far comparire la frazione molare, si ottiene quindi:

$$M_m = \sum_{i=1}^{N_s} \chi_i \cdot M_i \quad (24)$$

Analogamente a come visto per la frazione molare, la somma delle frazioni in massa di una miscela gassosa deve essere pari a uno, ovvero vale quanto segue:

$$1 = \sum_{i=1}^{N_s} y_i \quad (25)$$

- **La densità parziale** ρ_i la quale, in modo analogo a come è stato fatto per la pressione parziale, è definita come la densità che un gas avrebbe se non vi fossero altri gas presenti all'interno del recipiente. E' possibile mettere in relazione la densità parziale con la frazione in massa e quindi di conseguenza con tutte le altre grandezze definite in precedenza:

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V} \quad \rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (26)$$

Facendo il rapporto tra i due termini si ottiene:

$$y_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{m_i}{m_{tot}} \quad (27)$$

- **La mole mass ratio** q_i , la quale viene definita come il numero di moli della specie i -esima diviso la massa totale:

$$q_i = \frac{n_i}{m_{tot}} \quad (28)$$

Ricordando l'espressione che lega numero di moli e massa di una specie chimica è possibile rielaborare la mole mass ratio come segue:

$$q_i = \frac{m_i}{m_{tot} \cdot M_i} = \frac{y_i}{M_i} \quad (29)$$

Data questa nuova espressione e riprendendo l'equazione che lega la frazione in massa con la frazione molare è possibile ottenere un'espressione che lega frazione in massa, frazione molare e mole mass ratio:

$$\chi_i = y_i \frac{M_{tot}}{M_i} = q_i \cdot M_{tot} \quad (30)$$

1.5.5 Proprietà Termodinamiche di una Miscela

Conoscendo, ora, le caratteristiche termodinamiche di una specie chimica e quei parametri in grado di definire la composizione di una miscela, risulta spontaneo chiedersi in che modo è possibile andare a valutare le proprietà termodinamiche di una miscela. Il procedimento dietro a tale valutazione è abbastanza intuitivo. Si vuole, ad esempio, valutare l'entalpia di una miscela gassosa. Le equazioni finalizzate a questo scopo sono le seguenti:

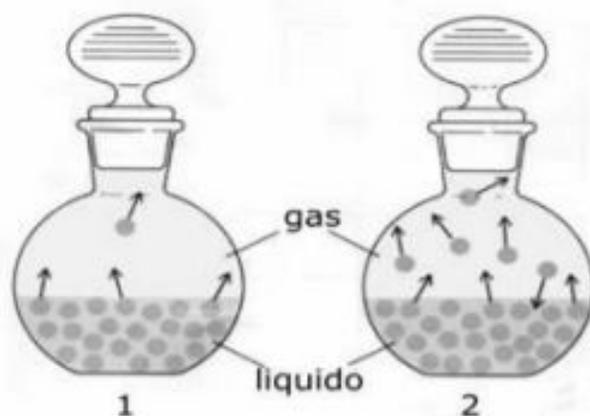
$$H_{miscela} = \sum_{i=1}^{N_s} \chi_i \cdot H_i \quad h_{miscela} = \sum_{i=1}^{N_s} y_i \cdot h_i \quad (31)$$

Ovvero, l'entalpia molare della miscela è calcolata come la somma delle entalpie molari delle varie specie chimiche presenti all'interno della miscela moltiplicate per le loro frazioni molari. Analogamente, l'entalpia massiva usa la somma delle entalpie massive moltiplicate per le frazioni in massa. Si può, quindi, notare come mentre l'entalpia di una singola specie chimica è funzione solo della temperatura, l'entalpia di una miscela dipende anche dalla composizione della miscela. Per quanto concerne l'energia interna, invece, si ottengono le seguenti espressioni:

$$E_{miscela} = \sum_{i=1}^{N_s} \chi_i \cdot E_i \quad e_{miscela} = \sum_{i=1}^{N_s} y_i \cdot e_i \quad (32)$$

1.6 Tensione di Vapore Saturo

Si prenda in considerazione un contenitore chiuso riempito parzialmente con un liquido ad una certa temperatura T . Inizialmente, vi saranno alcune particelle di liquido con energia cinetica sufficientemente elevata da vincere le forze intermolecolari ed esse tenderanno, dunque, ad evaporare attraverso la superficie libera⁴ ed occupare la restante porzione del recipiente. Successivamente, poichè ci si trova all'interno di un contenitore perfettamente sigillato, anche le particelle di vapore, non potendo scappare via, tenderanno a loro volta ad essere catturate dal liquido e condensare. Questo processo si arresta nel momento in cui si instaura un equilibrio dinamico tra particelle di liquido che evaporano e quelle di vapore che condensano. In alternativa, se il contenitore fosse aperto, il processo di evaporazione si arresterebbe solo nel momento in cui il liquido evaporasse completamente.



E' possibile, quindi, andare a misurare la pressione che il vapore esercita sulle pareti e di conseguenza anche sulla superficie libera del liquido. Ciò che si nota è che la pressione del vapore aumenta, a seguito

⁴Con superficie libera si intende quella porzione di liquido a contatto diretto con il vuoto, o con vapore.

dell'aumento delle particelle di vapore, fino a quando non si instaura l'equilibrio dinamico. A questo punto, le particelle di vapore rimangono costanti nel tempo e di conseguenza la pressione rimane invariata.

Si definisce tensione di vapore saturo, o più semplicemente pressione di saturazione, *la pressione che il vapore esercita sulla superficie libera del liquido nel momento in cui si è in equilibrio dinamico*. In genere, viene indicata con la dicitura p^o , tuttavia, per evitare fraintendimenti con la definizione di pressione totale nel prosieguo della trattazione la pressione di saturazione verrà indicata col simbolo p_s .

Prima di proseguire andando a descrivere le proprietà della pressione di saturazione e le equazioni che governano tale fenomeno è necessario fornire delle indicazioni circa la differenza che esiste tra un gas ed un vapore. Infatti, come si può notare da ciò che è stato detto precedentemente, la pressione di saturazione è un fenomeno che interessa i vapori e non i gas. Questo perché un gas per definizione è una specie chimica che si trova al di sopra della sua temperatura critica, ovvero quella temperatura oltre la quale un gas non può liquefare per compressione, mentre un vapore è definito come una specie chimica che si trova al di sotto della sua temperatura critica e di conseguenza è liquefacibile per compressione. Di conseguenza, non ha senso parlare di pressione di saturazione quando si ha a che fare con un gas, mentre è un parametro fondamentale quando si deve analizzare il comportamento di un liquido e del suo vapore.

1.6.1 Dipendenza dalla temperatura

Il valore della tensione di vapore di una determinata specie chimica dipende da due fattori:

- **La natura della specie chimica considerata** → In particolare dai legami intermolecolari che si formano.
- **La temperatura** → Si è potuto osservare sperimentalmente che la pressione di saturazione cresce all'aumentare della temperatura. Per comprendere meglio questa dipendenza si ricordi che l'energia cinetica media delle molecole aumenta con la temperatura, di conseguenza a temperature più elevate vi saranno un maggior numero di particelle con un'energia tale da poter sfuggire alle forze intermolecolari presenti nella fase liquida. In questo modo, il numero di moli in fase gassosa aumenta e con esso anche la pressione che il vapore esercita sul pelo libero del liquido.

Si può, quindi, scrivere quanto segue:

$$p_s = f(\text{Natura}, T)$$

In bibliografia esistono svariate equazioni che descrivono l'andamento della tensione di vapore saturo di una specie chimica in funzione della temperatura. Andando ad interpolare i dati sperimentali si è potuto osservare che la pressione di saturazione ha una dipendenza esponenziale dalla temperatura, di conseguenza una delle espressioni più semplici che si può sfruttare per tale calcolo è la seguente:

$$p_s = A \cdot 10^{BT} \quad (33)$$

Dove A e B rappresentano delle costanti e dipendono dalla natura della specie chimica considerata.

In alternativa, è possibile usare altre espressioni più elaborate come ad esempio *l'equazione di Antoine* la quale può essere scritta come segue:

$$\log(p_s) = A - \frac{B}{T + C} \quad (34)$$

Dove A , B e C sono delle costanti che dipendono dalla natura del liquido e possono essere calcolate sperimentalmente. Ci si può chiedere in che modo è possibile andare a calcolare tali parametri. Uno dei metodi più semplici è quello di, data una specie chimica, andare a misurare la pressione di saturazione che si instaura all'interno di un recipiente per tre diversi valori di temperatura. In questo modo si può costruire un sistema di tre equazioni in tre incognite e ricavare il valore delle costanti ricercate.

Oppure ancora, esistono delle leggi ricavate appositamente per particolari specie chimiche. Ad esempio, per il calcolo della tensione di vapore dell'acqua è possibile applicare le seguenti leggi:

- **Formula di Magnus:**

$$p_{s_{H_2O}} = 610.94 \cdot \exp \left[\frac{17.625 \cdot T}{T + 243.04} \right] \quad (35)$$

- **Formula di Buck:**

$$p_{s_{H_2O}} = 611.21 \cdot \exp \left[\left(18.678 - \frac{T}{234.5} \right) \left(\frac{T}{257.14 + T} \right) \right] \quad (36)$$

Dove per entrambe le formule, la temperatura viene espressa in gradi centigradi [$^{\circ}C$], mentre la pressione di saturazione in pascal [Pa].

1.6.2 Legge di Raoult

Nel paragrafo precedente, si è potuto osservare il comportamento della tensione di vapore di un liquido puro⁵. Risulta spontaneo chiedersi come si comporta la tensione di vapore nel momento in cui si ha a che fare con una soluzione.

Prima di andare avanti, bisogna precisare che col termine soluzione si intende una miscela omogenea in fase liquida dove la specie chimica presente in maggior quantità prende il nome di solvente mentre le restanti specie chimiche prendono il nome di soluto.

Si prenda, ora, in esame un recipiente perfettamente sigillato contenente un solvente in equilibrio dinamico con il suo vapore. Si è visto che la pressione a cui si porta il vapore prende il nome di tensione di vapore saturo. Ora, si immagini di inserire all'interno del recipiente un soluto. La legge che regola la variazione della pressione di saturazione in risposta all'immissione di un soluto prende il nome di *legge di Raoult* e presenta due espressioni differenti in base alla natura del soluto inserito:

- Se il soluto è non volatile, ovvero tende a non evaporare, la tensione di vapore diminuisce in funzione della quantità di soluto immesso e la legge di Raoult presenta la seguente espressione:

$$p_{s_{soluzione}} = \chi_{solvente} \cdot p_{s_{solvente}} \quad (37)$$

Dove col termine $p_{s_{solvente}}$ si indica la tensione di vapore del solvente puro mentre $\chi_{solvente}$ indica la frazione molare del solvente. Risulta quindi chiaro che un aumento del numero di moli di soluto porta ad una riduzione della frazione molare di solvente e di conseguenza ad una riduzione della pressione di saturazione della soluzione ottenuta.

- Se il soluto è volatile la soluzione ottenuta si definisce ideale e non si parla più di interazione solvente-soluto ma piuttosto di interazione solvente-solvente. Ciò significa che le forze intermolecolari che si instaurano tra i vari solventi della soluzione sono della stessa entità delle interazioni che sussistono tra molecole della stessa specie chimica. Per comprendere meglio, si prenda in considerazione una soluzione ideale binaria formata da due specie chimiche, A e B. Per definizione di soluzione ideale, le forze intermolecolari che agiscono tra le molecole di A e quelle di B (A-B) sono paragonabili alle forze intermolecolari che agirebbero se i due solventi fossero presenti singolarmente (A-A oppure B-B). In questo caso, la legge di Raoult afferma che la tensione di vapore di una soluzione così fatta è dovuta da un lato al vapore prodotto dal solvente A e dall'altro al vapore prodotto dal solvente B e presenta la seguente espressione:

$$p_{s_{soluzione}} = \chi_A \cdot p_{s_A} + \chi_B \cdot p_{s_B} \quad (38)$$

Tale formula rappresenta, dunque, *la legge di Raoult per soluzioni ideali binarie*. È possibile riassumere il risultato appena ottenuto in un diagramma che presenta in ascissa le frazioni molari dei solventi ed in ordinata la pressione di saturazione della soluzione:

⁵Con liquido puro si intende un liquido composto da una sola specie chimica.

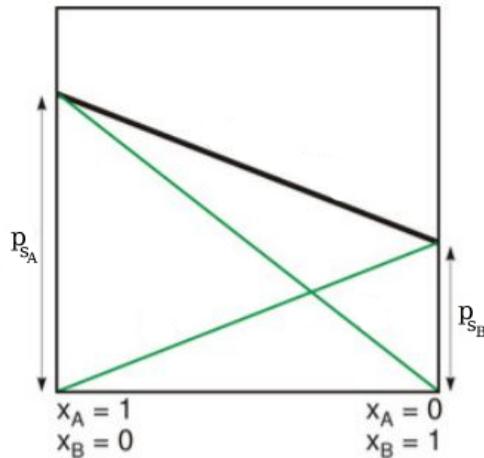


Figura 9: Grafico Pressione di Saturazione di una soluzione ideale binaria

In particolare, la retta in nero rappresenta la pressione di saturazione della soluzione ideale, mentre le rette colorate indicano il contributo alla tensione di vapore delle singole specie chimiche.

In realtà, l'ipotesi di soluzione ideale non è sempre verificata, anzi, nella maggior parte dei casi le interazioni tra solventi diversi sono più o meno forti rispetto alle interazioni che si hanno nei liquidi puri. Si parla, quindi, di deviazione negativa quando le forze intermolecolari che si generano tra due o più solventi volatili sono più forti rispetto a quelle generate dai solventi presi singolarmente e la tensione di vapore risultante è minore di quella ottenuta per mezzo della legge di Raoult. Invece, si parla di deviazione positiva quando due o più solventi volatili instaurano tra loro interazioni più deboli. In questo caso la tensione di vapore risulta essere più elevata se paragonata a quella ottenuta attraverso la legge di Raoult. Tuttavia, per l'uso che se ne farà nel seguito della trattazione l'ipotesi di soluzione ideale è del tutto accettabile, in quanto ben approssima il comportamento di soluzioni molto diluite.

E' possibile, infine, estendere la formula per il calcolo della tensione di vapore a soluzioni ideali costituite da più solventi, in questo caso la legge può essere generalizzata come segue:

$$p_{s\text{soluzione}} = \sum_{i=1}^{N_s} \chi_i \cdot p_{s_i} \quad (39)$$

2 Basi del Processo di Catalisi

L'obiettivo del seguente capitolo è quello di fornire delle basi sulle proprietà di una reazione chimica e successivamente cercare di descrivere le diverse tipologie di catalizzatori ed ancora più nel dettaglio come avviene il processo di catalisi di una reazione.

In primo luogo, si è visto nel capitolo precedente quale sia il comportamento termodinamico di una miscela gassosa. Tuttavia, nel momento in cui vengono a mutare le condizioni termodinamiche di tale miscela è possibile che si verifichino, oltre a ciò che è stato detto, anche delle reazioni chimiche, se le nuove condizioni lo consentono. allora, se così fosse, la composizione della miscela andrebbe a variare e si possono distinguere due casi:

- **Equilibrio chimico:** Una reazione chimica si dice in equilibrio quando la composizione della miscela è funzione delle sole variabili termodinamiche:

$$\chi_i = f(T, p)$$

Ciò si verifica quando si dà sufficiente tempo alle reazioni di avvenire e portarsi verso un nuovo stato.

- **Non equilibrio chimico:** Una reazione si dice che è in non equilibrio chimico quando la composizione della miscela è funzione delle variabili termodinamiche e del tempo:

$$\chi_i = f(T, p, t)$$

Ciò si verifica quando si vuole andare ad analizzare il transitorio tra un equilibrio chimico ed un altro, ovvero quando non si dà sufficiente tempo alle reazioni di avvenire e di portarsi verso un nuovo stato.

Prima, tuttavia, di analizzare nel dettaglio il concetto di equilibrio chimico è necessario fornire alcuni concetti utili per la comprensione di quanto accennato. Nello specifico, si farà riferimento al testo di Gadi Rothenberg [3] per descrivere nel dettaglio il processo di catalisi.

2.1 Fondamenti di Cinetica Chimica

La cinetica chimica si pone come obiettivo quello di descrivere la dinamica di una reazione chimica e nello specifico analizza la velocità con cui questa avviene. La velocità di una reazione può essere espressa come la variazione nel tempo della concentrazione della specie considerata, reagente o prodotto che sia. Si consideri la seguente generica reazione chimica:



Si definiscano, inoltre, [A] e [B] come le concentrazioni rispettivamente di reagenti e prodotti. In questo caso è possibile definire la velocità o rateo di reazione nel seguente modo:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} \quad (40)$$

Dove il segno meno sta ad indicare il verso della reazione, ovvero dai reagenti verso i prodotti.

Sperimentalmente è stato possibile notare che l'andamento del rateo di reazione risulta proporzionale alla concentrazione molare dei reagenti. Se si prende come esempio la reazione chimica $A+B \longrightarrow C$, il rateo di reazione può essere espresso nel seguente modo:

$$r = k[A]^n[B]^m \quad (41)$$

Dove k è la costante di proporzionalità chiamata anche costante cinetica. Essa rappresenta la velocità della reazione per concentrazione dei reagenti unitarie. Per quanto concerne i coefficienti n ed m, invece, essi

potrebbero essere confusi con i coefficienti stechiometrici⁶ dei reagenti A, B. In realtà, la loro più corretta interpretazione è che essi rappresentino l'ordine di reazione parziale, una grandezza non sempre coincidente con i coefficienti stechiometrici come si è visto sperimentalmente.

Per quanto riguarda l'ordine complessivo della reazione, z , esso si calcola banalmente sommando i coefficienti n ed m :

$$z = n + m$$

L'ordine di una reazione può assumere svariati valori anche frazionari, tuttavia, vi sono tre tipologie di ordini che riescono a descrivere in maniera efficace la maggior parte delle reazioni elementari⁷ possibili. Per tale motivo si forniscono, adesso, alcuni esempi in merito. Le tipologie di ordini di reazione che più si incontrano sono quelle di ordine zero, uno e due.

2.1.1 Ordine di una Reazione

In ambiente scientifico, si parla di reazioni chimiche di ordine zero quando la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione dei reagenti. In questo caso il rateo di reazione risulta costante e pari alla costante cinetica k . Matematicamente l'espressione del rateo di reazione risulta facilmente integrabile; si procede nel seguente modo, il rateo di reazione è definito come la derivata della concentrazione dei reagenti rispetto al tempo:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} \quad (42)$$

Invece, per definizione di reazione di ordine zero è stato detto che tale rateo è anche pari alla costante di proporzionalità:

$$r = k \quad (43)$$

Uguagliando le due espressioni si ottiene un'equazione differenziale del primo ordine facilmente integrabile:

$$\int_i^f d[A] = -\int_0^t k dt \quad (44)$$

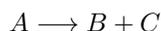
$$[A] - [A]_i = -kt \quad (45)$$

Dove $[A]_i$ rappresenta la concentrazione dei reagenti al tempo zero. Di conseguenza si riesce ad ottenere l'andamento della concentrazione dei reagenti nel tempo:

$$[A] = -kt + [A]_i \quad (46)$$

Infine, è possibile tracciare la curva della concentrazione dei reagenti in funzione del tempo; quello che ne viene fuori è una retta con pendenza negativa pari a $-k$. Questa semplice soluzione può essere sfruttata, ad esempio, per il calcolo o il controllo della costante di proporzionalità. Per comprendere meglio, si immagini di avere una reazione di ordine zero, nota la concentrazione molare iniziale dei reagenti e misurandola dopo un determinato intervallo temporale è possibile ricavare tramite formula inversa la costante cinetica k .

Analogamente a quanto fatto prima si può procedere anche per le reazioni di primo e di secondo ordine. Per quanto concerne le prime, si definisce una reazione di ordine uno quando il rateo di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dei reagenti. Un esempio di reazione chimica di primo ordine è la seguente:



Dalla definizione che è stata appena data si può esprimere il rateo di reazione nel seguente modo:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (47)$$

⁶Il coefficiente stechiometrico rappresenta la quantità di unità elementari, di una determinata specie chimica, che prendono parte ad una reazione.

⁷Una reazione viene definita elementare quando non si produce nessun intermedio chimico tra reagenti e prodotti.

Si può procedere, adesso, con l'integrazione:

$$\int_i^f \frac{1}{[A]} d[A] = - \int_0^t k dt \quad (48)$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_i} = -kt \quad (49)$$

$$\ln[A] = \ln[A]_i - kt \quad (50)$$

In questo caso, andando a diagrammare la concentrazione dei reagenti in base logaritmica si ottiene una retta con pendenza negativa e pari a $-k$. Analogamente a prima, dall'andamento della concentrazione dei reagenti è possibile ricavare la costante cinetica k invertendo la relazione trovata.

Diversamente dai precedenti casi, vi possono essere due tipologie di reazioni di ordine due. Infatti, la velocità di reazione può essere direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni di due reagenti oppure al quadrato della concentrazione di un solo reagente. Esempi di reazioni chimiche del secondo ordine sono le seguenti:

- $A + B \rightarrow C$
- $2A \rightarrow B + C$

Nel primo caso, il rateo di reazione risulta direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei due reagenti:

$$r = k[A][B] \quad (51)$$

Invece, nel secondo caso si ha un andamento diverso, infatti, si verifica che il rateo di reazione è direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione di un solo reagente:

$$r = k[A]^2 \quad (52)$$

E' doveroso sottolineare che benché le due reazioni abbiano lo stesso ordine di reazione l'andamento del rateo risulta differente. Infatti, andando ad integrare come visto precedentemente e rappresentando l'andamento della concentrazione di un reagente in funzione del tempo in scala logaritmica, nel primo caso si ottiene una retta con pendenza negativa pari a $-k$, mentre, nel secondo caso, una retta con pendenza positiva k .

2.1.2 La costante cinetica

Si è visto nel paragrafo precedente come il rateo di reazione non sia solo funzione delle concentrazioni dei reagenti ma anche di un parametro chiamato costante di proporzionalità o costante cinetica k . Esso viene definito come una costante, tuttavia, ciò non è del tutto vero. Infatti, un famoso chimico del diciannovesimo secolo, Svante Arrhenius, riuscì ad ottenere una relazione empirica tra la costante cinetica e la temperatura. Tale relazione prende appunto il nome di equazione di Arrhenius e presenta la seguente forma:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (53)$$

Si viene quindi a scoprire che la costante cinetica ha una dipendenza esponenziale dalla temperatura. Tuttavia, la temperatura non è l'unico termine presente nella relazione. Un altro termine importante che influenza molto il processo di reazione è l'energia di attivazione E_a . Essa rappresenta l'energia che bisogna fornire a dei reagenti affinché possa iniziare la reazione. Si può pensare di schematizzare l'energia di attivazione come la montagna che i reagenti devono superare per diventare prodotti, di conseguenza una reazione che, a parità di altre condizioni, presenta un'energia di attivazione molto elevata, tenderà a proseguire lentamente. Al contrario, invece, una reazione caratterizzata da un'energia di attivazione più bassa rispetto a prima progredirà più rapidamente. Va osservato, inoltre, che sia temperatura che energia

di attivazione sono presenti ad esponente questo comporta che piccole variazioni di queste due grandezze possono portare a grandi variazioni del valore della costante cinetica e quindi si può affermare che la costante cinetica è estremamente sensibile alle variazioni di temperatura ed energia di attivazione. Si può quindi riassumere e dire che la costante cinetica dipende principalmente da quattro fattori:

- **Temperatura T:**
- **Energia di attivazione E_a :** Espressa per unità di mole. I suoi valori tipici sono dell'ordine di 10 kJ/mol
- **Costante universale dei gas R:** Essa vale 8.314 J/mol K
- **Fattore pre-esponenziale A:** Si tratta di un parametro caratteristico per ogni reazione. Fisicamente rappresenta il massimo valore assumibile dalla costante cinetica. Tale valore però non si raggiunge mai in quanto è ottenibile soltanto per una temperatura infinita. Inoltre, dal punto di vista dimensionale questo fattore presenta la stessa unità di misura della costante cinetica, in quanto l'esponenziale è adimensionale.

Risulta quindi chiaro dall'equazione di Arrhenius che la velocità di una reazione tende ad aumentare incrementando la temperatura del sistema. Tuttavia, tale equazione ci permette anche di stabilire in che condizioni un incremento di temperatura porta ad un aumento più cospicuo della velocità di reazione. In particolare, ci sono due situazioni che incrementano l'influenza della temperatura sulla costante cinetica:

- Per elevati valori di energia di attivazione
- Per bassi valori di temperatura

L'equazione di Arrhenius benché sia stata scoperta circa un secolo fa è tutt'ora molto applicata in campo chimico in quanto riesce a fornire dei risultati sufficientemente attendibili. Se si volesse, tuttavia, andare a ricercare un modello che descriva in modo più efficace la realtà questo è certamente possibile. Esistono, infatti, alcuni modelli dove il fattore pre-esponenziale A risulta debolmente influenzato dalla temperatura. Un esempio di ciò lo si può notare con l'equazione di Eyring:

$$k = \frac{K_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (54)$$

Dove:

- K_b rappresenta la costante di Stefan-Boltzmann e vale $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
- h rappresenta la costante di Plank. Essa vale $6.626 \cdot 10^{-34}$ J · S
- ΔG rappresenta l'energia libera di Gibbs della reazione

Si tratta di un'equazione che, a differenza di quella ottenuta da Arrhenius, non è di natura empirica bensì deriva dalla teoria dello stato di transizione, una particolare teoria che studia le velocità delle reazioni elementari. Dall'equazione si può notare che essa richiami molto a quella di Arrhenius, in particolare, si può confondere il termine che moltiplica l'esponenziale con il fattore pre-esponenziale definito precedentemente. Così facendo si può osservare la dipendenza lineare di tale fattore dalla temperatura, cosa non possibile con l'equazione di Arrhenius.

Nonostante quest'ultima relazione sia sicuramente più affidabile, nel prosieguo della trattazione, si procederà al calcolo della costante cinetica per mezzo della formula di Arrhenius, principalmente per due motivi; per semplicità di calcolo ed in quanto le differenze tra le due soluzioni sono trascurabili per l'uso che se ne farà in questa tesi.

2.2 Equilibrio Chimico di una Reazione

Durante una reazione chimica si sa che i reagenti appunto reagiscono per formare i prodotti. Tuttavia, nella maggior parte delle reazioni chimiche questo processo non termina con l'esaurimento dei reagenti. Infatti, all'aumentare della concentrazione dei prodotti ha luogo anche la reazione inversa. Si dice, quindi, che la reazione chimica è reversibile, ovvero è percorribile in entrambe le direzioni, dai reagenti verso i prodotti e viceversa. Si supponga la seguente reazione generica:



La doppia freccia sta appunto ad indicare che la reazione considerata è in realtà reversibile. Supponendo di partire con delle condizioni iniziali dove si hanno solo reagenti, quello che si verificherà è che essi reagendo formano sempre più prodotti con una velocità di reazione che sarà pari a:

$$r_f = k_f[A]^a[B]^b \quad (55)$$

Esattamente come descritto nella sezione precedente. Tuttavia, mentre la reazione procede la concentrazione dei prodotti aumenta e quella dei reagenti diminuisce facendo partire anche la reazione inversa. In questo caso, la velocità della reazione inversa sarà:

$$r_b = k_b[C]^c[D]^d \quad (56)$$

Dopo un tempo sufficientemente lungo quello che si verifica è che le due velocità di reazione, in avanti 'f' ed all'indietro 'b' tenderanno allo stesso valore. Allora, si dice che la reazione ha raggiunto un equilibrio dinamico. Macroscopicamente parlando, quando una reazione raggiunge l'equilibrio dinamico non si percepiscono più variazioni nelle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti. Questo potrebbe portare a pensare che la reazione si sia arrestata, in realtà non è assolutamente così, infatti, se si analizza l'equilibrio dinamico a livello microscopico si può osservare che entrambe le reazioni continuano a procedere. Ciò significa che la velocità con cui vengono formati i prodotti deve essere uguale a quella con cui quest'ultimi effettuano la reazione inversa, esattamente come anticipato prima.

In condizioni di equilibrio dinamico, dunque, è possibile uguagliare le due formule:

$$k_f[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b = k_b[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d \quad (57)$$

Le concentrazioni a cui si portano reagenti e prodotti vengono definite concentrazioni di equilibrio e dipendono esclusivamente dalla composizione iniziale e dalla temperatura, come si vedrà nel prossimo paragrafo. Manipolando l'espressione ottenuta, si può ottenere la costante di equilibrio della reazione, definita come segue:

$$K_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b} \quad (58)$$

Tale parametro è caratteristico per ogni reazione e dipende solo della temperatura; viene, appunto, chiamato costante di equilibrio di una reazione. L'espressione appena scritta vale per una reazione in soluzione, se si avesse a che fare con una reazione allo stato gassoso, invece, sarebbe necessario modificare tale formula andando a sostituire la concentrazione molare con la pressione parziale dei gas considerati, esattamente come rappresentato:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (59)$$

Le relazioni appena scritte sono in realtà legate tra loro. Infatti, riprendendo l'equazione di stato dei gas perfetti è possibile riscrivere la pressione parziale di una specie chimica nel seguente modo:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = [A]RT \quad (60)$$

Di conseguenza, è possibile andare a sostituire l'espressione della pressione parziale delle specie chimiche che partecipano alla reazione nell'equazione per il calcolo di K_p , si ottiene la seguente espressione:

$$K_p = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} (RT)^{c+d-(a+b)} = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (61)$$

Dove Δn rappresenta la differenza tra le moli dei prodotti e quelle dei reagenti. Si può quindi affermare che le due costanti coincidono solo qualora Δn sia pari a zero e quindi solo se le moli complessive di reagenti coincidono con quelle dei prodotti.

In ambiente chimico, esistono altri modi per definire la costante di equilibrio. Ad esempio, due possibili strade per definire la costante di equilibrio sono appena state fornite. Esistono altre vie spesso usate ma che non cambiano il concetto di base precedentemente introdotto. E' possibile, ad esempio, definire la costante di equilibrio in funzione del numero di moli delle specie considerate, oppure ancora in funzione delle frazioni molari. In qualsiasi caso la si definisca, è sempre possibile ottenere una relazione tra la costante di equilibrio espressa in modo ed in un altro, proprio come fatto tra concentrazione molare e pressione parziale.

La relazione che definisce la costante di equilibrio prende il nome di legge di massa o legge di Guldberg-Waage ed afferma appunto che in una reazione dove è stato raggiunto l'equilibrio dinamico, il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni dei prodotti e dei reagenti ognuno dei quali elevato al proprio coefficiente stechiometrico è una costante.

2.2.1 Punto di Equilibrio di una Reazione

In questa sottosezione si andrà a ragionare su cosa rappresenta il punto di equilibrio di una reazione, com'è possibile intuirne la posizione e come esso si possa modificare anche in base al principio dell'equilibrio mobile. In primo luogo, è possibile effettuare delle considerazioni di tipo qualitativo sulla costante di equilibrio. Infatti, se una reazione è caratterizzata da una costante di equilibrio grande, in genere maggiore di uno, significa che il numeratore, ovvero il prodotto tra i prodotti della reazione, è molto più grande del denominatore. Questo comporta che l'equilibrio viene raggiunto verso la fine della reazione ossia quando la concentrazione dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti. Viceversa, se si ha una reazione caratterizzata da una costante di equilibrio minore di uno, ciò che si verifica è esattamente il contrario, ovvero, la reazione raggiunge l'equilibrio molto presto, ossia quando la concentrazione dei reagenti è maggiore di quella dei prodotti. Di conseguenza, già semplicemente attraverso il calcolo della costante di equilibrio si può ottenere un'idea di quale sia il punto di equilibrio di una reazione.

Tuttavia, ci si può chiedere, cosa succede se il punto di equilibrio di una reazione non è compatibile con i requisiti prefissati per un determinato progetto (ad esempio, nel caso di HTM Monopropellant thruster, si vuole dissociare quanto più propellente possibile, perossido di idrogeno o idrazina che sia, tuttavia, in assenza di modifiche al punto di equilibrio non si sarà mai in grado di dissociarlo completamente). In questo caso, risulta utile conoscere dei metodi in grado di spostare il punto di equilibrio verso le specie chimiche che si desidera ottenere. In letteratura, esiste un principio molto famoso, il principio dell'equilibrio mobile, detto anche principio di Le Chatelier dal nome del suo ideatore, che fornisce informazioni utili in riguardo. Esso afferma che se un equilibrio chimico è sottoposto ad un'azione perturbatrice esterna, l'equilibrio si sposterà facendo variare le concentrazioni delle specie chimiche coinvolte in modo da minimizzare gli effetti della perturbazione stessa.

Si elencano, adesso, le diverse perturbazioni che possono modificare l'equilibrio chimico di una reazione:

- **Variazione delle concentrazioni:** Considerando una generica reazione, che si trova in equilibrio dinamico, modificare la concentrazione di reagenti o prodotti porta, per il principio di Le Chatelier, ad una variazione del punto di equilibrio. Si ipotizzi di diminuire la concentrazione dei prodotti della reazione generica in equilibrio. Il punto di equilibrio tenderà a spostarsi in modo da riportare la concentrazione dei prodotti al valore precedente la modifica. Quindi, ciò che accade è che aumenta la concentrazione dei prodotti e si riduce quella dei reagenti. Viceversa, se si modifica il punto di equilibrio con un aumento della concentrazione di una specie chimica, i reagenti ad esempio, si verifica l'esatto

contrario e l'equilibrio tenderà a spostarsi verso la direzione opposta, nel caso in esame aumenterà la concentrazione dei prodotti e diminuirà quella dei reagenti per rispondere alla perturbazione esterna ovvero l'aumento della concentrazione dei reagenti.

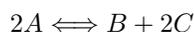
- **Variazione della pressione:** Questa particolare tipologia di perturbazione non è applicabile con solidi e liquidi in quanto si possono considerare totalmente incompressibili⁸ mentre può essere sfruttata per modificare l'equilibrio chimico di una reazione in fase gassosa. Si consideri, dunque, un contenitore perfettamente sigillato contenente delle specie chimiche reattive, allo stato gassoso, in equilibrio dinamico. Si supponga di poter aumentare la pressione all'interno del contenitore, ciò che si verifica è che l'equilibrio chimico tenderà a spostarsi in modo da minimizzare l'aumento di pressione a cui è stato sottoposto, proprio come stabilito dal principio di Le Chatelier. Risulta spontaneo chiedersi come modificare il punto di equilibrio possa andare a cambiare la pressione all'interno del contenitore. Richiamando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT \quad (62)$$

Dove:

- P indica la pressione all'interno del contenitore
- V indica il volume del contenitore
- n indica il numero di moli complessive presenti in condizioni di equilibrio
- R rappresenta la costante dei gas universale
- T indica la temperatura del gas in equilibrio

E considerando una generica equazione del tipo:



Andare a contrastare un aumento di pressione porterà l'equilibrio a spostarsi verso i reagenti, ovvero l'obiettivo è quello di ridurre il numero di moli presenti nel contenitore in modo da diminuire la pressione del gas, infatti dall'equazione di stato dei gas perfetti si può notare che $P \propto n$, di conseguenza ciò che si verifica è un'espansione del gas all'interno del contenitore (se si riducono le moli presenti nel contenitore le moli restanti hanno più spazio da poter occupare secondo il principio per cui un gas tende ad occupare tutto lo spazio a sua disposizione). Va, inoltre, precisato che tale perturbazione non ha effetti su una reazione dove il numero di moli dei reagenti coincide con quello dei prodotti. In questo caso si dice che l'equilibrio è indifferente ad un mutamento della pressione.

- **Variazione della temperatura:** Perturbando l'equilibrio chimico attraverso una variazione di temperatura, ad esempio un aumento della temperatura delle specie chimiche, proprio come stabilito dal principio di Le Chatelier l'equilibrio si sposta in modo da minimizzarne gli effetti. Prima di procedere risulta necessario dare la definizione di reazione esotermica e reazione endotermica:

- Una reazione si dice esotermica quando progredendo essa produce energia insieme ai prodotti aumentando la temperatura finale delle specie chimiche.
- Una reazione si dice endotermica quando assorbe energia per progredire e di conseguenza riduce la temperatura del sistema.

Bisogna anche sottolineare che se una reazione è esotermica in una direzione allora sarà endotermica nella direzione opposta e viceversa. Di conseguenza, andando a considerare una reazione esotermica, un aumento di temperatura del sistema porterà il punto di equilibrio a spostarsi verso i reagenti in modo da ridurre la temperatura del sistema. Viceversa se una reazione fosse endotermica, un aumento di temperatura porterà l'equilibrio a spostarsi verso i prodotti. Tuttavia, si è visto

⁸Si ricorda che un fluido viene definito incompressibile quando le variazioni di volume a cui è soggetto a causa di variazioni di pressione non sono significative.

nella sezione 2.1.2 che una variazione di temperatura comporta anche una modifica della costante di equilibrio di una reazione. In particolare, la costante cinetica è data dal rapporto tra la costante di equilibrio della reazione in avanti e la costante di equilibrio della reazione opposta. Queste costanti sono ambedue funzione della temperatura. Attraverso osservazioni di tipo qualitativo è possibile capire come varia la costante cinetica della reazione reversibile. Osservando il grafico di sotto si può notare come l'energia di attivazione di una generica reazione esotermica presenti un'energia di reazione inversa decisamente maggiore rispetto a quella diretta.

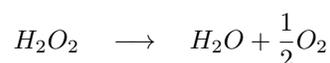


Figura 10: Grafico Energia di Attivazione di una Reazione Esotermica

Ricordando che la costante di equilibrio di una reazione è più sensibile a variazioni di temperatura per alti valori dell'energia di attivazione, come visto nel paragrafo 2.1.2, un aumento di temperatura porta la reazione inversa ad avvenire più velocemente di quella diretta, ovvero la costante di equilibrio inversa k_b cresce più velocemente con la temperatura rispetto alla costante di equilibrio diretta k_f e di conseguenza essendo la costante cinetica il rapporto tra le due, essa tenderà a diminuire all'aumentare della temperatura e l'equilibrio si sposterà verso i reagenti come descritto.

2.3 Entalpia Standard di Formazione

Si è visto nella precedente sezione come una reazione può essere esotermica oppure endotermica. Tuttavia, non si è ancora data una definizione del calore rilasciato o assorbito dalla reazione. Per comprendere meglio, si prenda in esame la seguente reazione di decomposizione:



Si suppone, inoltre, che H_2O_2 si trovi ad una temperatura di riferimento T_{rif} all'inizio della reazione e che essa avvenga a pressione costante. Nota la natura esotermica della reazione è possibile affermare che una volta che i reagenti si saranno trasformati in prodotti la temperatura complessiva della miscela sarà aumentata. Se, a questo punto, si volesse far tornare il sistema alla stessa temperatura di partenza sarebbe necessario sottrarre calore ai prodotti fino a che essi non raggiungano T_{rif} . Si definisce, quindi, *calore di reazione* il calore che bisogna somministrare o sottrarre al sistema al fine di riportarlo alla temperatura di partenza. Di conseguenza, è possibile scrivere quanto segue:

$$\Delta H_{T_{rif}}^R = \left(H_{H_2O} + \frac{1}{2}H_{O_2} \right)_{T_{end}} - \left(H_{H_2O} + \frac{1}{2}H_{O_2} \right)_{T_{rif}} \quad (63)$$

Ovvero, si può vedere il calore di reazione come la differenza tra l'entalpia dei prodotti alla temperatura di fine reazione, chiamata T_{end} , e l'entalpia dei prodotti alla temperatura di riferimento T_{rif} . Si ricorda, inoltre,

che all'inizio della trattazione si è fatta l'ipotesi di reazione a pressione costante. Tale ipotesi consente di affermare che durante la reazione l'entalpia totale del sistema deve conservarsi⁹. Di conseguenza, è possibile scrivere un bilancio di entalpia tra i reagenti, posti alla temperatura di riferimento, e i prodotti alla temperatura a cui il sistema si porta a seguito della reazione T_{end} :

$$(H_{H_2O_2})_{T_{rif}} = \left(H_{H_2O} + \frac{1}{2} H_{O_2} \right)_{T_{end}} \quad (64)$$

Andando a sostituire quest'ultimo risultato nella precedente definizione di calore di reazione si ottiene una nuova espressione:

$$\Delta H_{T_{rif}}^R = \left(H_{H_2O} + \frac{1}{2} H_{O_2} - H_{H_2O_2} \right)_{T_{rif}} \quad (65)$$

Ovvero, è possibile definire il calore (o entalpia) di reazione come la differenza tra l'entalpia per mole dei prodotti riportati alla temperatura di riferimento e l'entalpia per mole dei reagenti anch'essa misurata alla temperatura di riferimento. Per il caso in esame, essendo la reazione di decomposizione del perossido di idrogeno esotermica, si ottiene un calore di reazione negativo. Viceversa, andando ad analizzare una reazione endotermica si ottengono dei prodotti a temperatura minore rispetto a quella di partenza, di conseguenza, bisogna fornire calore al sistema al fine di riportare la temperatura al punto di partenza e, quindi, il calore di reazione risulta positivo.

Si è parlato, quindi, di cosa rappresenti il calore di reazione. Ci si chiede, ora, come tale grandezza sia collegata ad un altro parametro molto importante, l'entalpia di formazione. Prima di descrivere tale grandezza è necessario definire cosa si intende per stato standard di una sostanza. Lo stato standard di una sostanza rappresenta la sua forma più stabile in condizioni standard, ovvero ad una temperatura di 298.16 K e ad una pressione di 1 atm. Prendendo in esame una reazione dove sia i reagenti che i prodotti si trovano nel loro stato standard, il calore di reazione che ne scaturisce prende il nome di *entalpia di reazione standard*. Inoltre, se tale reazione porta alla formazione di una specie chimica a partire dai suoi elementi allo stato standard ecco che l'entalpia di reazione standard prende il nome di *entalpia standard di formazione*. Quindi, è possibile definire l'entalpia standard di formazione di una sostanza come *la variazione di entalpia quando una mole di tale sostanza in condizioni standard è formata a partire dai suoi elementi puri allo stato standard*. Di conseguenza, è possibile affermare che tutti gli elementi che si trovano già nel loro stato standard presentano un'entalpia standard di formazione nulla poichè l'energia necessaria affinché si formi una mole di tale sostanza è zero. Nel seguito della trattazione si farà riferimento a tale grandezza con il simbolo h_f^o e la sua unità di misura è kJ/mol . È possibile fornire un'equazione per il calcolo della variazione dell'entalpia standard di formazione:

$$\Delta h_{rea}^o = \sum h_{f_i}^o \cdot \nu_{prod_i} - \sum h_{f_i}^o \cdot \nu_{rea_i} \quad (66)$$

Dove ν_i rappresenta il coefficiente stechiometrico delle varie specie chimiche coinvolte nella reazione. Da questa equazione è possibile, nota l'entalpia standard di formazione delle varie specie chimiche, andare a misurare la variazione di entalpia standard di formazione per la reazione chimica in esame.

Bisogna sottolineare, inoltre, che tale grandezza fornisce delle informazioni circa la stabilità della molecola in esame ed anche sulla natura della reazione che ha portato a tale formazione. A titolo di esempio si prenda in considerazione il carbonio come specie chimica. Esso è presente come elemento puro in natura in due forme, grafite e diamante. Risulta, quindi, spontaneo chiedersi a quale delle due forme associare un'entalpia standard di formazione pari a zero, avendo entalpie molto differenti tra loro. Arbitrariamente si è scelto di indicare con un'entalpia standard di formazione nulla la forma più stabile di carbonio che corrisponde a quella che presenta un'entalpia minore, ovvero la grafite. Tale regola è, in genere, sempre valida tranne che per un elemento, il fosforo, il quale presenta due forme allotropiche differenti proprio come il carbonio, ovvero fosforo rosso e fosforo bianco. Solo in questo caso si associa un'entalpia standard di formazione nulla alla forma con entalpia maggiore, e di conseguenza meno stabile, il fosforo bianco.

⁹Tale affermazione deriva dal primo principio della termodinamica scritto in termini entalpici. Se il sistema è adiabatico ed a pressione costante allora l'entalpia si conserva.

Per quanto concerne, invece, la natura della reazione è bene sottolineare come un'entalpia standard di formazione negativa è associata ad una reazione esotermica mentre un'entalpia standard di formazione positiva indica una reazione endotermica analogamente a come visto per il calore di reazione.

2.4 Il Catalizzatore

Il catalizzatore è quell'elemento che pur non partecipando alla reazione chimica ne permette la riduzione dell'energia di attivazione favorendo la reazione stessa. Bisogna sottolineare che esso non è in grado di modificare l'equilibrio termodinamico della reazione, infatti, le grandezze termodinamiche dipendono esclusivamente dallo stato finale e da quello iniziale mentre un catalizzatore, per definizione, non è in grado di cambiare lo stato finale della reazione quanto piuttosto è capace di accelerarla¹⁰. Per poter studiare quindi l'influenza del catalizzatore è necessario introdurre la cinetica chimica di una reazione, ovvero quella branca che si occupa proprio di analizzare il percorso della reazione. Va osservato, inoltre, che il catalizzatore non partecipando alla reazione è in grado di essere sfruttato per più cicli consecutivi e per tale motivo sono sufficienti piccole quantità di catalizzatore per portare a termine una determinata missione.

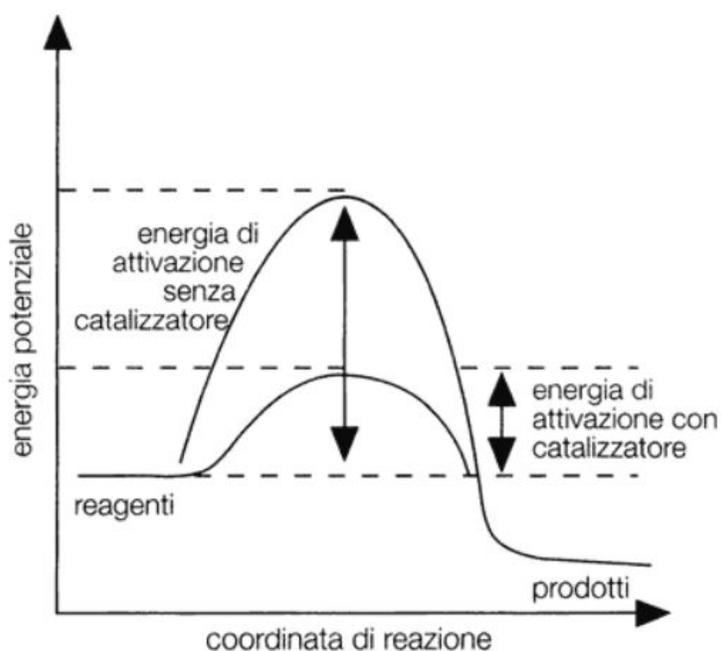


Figura 11: Grafico dell'Energia di Attivazione

Con energia di attivazione si intende l'energia che bisogna fornire ai reagenti, nel caso di monopropellente, idrazina o perossido di idrogeno, per far avvenire la reazione. Dal grafico si evince proprio il ruolo del catalizzatore, infatti, esso riduce l'energia di attivazione portando il motore a consumare meno e questo si riflette in positivo nella ricerca di una propulsione sempre più sostenibile.

2.5 Tipologie di catalizzatori

Esistono diversi tipi di catalizzatori, tuttavia, per semplicità, si tende a suddividerli in tre gruppi principali:

¹⁰Non è del tutto corretto parlare di reazione più veloce anche se visivamente quello che succede quando si catalizza una reazione è esattamente una produzione più rapida di prodotti della reazione. Si può immaginare di visualizzare la reazione dai reagenti ai prodotti come un percorso, il catalizzatore altro non fa che generare un percorso alternativo più breve del precedente

- **Catalizzatori omogenei:** sono caratterizzati dal trovarsi nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti, in genere liquida.
- **Catalizzatori eterogenei:** sono caratterizzati dal trovarsi in una fase differente rispetto ai reagenti ed ai prodotti, in genere il catalizzatore si trova allo stato solido mentre i reagenti, che vengono anche definiti come substrato, si trovano nella fase gassosa o liquida.
- **Biocatalizzatori:** Si tratta in sostanza degli enzimi, ovvero complesse strutture proteiche che riescono a catalizzare le reazioni all'interno di una cellula.

Nonostante ogni famiglia sia differente dall'altra nel processo di catalisi è possibile comunque definire alcune caratteristiche comuni a tutti i catalizzatori. In particolare, si usa definire due numeri che risultano importanti per poter confrontare l'efficienza di diverse tipologie di catalizzatore. I due coefficienti in questione sono il turnover number (TON) ed la turnover frequency (TOF). Il TON rappresenta il numero di cicli che un catalizzatore può effettuare prima di inibirsi. Per comprenderne meglio il significato, ipotizzando di avere una singola molecola di un generico catalizzatore, ed ipotizzando la seguente reazione generica:



Il turnover number rappresenta il numero di molecole A che si trasformano nei prodotti B. Il TOF, invece, non rappresenta altro che il TON per unità di tempo:

$$TOF = \frac{TON}{tempo} \quad (67)$$

Di conseguenza, riprendendo l'esempio precedente esso definisce la quantità di molecole A che una singola molecola di catalizzatore riesce a trasformare in B in un secondo (o qualunque sia la dimensione temporale utilizzata).

2.6 Catalizzatori Eterogenei e Modelli di Adsorbimento

Nel seguente paragrafo si cercherà di descrivere più nel dettaglio il processo di catalisi in un catalizzatore eterogeneo, andando a citare anche alcuni modelli utili su cui basarsi per descrivere la cinetica chimica della reazione di decomposizione catalitica. Si vuole sottolineare, inoltre, che la scelta di analizzare più nel dettaglio questa soluzione non è casuale, infatti, il catalizzatore del perossido di idrogeno, con cui successivamente si andranno a confrontare i risultati ottenuti, appartiene a questa famiglia.

2.6.1 Modelli di Adsorbimento

Col termine adsorbimento si intende l'accumulo di una determinata sostanza, i reagenti chiamati anche substrato, su una superficie catalitica. Tale accumulo porta il substrato a legarsi in siti specifici presenti sulla superficie catalitica chiamati siti attivi. Questo processo rappresenta la prima fase di una reazione chimica in presenza di un catalizzatore mentre la seconda fase viene chiamata desorbimento. Durante questo step il substrato trasformatosi, ormai, nei prodotti si libera dalla superficie catalitica.

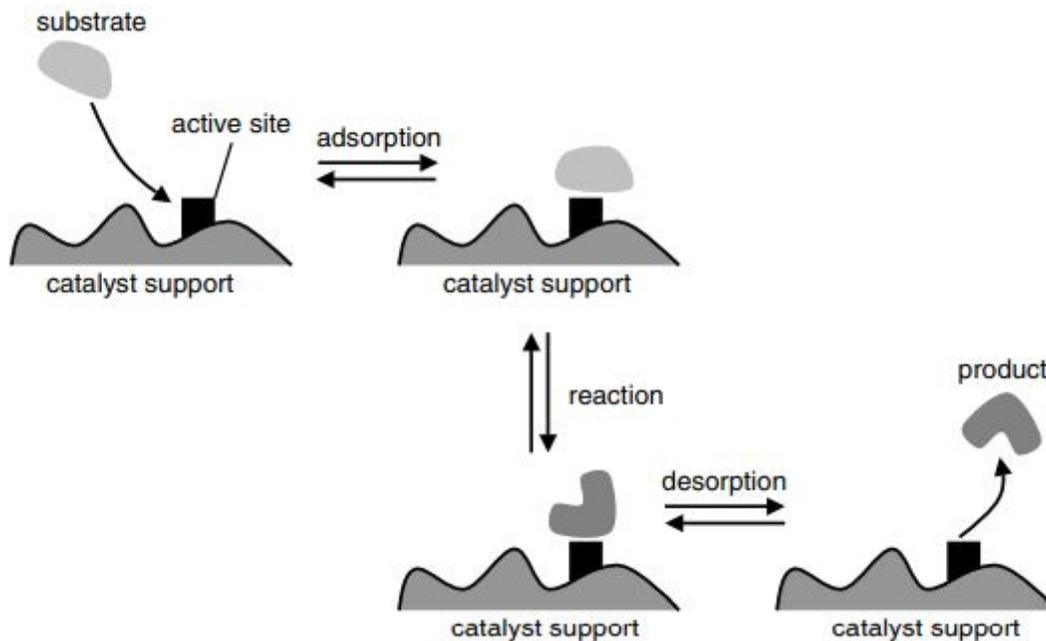


Figura 12: Fasi di una Reazione Catalizzata

Nonostante le nozioni appena esplicate, non si è ancora in grado di modellizzare le fasi di adsorbimento e desorbimento. Al fine di raggiungere questo scopo è necessario definire una funzione di adsorbimento:

$$\Gamma = f(P, T)$$

Tale funzione, al momento del tutto generica, rappresenta il numero di moli adsorbite per unità di area (in modo da svincolarsi dalle dimensioni del catalizzatore) in funzione della pressione e della temperatura del substrato considerato. Bisogna sottolineare inoltre che, nel caso di adsorbimento gas/solido si preferisce diagrammare Γ in funzione della pressione, mentre, nel caso di adsorbimento liquido/solido si preferisce usare la concentrazione molare al posto della pressione. Per comprendere meglio la dipendenza dalla pressione o dalla concentrazione molare, si ipotizzi di avere una soluzione dove il solvente sia acqua, per semplicità, mentre il soluto sia il perossido di idrogeno e si ipotizzi inoltre, di far passare la soluzione attraverso un letto catalitico di dimensioni note. Conoscendo la concentrazione molare di quest'ultimo nella soluzione e conoscendo la funzione di adsorbimento è possibile calcolare la quantità di moli adsorbite nota la dimensione del catalizzatore: Di conseguenza è possibile calcolare quante moli di perossido di idrogeno stanno effettivamente decomponendo in acqua ed idrogeno. Quindi se si fosse in grado di conoscere la funzione di adsorbimento si riuscirebbe ad analizzare le caratteristiche prestazionali del catalizzatore in questione.

Ci si può chiedere che tipo di dipendenza il numero di moli adsorbite abbia rispetto alla pressione o alla concentrazione molare. Riprendendo il caso precedente, una soluzione acquosa, all'aumentare della concentrazione molare del perossido di idrogeno risulta facilmente intuibile che il numero di moli adsorbite deve necessariamente aumentare perchè all'interno della mia soluzione le moli di perossido di idrogeno sono aumentate e quindi aumenta la probabilità che una particella di reagente incontri un sito attivo dove legarsi.

Esistono diverse funzioni di adsorbimento, ognuna delle quali è stata teorizzata sotto opportune ipotesi. Ovviamente, più si cerca di entrare nel dettaglio e quindi si cerca di ridurre le approssimazioni fatte più la forma della funzione di adsorbimento risulta complicata e di difficile trattazione. Vengono fornite alcune soluzioni nel caso in cui la temperatura rimanga costante, in questo modo è possibile diagrammare la funzione di adsorbimento, che prende il nome di isoterma di adsorbimento, rispetto ad una sola variabile ed il

problema risulta semplificato nonostante tale approssimazione non sia necessariamente vera ma dipende dal tipo di reazione chimica che si verifica:

- Isoterma di adsorbimento lineare
- Isoterma di adsorbimento Freundlich
- Isoterma di adsorbimento Langmuir

2.6.2 Isoterma Di Adsorbimento Lineare

L'isoterma di adsorbimento lineare è il modello più semplice realizzabile. Viene chiamata anche isoterma di Henry e presenta la seguente espressione:

$$\Gamma = K_H P \quad (68)$$

In sostanza si ipotizza che i siti adsorbimento abbiano uguale affinità nei confronti delle molecole di adsorbato e che quindi non vi siano dei siti preferenziali. Quest'ipotesi risulta accettabile solo nel caso in cui il ricoprimento dei siti di adsorbimento sia fortemente limitato.

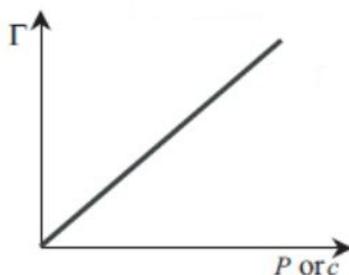


Figura 13: Grafico Isoterma di Henry

2.6.3 Isoterma di Freundlich:

$$\Gamma = K_F P^a \quad (69)$$

Con K_F ed a costanti e minori di uno.

L'isoterma di Freundlich si presta bene a descrivere l'adsorbimento su superfici eterogenee. Infatti, ipotizza che i siti di adsorbimento abbiano affinità diversa con le molecole di adsorbato e ciò fa sì che il processo di adsorbimento avvenga prima nei siti con maggiore affinità e poi in quelli con affinità minore.

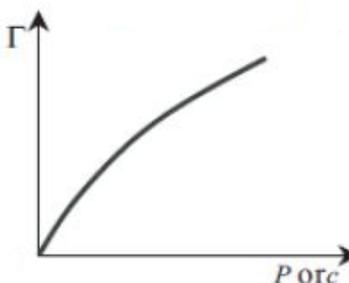


Figura 14: Grafico Isoterma di Freundlich

2.6.4 Isoterma di Langmuir:

L'isoterma di Langmuir risulta spesso efficace per descrivere l'adsorbimento all'interfaccia tra solido e liquido. Per ottenere questa funzione è necessario effettuare alcune ipotesi sul catalizzatore considerato:

- ✓ Adsorbimento monolayer, ovvero una volta che le molecole dei reagenti da catalizzare sono stati adsorbiti dallo strato di catalizzatore, questo secondo strato di molecole non è in grado di fungere da sito per altre molecole di reagente. Ciò non è del tutto vero specialmente nei catalizzatori porosi. Per tale motivo il modello di Langmuir si presta bene a descrivere ciò che accade nelle prime fasi dell'adsorbimento, quando, invece, il numero di siti occupati inizia ad aumentare, per esempio in un gas con un incremento di pressione, tale modello non concorda con i dati sperimentali.
- ✓ Ogni sito di adsorbimento può legare una sola molecola per volta.
- ✓ Ipotesi di superfici omogenee, quindi ogni sito presenta la stessa affinità degli altri a legarsi con i reagenti.
- ✓ L'energia di legame non dipende dalla presenza di altre molecole legate.
- ✓ Saturazione della superficie catalitica per valori grandi di pressione (o concentrazione molare se si è scelto di esprimere la funzione di adsorbimento in funzione di quest'ultima).

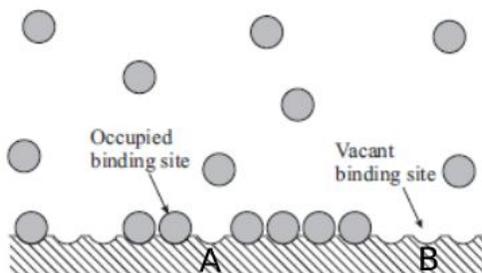


Figura 15: Schema Adsorbimento con Ipotesi di Langmuir

Per comprendere meglio la terza ipotesi, si osservi la figura in alto. Affermare che l'energia di legame di un sito sia indipendente dalla presenza di altre molecole legate sta a significare che il sito A presenta la stessa energia di legame del sito B, un'ipotesi non del tutto vera infatti esistono altri modelli che citeremo solamente dove questa semplificazione non viene considerata.

In questo caso la funzione di adsorbimento presenta la seguente espressione:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{nom} K_L P}{1 + K_L P} \quad (70)$$

Dividendo per Γ_{nom} è possibile definire il ricoprimento superficiale, ovvero l'occupazione relativa dei siti di adsorbimento come segue:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{nom}} = \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (71)$$

Tale parametro rappresenta la percentuale di siti occupati rispetto al totale dei siti occupabili. Invece, K_L non è altro che la costante di equilibrio della reazione da catalizzare, è quindi possibile calcolarla sperimentalmente.

L'occupazione relativa presenta il seguente andamento in funzione della pressione o della concentrazione molare al variare della costante di equilibrio:

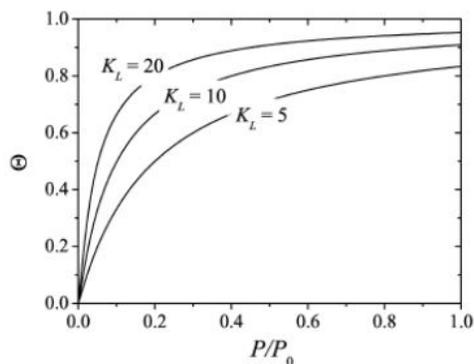


Figura 16: Grafico Isoterma di Langmuir

Esistono, infine, altri modelli più complessi i quali restituiscono risultati più accurati, come ad esempio l'isoterma FFG (Frumkin-Fowler-Guggeneheim), che altro non è che il modello di Langmuir con interazioni laterali tra le molecole adsorbite. In sostanza si è visto che si genera un'energia addizionale da fornire per legare una molecola ad un sito attivo che presenta molecole adsorbite nelle vicinanze e quest'energia dipende dal numero di molecole adsorbite vicine. Un'altra soluzione molto utilizzata è il modello di adsorbimento BET (Brunauer-Emmett-Teller), il quale presenta dei buoni risultati nel caso di adsorbimento all'interfaccia solido/gas e costituisce la migliore strada per ottenere risultati attendibili sull'adsorbimento in solidi porosi. Esso costituisce un'evoluzione dell'isoterma di Langmuir in quanto tiene conto del fatto che le molecole di gas una volta adsorbite dalla superficie catalitica creino un secondo strato di materiale in grado di adsorbire gas e di conseguenza si perde l'ipotesi semplificativa di catalizzatore monolayer.

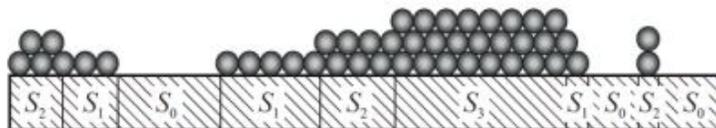


Figura 17: Schema Adsorbimento Modello BET

2.7 Adsorbimento su Catalizzatori Porosi

Lo sviluppo di solidi porosi utilizzati come catalizzatori sta progredendo molto rapidamente negli ultimi anni. Il motivo principale che ha portato al loro sviluppo è la possibilità di consumare la minima quantità di materiale limitando il più possibile il peso, cosa sempre molto gradita in ambiente aerospaziale dove le masse in gioco hanno un ruolo importantissimo.

Tali materiali presentano delle caratteristiche fisiche e di adsorbimento che dipendono dalla natura porosa del solido, in particolare da:

- Area superficiale dei pori
- Forma del poro, la forma in genere adoperata è quella a collo di bottiglia
- Dimensioni del poro

Nei materiali porosi l'isoterma di adsorbimento non coincide con quella di desorbimento, generando un fenomeno di isteresi di non facile trattazione. Questa peculiarità è dovuta al fenomeno termodinamico di condensazione/evaporazione che avviene all'interno dei pori. Osservando la figura in basso (figura 13) si può notare un esempio del processo di adsorbimento nel caso di poro a collo di bottiglia. Una volta che il gas è entrato nella cavità inizia la fase di adsorbimento accompagnata dalla condensazione del gas fino al

totale riempimento del poro. Va sottolineato che questo processo è funzione del raggio interno della cavità, di conseguenza la topologia del poro influenza anch'essa il fenomeno di isteresi che si genera. A questo processo segue la fase di desorbimento ed evaporazione dal poro, questa volta governata dal collo che presenta raggio più piccolo, ed il ciclo può ricominciare.

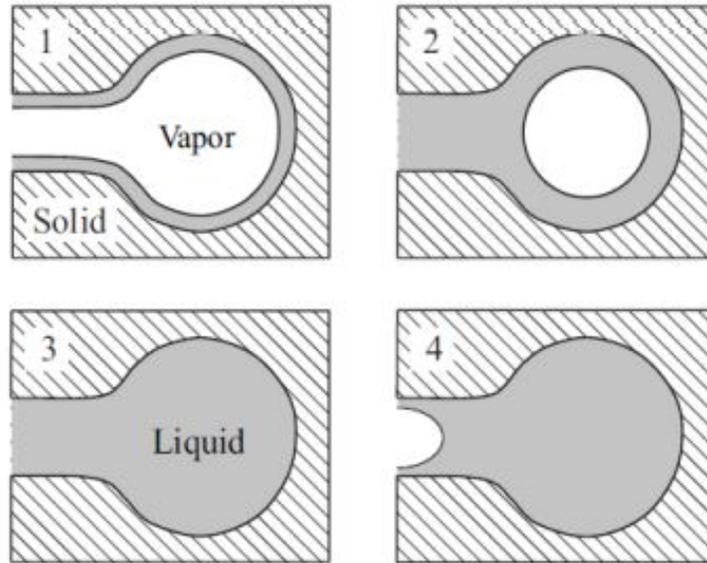


Figura 18: Fasi dell'Adsorbimento su Materiali Porosi

Questo è ciò che si verifica nel caso di adsorbimento solido/gas. Invece, se si trattasse di un adsorbimento solido/liquido, per esempio nel caso di una soluzione di perossido di idrogeno, il processo di adsorbimento viene influenzato dalla soluzione e si modifica in due punti chiave. Il primo è che la molecola adsorbita dalla superficie catalitica deve andare poi a sostituire la molecola di solvente. Per comprendere meglio, se inizialmente si ha una soluzione acqua-perossido di idrogeno, una volta che il solvente, ovvero il perossido di idrogeno, si lega al catalizzatore la nuova molecola che si viene a formare deve sostituire la molecola di perossido di idrogeno che si è legata. Il secondo punto chiave è che la molecola da adsorbire deve rinunciare a parte delle sue interazioni con il solvente per farlo, cosa che non succede nel caso di un gas. Ciò che ne consegue è che si può sfruttare questa proprietà per esempio con soluti idrofobi in modo tale che il processo di adsorbimento venga favorito. In poche parole le molecole sono in grado di adsorbirsi non solo a causa di interazioni attrattive con la superficie del catalizzatore, ma anche per scarsa affinità con il solvente. Inoltre, nel caso di adsorbimento solido/liquido l'ipotesi di monolayer è sufficiente per ottenere dei risultati attendibili in quanto il solvente è in grado di schermare le interazioni con l'adsorbente e per tale motivo gli adsorbimenti multilayer sono molto rari.

Infine, viene fornito un grafico che mostra il processo di isteresi in un solido poroso. Si specifica che i numeri presenti definiscono le fasi del processo di adsorbimento congruamente a quanto visto nella figura 19:

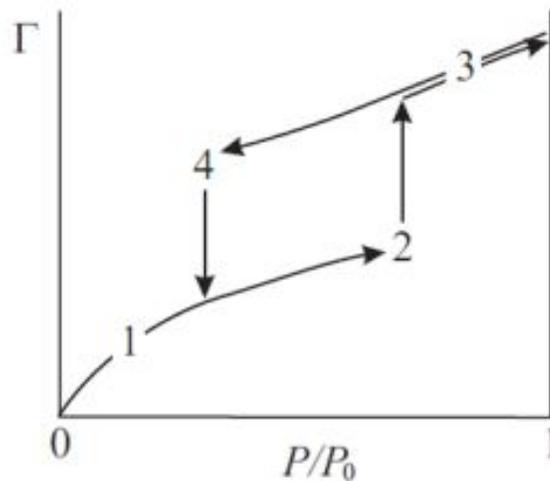


Figura 19: Grafico Funzione di Adsorbimento per Materiali Porosi

Va sottolineato come, dalle dimensioni del ciclo di isteresi sia possibile ottenere una stima del volume totale dei pori accessibile alla fase vapore. Inoltre, dalla sua forma si possono trarre indicazioni sul tipo di porosità presente nel materiale. Tuttavia, si tratta di tecniche per il calcolo di proprietà di un determinato catalizzatore, in questa trattazione non si entrerà così nel dettaglio sul loro calcolo ma si andranno a considerare dei valori tipici per catalizzatori di questo genere.

2.8 Velocità di Reazione con Catalizzatore, il Modello di Langmuir-Hinshelwood

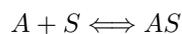
Nel capitolo precedente è stato descritto il comportamento del rateo di reazione nel caso di reazioni chimiche di ordine zero ed ordine uno. Nel caso in cui la reazione risulti catalizzata, tuttavia, tale comportamento viene per forza di cose modificato e le equazioni in grado di descrivere il rateo di reazione cambiano di conseguenza. Per analizzarne il comportamento si introduce il modello di Langmuir-Hinshelwood, il quale è valido per la maggior parte dei catalizzatori eterogenei. Tale modello ipotizza che il reagente venga prima adsorbito dalla superficie e solo in un secondo momento avvenga la reazione in grado di generare i prodotti. Si supponga, ora, di avere la seguente reazione chimica:



Si decide di voler catalizzare tale reazione, chiamando la superficie catalitica S ed il numero totale di siti attivi N_s . Il modello Langmuir-Hinshelwood suddivide la reazione catalizzata in tre reazioni elementari:

- Adsorbimento
- Formazione dei prodotti
- Desorbimento

La prima fase della reazione è quella che porta i reagenti, in questo caso A , a legarsi alla superficie catalitica, l'adsorbimento appunto:



Si tratta di un processo reversibile per tanto questo primo processo può avvenire da sinistra verso destra, ed è caratterizzato da una costante di equilibrio k_{f1} dove f sta per 'forward', oppure da destra verso sinistra. Questo secondo caso sarà anch'esso caratterizzato da una costante di equilibrio diversa dalla prima che verrà definito k_{b1} , con b che sta per 'backward'.

A questo punto, si può passare al calcolo del rateo di reazione di adsorbato, r , che sarà dato dalla velocità con la quale si producono molecole di adsorbato meno la velocità con cui quest'ultime percorrono la reazione all'indietro:

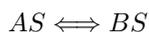
$$r_1 = k_{f1}[A]\theta_S - k_{b1}\theta_A \quad (72)$$

Dove col termine $[A]$ si definisce la concentrazione molare dei reagenti, mentre i termini θ_i sono parenti stretti della funzione di adsorbimento ed il suo significato è stato ben definito nel paragrafo 2.2.4. Nello specifico il termine θ_S rappresenta la percentuale di siti non occupati mentre col termine θ_A si è definita la percentuale di siti occupati da A. Si può notare che definendo anche θ_B come la percentuale di siti occupata da B¹¹, si possa ottenere la percentuale di siti liberi come funzione dei siti occupati da A e quelli occupati da B:

$$1 = \theta_A + \theta_B + \theta_S \quad (73)$$

$$\theta_S = 1 - (\theta_A + \theta_B) \quad (74)$$

Andando avanti col processo di adsorbimento la seconda reazione chimica che è possibile scrivere è quella che da una molecola di reagente adsorbito permetta di ottenere una molecola di prodotto adsorbito:



Anche in questo caso la reazione è reversibile, risulta quindi possibile, definire due costanti di equilibrio, una per la reazione in avanti k_{f2} ed una per la reazione all'indietro k_{b2} . E' possibile, ora, definire un nuovo modo per il calcolo del rateo di reazione che in modo analogo a prima presenta la seguente forma:

$$r_2 = k_{f2}\theta_A - k_{b2}\theta_B \quad (75)$$

Infine, si ha il processo di desorbimento dei prodotti da parte della superficie catalitica, ovvero quel processo dove le molecole di prodotti adsorbite si slegano dalla superficie catalitica. Si tratta ancora una volta di una reazione reversibile che può essere riassunta nel seguente modo:



Analogamente alle due fasi precedenti è possibile definire un rateo della reazione r_3 e delle costanti di equilibrio delle reazioni, k_{f3} e k_{b3} . La formula per il calcolo del rateo di reazione che si ottiene è la seguente:

$$r_3 = k_{f3}\theta_B - k_{b3}[B]\theta_S \quad (76)$$

Come si è visto, quindi, la reazione complessiva presenta tre fasi ognuna delle quali caratterizzata da un proprio rateo di reazione. Ci si chiede ora quale sia il rateo di reazione dell'equazione chimica globale, r . Erroneamente si potrebbe pensare che esso si ottenga da una media tra i tre ratei ottenuti, oppure ancora come somma di quest'ultimi. In realtà, si è visto sperimentalmente che nessuna di queste strade è quella corretta. La soluzione che descrive correttamente il problema considerato è:

$$r = \min \{r_1, r_2, r_3\} \quad (77)$$

Ovvero, il rateo di reazione è dettato dalla reazione elementare più lenta che viene definita rate-determining step.

2.8.1 Esempio Dimostrativo: Calcolo Rateo di Reazione

A titolo d'esempio si può supporre che il rate-determining step sia dato dalla seconda reazione elementare, la reazione sulla superficie catalitica, mentre le fasi di adsorbimento e di desorbimento siano in equilibrio.

¹¹Bisogna ricordare che per il modello di Langmuir-Hinshelwood la trasformazione dei reagenti in prodotti avviene interamente quando la molecola è legata alla superficie catalitica.

Quest'ultima affermazione implica che la velocità con cui i reagenti della reazione considerata si trasformano in prodotti è la stessa con cui i prodotti tornano reagenti, per tale motivo è possibile riscrivere le equazioni 73 e 77 come segue:

$$\begin{cases} k_{f1}[A]\theta_S = k_{b1}\theta_A \\ k_{f3}\theta_B = k_{b3}[B]\theta_S \end{cases} \quad (78)$$

$$\begin{cases} \theta_A = K_A[A]\theta_S \\ \theta_B = K_B[B]\theta_S \end{cases} \quad (79)$$

Con K_A e K_B costanti di equilibrio, calcolabili attraverso l'equazione di Arrhenius oppure con l'equazione di Eyring per una accuratezza maggiore.

Essendo riusciti ad ottenere, adesso, un'espressione del ricoprimento superficiale dei reagenti e dei prodotti è possibile andarli a sostituire nell'equazione 20 al fine di definire un'espressione del rateo di reazione, si ottiene quanto segue:

$$r_2 = k_{f2}\theta_A - k_{b2}\theta_B = k_{f2}K_A[A]\theta_S - k_{b2}K_B[B]\theta_S \quad (80)$$

Come si era visto precedentemente, risulta possibile esprimere la percentuale di siti attivi θ_S come una funzione di θ_B e di θ_B . Di conseguenza, andando a sostituire anche in questo caso le espressioni trovate, si ricava:

$$\theta_S = 1 - (\theta_A + \theta_B) = 1 - (K_A[A] + K_B[B])\theta_S \quad (81)$$

$$\theta_S = \frac{1}{1 + K_A[A] + K_B[B]} \quad (82)$$

Andando, ora, a sostituire quest'espressione appena ricavata si riesce ad ottenere la relazione del rateo di reazione richiesta:

$$r = \frac{k_{f2}K_A[A] - k_{b2}K_B[B]}{1 + K_A[A] + K_B[B]} \quad (83)$$

In definitiva, si può affermare che conoscendo il valore delle costanti di equilibrio, ad esempio da misurazioni sperimentali fatte al banco, e note le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti è possibile ottenere una stima del rateo di reazione semplificando il modello della catalisi attraverso l'ipotesi che la reazione sulla superficie catalitica sia il rate-determining step.

3 Meccanica dei Fluidi

L'obiettivo del seguente capitolo è quello di descrivere attraverso opportune equazioni il moto di un fluido. Il moto dei fluidi è governato da delle leggi fisiche fondamentali che prendono il nome di leggi di conservazione:

- Legge di conservazione della massa
- Legge di conservazione della quantità di moto
- Legge di conservazione dell'energia

Bisogna, inoltre, sottolineare come tali leggi siano sufficienti a descrivere il comportamento dinamico di un fluido non reattivo. Se, in alternativa, si volesse analizzare un fluido reattivo risulterebbe necessario aggiungere un'altra equazione per chiudere il sistema ovvero l'equazione di conservazione delle specie chimiche coinvolte nella reazione.

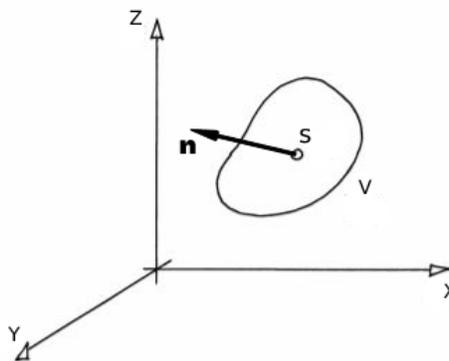
Per poter definire tali leggi fondamentali è possibile applicare due approcci diversi ma collegati tra loro. Il primo prende il nome di approccio euleriano, consiste nell'introdurre un volume di controllo fisso nello spazio e permeabile e vedere cosa accade all'interno di esso per effetto del fluido che lo attraversa. Il secondo, invece, viene chiamato approccio lagrangiano e si tratta di seguire la variazione nel tempo e nello spazio di una particella elementare di massa infinitesima lungo la sua traiettoria. Di conseguenza, si può riassumere dicendo che il punto di vista euleriano consente di descrivere le proprietà di un fluido all'interno di una porzione di spazio ben definito e limitato mentre il punto di vista lagrangiano permette di seguire una particella fluida lungo tutta la sua traiettoria, tuttavia, si tratta di un approccio poco pratico in quanto una piccola porzione di fluido contiene troppe particelle per poter seguire la traiettoria di ciascuna di esse singolarmente.

Infine, è possibile esprimere le equazioni di conservazioni in due differenti forme:

- Forma integrale, la quale prende in considerazione un volume di fluido finito.
- Forma differenziale, la quale prende in considerazione un volume di fluido infinitesimo ma sufficientemente grande da poter garantire l'ipotesi di fluido continuo.

3.1 Legge di Conservazione della Massa

Si prenda in considerazione una porzione di fluido caratterizzata da una superficie S e un volume V .



Si ipotizzi, inoltre, che tale fluido sia caratterizzato da una velocità \mathbf{q} che è possibile definire nel seguente modo:

$$\mathbf{q} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j} + w\mathbf{k} \quad (84)$$

Dove u , v e w rappresentano le componenti di velocità del fluido lungo rispettivamente le direzioni x , y , z . Prendendo in considerazione un volumetto elementare dV all'interno del volume di controllo e definendo con ρ la densità del fluido è possibile esprimere la massa elementare contenuta all'interno del volumetto come segue:

$$dm = \rho dV$$

La massa di fluido contenuta all'interno del volume varia nel tempo a causa della variazione del flusso di massa che attraversa la superficie e di conseguenza si può affermare che dipende dal flusso entrante, ovvero dalla quantità di massa che entra nel volume di controllo, e dal flusso uscente, la massa che esce dal suddetto volume. E' possibile, quindi, scrivere un'equazione di bilancio tra la variazione di massa nel tempo ed il flusso di massa entrante ed uscente attraverso la superficie, la quale prende il nome di legge di conservazione della massa in forma integrale:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho dV = - \int_S \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + S_r \quad (85)$$

Dove \mathbf{n} rappresenta il versore normale alla superficie, mentre S_r è un termine di sorgente e rappresenta una generazione di massa per altri motivi indipendenti dal flusso, ad esempio reazioni chimiche. In generale, si può quindi affermare che *la variazione di una grandezza nel tempo è uguale al flusso netto di tale grandezza attraverso la superficie di controllo S più i termini sorgente*.

Bisogna, inoltre, sottolineare che viene posto un segno meno di fronte all'integrale di superficie in quanto la velocità \mathbf{q} viene considerata positiva se uscente dalla superficie, in questo modo la variazione di massa nel tempo sarà legata all'opposto del flusso uscente.

Dalla legge di conservazione in forma integrale è possibile passare a quella in forma differenziale. Per fare ciò è necessario applicare il teorema della divergenza di Gauss il quale afferma che *il flusso di un campo vettoriale attraverso una superficie chiusa è pari all'integrale della divergenza del suddetto campo nella regione racchiusa dalla superficie stessa*. Di conseguenza è possibile scrivere quanto segue:

$$\int_S \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) dV \quad (86)$$

Dove l'operatore nabla ∇ appena introdotto viene definito nel seguente modo:

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$$

Si ipotizzi, ora, per semplicità $S_r=0$, è possibile raccogliere i termini della legge di conservazione della massa sotto un unico integrale, ottenendo:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho dV + \int_S \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = 0 \quad (87)$$

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho dV + \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) dV = 0 \quad (88)$$

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) \right) dV = 0 \quad (89)$$

essendo tale relazione valida per un qualsiasi volume arbitrario, essa vale quindi anche localmente. Ciò vuol dire che la funzione integranda deve essere nulla. Si può, dunque, scrivere la legge di conservazione

della massa, chiamata anche equazione di continuità, in forma differenziale:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = 0 \quad (90)$$

Si procede, ora, sviluppando l'equazione:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (91)$$

Si possono, quindi, definire le seguenti derivate:

- $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ rappresenta la variazione locale della densità rispetto al tempo
- $\mathbf{q} \nabla \rho$ prende il nome di derivata convettiva e rappresenta la variazione di densità dovuta alla velocità del flusso

Infine, è possibile anche definire la derivata totale, detta anche derivata di Lagrange, la quale rappresenta la variazione complessiva della particella nel tempo:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \rho \quad (92)$$

In definitiva, si può quindi scrivere l'equazione di continuità in forma differenziale facendo comparire la derivata lagrangiana:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (93)$$

3.1.1 Esempio: Condotto a Sezione Variabile

Per comprendere meglio come applicare l'equazione di continuità, si prenda in considerazione il condotto a sezione variabile in figura:

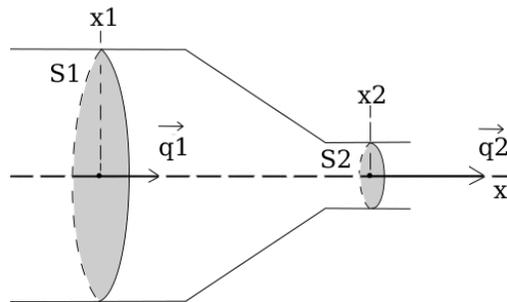


Figura 20: Condotto a Sezione Variabile

Nota la geometria del condotto e la velocità del fluido in ingresso (\mathbf{q}_1) si vuole calcolare la velocità del flusso a valle della strozzatura (\mathbf{q}_2). Si procede, quindi, applicando la legge di conservazione della massa in forma integrale, nell'ipotesi di flusso stazionario¹² ed in assenza di sorgenti di massa:

$$\int_S \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

$$\int_{S_1} \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{S_2} \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_{S_L} \rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

¹²Con flusso stazionario si intende un flusso il cui moto è indipendente dal tempo, ovvero $\frac{\partial}{\partial t}(\dots) = 0$

L'integrale sulla superficie laterale è nullo in quanto vale la condizione di tangenza, ovvero la velocità del flusso, in prossimità della parete, è tangente alla parete stessa. Di conseguenza, il prodotto scalare tra la velocità del flusso e la normale alla superficie laterale S_L è nullo. Si ottiene, quindi, quanto segue:

$$[\rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} S]_1 + [\rho \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} S]_2 = 0$$

Si ricordano, inoltre, le espressioni delle velocità e delle normali alle due stazioni indicate:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 &= q_1 \mathbf{i} & \mathbf{q}_2 &= q_2 \mathbf{i} \\ \mathbf{n}_1 &= -n_1 \mathbf{i} & \mathbf{n}_2 &= n_2 \mathbf{i} \end{aligned}$$

Di conseguenza, l'equazione di bilancio della massa assume la seguente forma:

$$\begin{aligned} -\rho_1 q_1 S_1 + \rho_2 q_2 S_2 &= 0 \\ \rho_1 q_1 S_1 &= \rho_2 q_2 S_2 \end{aligned}$$

Infine, sotto l'ipotesi di fluido incompressibile si può affermare che:

$$\rho_1 = \rho_2$$

Di conseguenza la legge di bilancio della massa assume una forma ben più nota, ovvero, la conservazione della portata volumica:

$$q_1 S_1 = q_2 S_2 = \text{cost}$$

3.2 Legge di Conservazione della Quantità di Moto

Analogamente a come visto nel paragrafo precedente è possibile andare a scrivere un'equazione di bilancio della quantità di moto. La quantità di moto infinitesima viene espressa dalla seguente quantità:

$$d\mathbf{Q} = \rho \mathbf{q} dV$$

Mentre, l'espressione che si ottiene dal bilancio è la seguente:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{q} dV = - \int_S (\rho \mathbf{q}) \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + S_r \quad (94)$$

In questo caso, i termini sorgente S_r rappresentano le forze che agiscono sulla massa di fluido all'interno del volume ed hanno duplice natura:

- **Forze di Volume F_V** : si tratta di forze che agiscono sulle particelle interne al volume di controllo, come ad esempio, la forza peso oppure ancora le forze elettrostatiche o la forza centrifuga. E' possibile riscrivere le forze di volume agenti su un volumetto elementare di fluido nel seguente modo:

$$d\mathbf{F}_V = \rho \mathbf{f} dV$$

Dove \mathbf{f} rappresenta la densità delle forze di volume¹³ e può essere vista nel seguente modo:

$$\mathbf{f} = f_x \mathbf{i} + f_y \mathbf{j} + f_z \mathbf{k}$$

¹³Per comprendere meglio, se sul fluido in esame agisse solamente la forza peso, come forza di volume, allora \mathbf{f} sarebbe pari all'accelerazione gravitazionale \mathbf{g} .

- **Forze di Superficie \mathbf{F}_S** : Si tratta di tutte quelle forze che agiscono sulla superficie che delimita il volume di controllo. Si prenda in considerazione una superficie S appartenente al volume di controllo che contenga un punto generico P e si indichi con \mathbf{n} la normale alla superficie S nel punto P . Il fluido all'interno del volume di controllo, esercita una forza \mathbf{F}_S sulla superficie stessa. E' possibile definire la tensione esercitata sul punto P , ovvero la forza per unità di superficie, come:

$$\sigma = \lim_{S \rightarrow 0} \frac{\mathbf{F}_S}{S}$$

Si tratta di un vettore scomponibile in tre direzioni, una normale n e due tangenziali alla superficie \mathbf{t}_1 e \mathbf{t}_2 :

$$\sigma = \sigma_n \mathbf{n} + \sigma_{t_1} \mathbf{t}_1 + \sigma_{t_2} \mathbf{t}_2$$

Dove σ_n prende il nome di sforzo normale, mentre σ_{t_1} e σ_{t_2} rappresentano gli sforzi tangenziali. Si può dimostrare che lo stato di tensione di un fluido è definito in ogni punto se sono noti gli sforzi σ lungo tre direzioni indipendenti tra loro. E' possibile, quindi, definire una matrice $\bar{\sigma}$ che prende il nome di tensore degli sforzi superficiali:

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (95)$$

Si può dimostrare che tale matrice è simmetrica, quindi, presenta solo sei componenti indipendenti¹⁴. Gli elementi diagonali rappresentano lo sforzo normale che agisce in un punto lungo tre direzioni indipendenti, mentre, gli altri elementi della matrice definiscono gli sforzi tangenziali. Si possono suddividere le forze di superficie in due gruppi:

- Forze di pressione
- Forze viscosive

Analizzando un fluido in quiete, si osserva che il tensore degli sforzi assume la seguente forma:

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_x & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_z \end{bmatrix} \quad (96)$$

Preso un generico punto del fluido, il vettore degli sforzi riferito ad una determinata superficie risulta sempre normale ad essa. Ciò significa che su un fluido in quiete agiscono solo sforzi normali, mentre quelli tangenziali sono nulli. Tali sforzi sono di natura compressiva e coincidono con la pressione idrostatica del fluido, ovvero, si può affermare che, su un fluido in quiete agiscono solo forze di pressione. Di conseguenza è possibile riscrivere il tensore degli sforzi nel seguente modo:

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} \quad (97)$$

Dove il segno meno davanti alla pressione serve ad indicarne il carattere compressivo. Prendendo, invece, in esame un fluido in movimento, il tensore degli sforzi può essere visto come somma di due contributi, uno dettato dalle forze di pressione e l'altro dovuto alle forze viscosive. Si può dimostrare che tale tensore presenta la seguente dicitura:

$$\bar{\sigma} = -p\bar{I} + \bar{\tau} \quad (98)$$

¹⁴Questo risultato si ottiene come conseguenza dell'equilibrio alla rotazione di un volumetto elementare.

Dove $-p\bar{I}$ rappresenta il contributo delle forze di pressione¹⁵ mentre $\bar{\tau}$ definisce una matrice con traccia nulla e rappresenta il contributo delle forze viscosi. Di conseguenza, è possibile esprimere il tensore degli sforzi nel seguente modo:

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} -p & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & -p & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & -p \end{bmatrix} \quad (99)$$

Si può, adesso, andare a rielaborare l'equazione di bilancio della quantità di moto sostituendo i termini sorgente con quanto ricavato precedentemente ed ottenere in questo modo *la legge di conservazione della quantità di moto in forma integrale*:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{q} dV + \int_S (\rho \mathbf{q}) \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = \int_S \bar{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS + \int_V \rho \mathbf{f} dV \quad (100)$$

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{q} dV + \int_S (\rho \mathbf{q}) \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = - \int_S p \bar{I} \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \bar{\tau} \cdot \mathbf{n} dS + \int_V \rho \mathbf{f} dV \quad (101)$$

Come visto in precedenza per l'equazione di continuità è possibile passare dalla legge di bilancio della quantità di moto in forma integrale a quella in forma differenziale sfruttando il teorema della divergenza di Gauss:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{q}) dV + \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} \mathbf{q}) dV = - \int_V \nabla p dV + \int_V \nabla \cdot \bar{\tau} dV + \int_V \rho \mathbf{f} dV \quad (102)$$

$$\int_V \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{q}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} \mathbf{q}) \right] dV = \int_V [-\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f}] dV \quad (103)$$

Poichè i due termini si eguagliano per qualsiasi volume arbitrario scelto, anche i termini integrandi devono equivalersi. Si ottiene, quindi, *la legge di conservazione della quantità di moto in forma differenziale*:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{q}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} \mathbf{q}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f} \quad (104)$$

A differenza dell'equazione di continuità, si tratta di una legge vettoriale, per cui è possibile scomporla lungo le tre direzioni ottenendo in definitiva tre equazioni indipendenti.

Prima di far ciò, risulta conveniente andare a svolgere alcune operazioni su tale equazione in modo da semplificarne l'espressione:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{q} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) + \rho \mathbf{q} \nabla \cdot \mathbf{q} = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f} \quad (105)$$

Si prendano in considerazione, ora, i seguenti termini presenti nell'equazione in alto:

$$\mathbf{q} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = \mathbf{q} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) \right] = 0 \quad (106)$$

Si può notare come raccogliendo la velocità del flusso si ottiene all'interno delle parentesi l'equazione di continuità vista nel paragrafo precedente, di conseguenza è possibile annullare tutto il termine e la legge di

¹⁵La pressione definita per un fluido in movimento rappresenta una generalizzazione del concetto di pressione idrostatica. Nel caso di fluido in quiete, la pressione idrostatica coincide esattamente con quella termodinamica. Invece, nel caso in esame la differenza tra pressione idrostatica e termodinamica è trascurabile solo per tassi di espansione non significativi.

conservazione della quantità di moto assume la seguente forma:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \rho \mathbf{q} \nabla \cdot \mathbf{q} = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f} \quad (107)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \cdot \mathbf{q} \right] = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f} \quad (108)$$

$$\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{q} \nabla \cdot \mathbf{q} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\nabla \cdot \bar{\tau}}{\rho} + \mathbf{f} \quad (109)$$

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\nabla \cdot \bar{\tau}}{\rho} + \mathbf{f} \quad (110)$$

Dove si può evidenziare la derivata totale della velocità $\frac{d\mathbf{q}}{dt}$, la quale rappresenta l'accelerazione della particella fluida. Infatti, l'espressione appena ottenuta risulta molto simile alla seconda legge di Newton scritta per unità di volume:

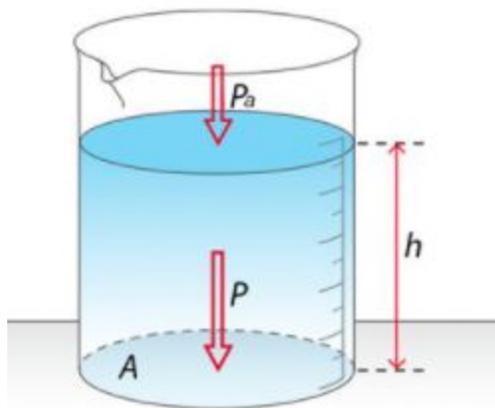
$$m \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \mathbf{F}_S + \mathbf{F}_V = \mathbf{F} \quad (111)$$

E' possibile, adesso, scomporre l'equazione lungo le tre direzioni in modo da ottenere tre equazioni linearmente indipendenti tra loro:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right] + f_x \longrightarrow \text{Lungo } x \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \right] + f_y \longrightarrow \text{Lungo } y \\ \frac{\partial w}{\partial t} + u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] + f_z \longrightarrow \text{Lungo } z \end{cases} \quad (112)$$

3.2.1 Esempio: Legge di Stevino Generalizzata

Si vuole, ora, dimostrare come sotto opportune ipotesi è possibile ottenere la ben nota legge di Stevino, implementata all'interno dei manometri per il calcolo della pressione relativa, partendo dall'equazione di conservazione della quantità di moto in forma differenziale. Si prenda in considerazione il seguente schema di un liquido in quiete all'interno di un contenitore:



Sul pelo libero del liquido agisce la pressione esterna p_a e si vuole andare a misurare la pressione sul fondo del recipiente. Si scrive l'equazione di conservazione della quantità di moto lungo y sotto opportune ipotesi:

- Flusso Stazionario $\rightarrow \frac{\partial}{\partial t}(\dots) = 0$
- Fluido in quiete $\rightarrow u = v = w = 0$
- Fluido Incompressibile $\rightarrow \rho = cost$
- Fluido Inviscido $\rightarrow \bar{\tau} = [0]$
- Le forze di volume sono pari alla sola forza gravitazionale $\rightarrow \mathbf{f} = \mathbf{g} = -g\mathbf{j}$

La legge di conservazione della quantità di moto lungo l'asse y assume la seguente forma:

$$0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} - g$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\rho g \quad \rightarrow \quad dp = \rho g dy$$

Integrando tra $y = 0$ e $y = h$ si ottiene la ricercata legge di Stevino:

$$p = p_a + \rho gh = p_a + \gamma h \quad (113)$$

Con γ che prende il nome di peso specifico del fluido.

3.3 Legge di Conservazione dell'Energia

Analogamente a ciò che è stato fatto nei paragrafi precedenti, è possibile scrivere un'equazione di bilancio dell'energia prendendo in considerazione il solito volume finito V di superficie S indicato ad inizio capitolo. L'equazione di conservazione dell'energia assume la seguente forma:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho E) dV = - \int_S \rho E \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \dot{L} + \dot{Q} \quad (114)$$

Ovvero, la variazione nel tempo dell'energia per unità di volume è pari al flusso di energia che attraversa la superficie considerata più i termini sorgente, dove tali termini sorgente sono rappresentati dalle grandezze \dot{L} e \dot{Q} . Quest'ultimi possono essere visti rispettivamente come:

- \dot{L} \rightarrow Rappresenta le potenze delle forze di superficie e di quelle di volume:

$$\dot{L} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{q} = - \int_S p \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \bar{\tau} \cdot \mathbf{q} \mathbf{n} dS + \int_V \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} dV \quad (115)$$

- \dot{Q} \rightarrow Rappresenta il flusso di calore generato per conduzione, irraggiamento oppure dovuto a reazioni chimiche e può essere rielaborato nel seguente modo:

$$\dot{Q} = - \int_S \mathbf{q}_T \cdot \mathbf{n} dS \quad (116)$$

Dove \mathbf{q}_T rappresenta il flusso di calore per unità di superficie. Ad esempio, se si prendesse in considerazione l'ipotesi di Fourier per lo scambio di calore, ovvero uno scambio di calore per conduzione, il flusso di calore per unità di superficie \mathbf{q}_T verrebbe descritto adeguatamente dalla seguente formula:

$$\mathbf{q}_T = k \nabla T \quad (117)$$

Dove k prende il nome di conducibilità termica e rappresenta una delle cosiddette proprietà di trasporto¹⁶.

Definiti tali termini è possibile, quindi, scrivere *la legge di conservazione dell'energia in forma integrale*:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho E) dV + \int_S \rho E \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS = - \int_S p \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_S \bar{\tau} \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dS + \int_V \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} dV - \int_S \mathbf{q}_T \cdot \mathbf{n} dS \quad (118)$$

Ripetendo il processo già illustrato precedentemente, è possibile passare dalla legge di conservazione dell'energia in forma integrale a quella in forma differenziale applicando il teorema della divergenza di Gauss. Per semplicità si fornisce direttamente il risultato ottenuto:

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{q}) = -\nabla \cdot (p \mathbf{q}) + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot \mathbf{q}_T \quad (119)$$

Si prenda, ora, in considerazione il solo membro di sinistra dell'equazione. E' possibile rielaborarlo per far comparire la derivata totale dell'energia e l'equazione di continuità, in modo da semplificare l'equazione appena ottenuta:

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{q}) = \rho \frac{\partial E}{\partial t} + E \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \mathbf{q} \cdot \nabla E + E \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) = \quad (120)$$

$$= \rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla E \right) + E \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) \right) \quad (121)$$

Dove il primo termine tra parentesi rappresenta la derivata totale dell'energia $\frac{dE}{dt}$, mentre il secondo termine corrisponde all'equazione di continuità e risulta pari a zero. Di conseguenza, è possibile riscrivere *la legge di conservazione dell'energia in forma differenziale*:

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla E \right) = -\nabla \cdot (p \mathbf{q}) + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot \mathbf{q}_T \quad (122)$$

3.3.1 Considerazioni sull'Equazione dell'Energia

L'energia totale che caratterizza una qualsiasi una particella fluida è suddivisibile in due quantità:

- L'energia interna propria della particella
- L'energia cinetica del fluido

E' possibile, quindi, scrivere quanto segue:

$$E = e + \frac{q^2}{2}$$

L'obiettivo, adesso, diventa quello di riuscire a capire quali termini dell'equazione di conservazione dell'energia totale sono da attribuire all'energia cinetica del fluido e quali invece la sua energia interna. Per fare ciò si riprende l'equazione della quantità di moto descritta nel paragrafo precedente:

$$\rho \frac{d\mathbf{q}}{dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho \mathbf{f} \quad (123)$$

Si moltiplicano scalarmente ambo i membri per la velocità del fluido in modo da ottenere un'equazione di bilancio della sola energia cinetica:

$$\rho \frac{d\mathbf{q}}{dt} \cdot \mathbf{q} = \rho \frac{d(q^2/2)}{dt} = -\nabla p \cdot \mathbf{q} + (\nabla \cdot \bar{\tau}) \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} \quad (124)$$

¹⁶Le proprietà di trasporto sono delle grandezze che regolano il meccanismo di trasporto di alcune grandezze fisiche quali massa, quantità di moto ed energia. Le proprietà di trasporto sono la diffusività di materia, la viscosità dinamica e la conducibilità termica ed esse verranno riprese nel seguito della trattazione.

Adesso, prendendo in considerazione l'equazione dell'energia si cerca di sviluppare i termini a sinistra dell'uguale:

$$\rho \frac{dE}{dt} = \rho \frac{de}{dt} + \rho \frac{d(q^2/2)}{dt} = -p \nabla \cdot \mathbf{q} - \nabla p \cdot \mathbf{q} + \bar{\tau} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{q}) + (\nabla \cdot \bar{\tau}) \cdot \mathbf{q} + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot \mathbf{q}_T \quad (125)$$

Sottraendo, ora, membro a membro l'equazione appena ottenuta con l'equazione di conservazione dell'energia cinetica si riesce ad isolare la sola variazione lagrangiana dell'energia interna. Si riesce, quindi, ad ottenere un'equazione di conservazione dell'energia interna in forma differenziale:

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla p \cdot \mathbf{q} + \bar{\tau} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \nabla \cdot \mathbf{q}_T \quad (126)$$

La quale può essere ulteriormente modificata sfruttando la legge di Fourier enunciata precedentemente. Si ottiene quanto segue:

$$\rho \frac{de}{dt} = -\nabla p \cdot \mathbf{q} + \bar{\tau} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (127)$$

3.3.2 Legge di Conservazione dell'Entropia

Nota, ora, l'equazione dell'energia interna e ricordando la relazione che unisce l'entropia di un sistema alla sua energia interna è possibile ottenere un'equazione di bilancio dell'entropia e di conseguenza riuscire meglio a comprendere quali sono le grandezze fisiche in grado di andare a modificare l'entropia di un generico sistema preso in esame. La relazione dell'entropia può essere riassunta nel seguente modo:

$$T ds = de + pd(1/\rho) \quad (128)$$

Trattandosi di un'equazione espressa in termini di differenziale è possibile riscriverla per unità di tempo, ovvero dividere ambo i membri per dt :

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p \frac{d(1/\rho)}{dt} \quad (129)$$

Si analizzi nel dettaglio l'ultimo termine della relazione appena ottenuta:

$$p \frac{d(1/\rho)}{dt} = -\frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{p}{\rho^2} (-\rho \nabla \cdot \mathbf{q}) = \frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (130)$$

Si può, ora, sostituire il risultato appena ottenuto e l'equazione dell'energia interna nell'equazione dell'entropia:

$$T \frac{ds}{dt} = -\frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{1}{\rho} \bar{\tau} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (k \nabla T) + \frac{p}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{q} \quad (131)$$

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{\bar{\tau}}{\rho} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (132)$$

Dalla relazione appena ottenuta si può osservare come l'entropia può variare a causa di due effetti, un termine viscoso che viene anche chiamato funzione di dissipazione ed un termine di calore. Di conseguenza, sotto l'ipotesi di fluido inviscido e adiabatico si ottiene la relazione del flusso isoentropico:

$$T \frac{ds}{dt} = 0 \quad (133)$$

3.3.3 Legge di Conservazione dell'Entalpia Totale

L'equazione dell'energia è possibile esprimerla anche sotto forma di entalpia totale. L'entalpia totale è una funzione di stato definita nel seguente modo:

$$h^o = E + \frac{p}{\rho} \quad (134)$$

L'obiettivo, adesso, è quello di rielaborare l'equazione dell'energia in modo da far comparire l'entalpia totale:

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{q}) = -\nabla \cdot (p \mathbf{q}) + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (135)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{q}) + \nabla \cdot (p \mathbf{q}) = \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (136)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{q} \left(E + \frac{p}{\rho} \right) \right] = \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (137)$$

Si somma entrambi i membri il termine $\frac{\partial p}{\partial t}$:

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{q} \left(E + \frac{p}{\rho} \right) \right] = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (138)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E + p) + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{q} \left(E + \frac{p}{\rho} \right) \right] = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (139)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(E + \frac{p}{\rho} \right) \right] + \nabla \cdot \left[\rho \mathbf{q} \left(E + \frac{p}{\rho} \right) \right] = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (140)$$

A questo punto, è possibile andare a sostituire all'interno delle parentesi l'entalpia totale:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho h^o) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q} h^o) = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (141)$$

Analogamente alle altre leggi di conservazione, è possibile sviluppare il membro di sinistra per far comparire la derivata lagrangiana dell'entalpia totale e l'equazione di continuità:

$$\rho \left(\frac{\partial h^o}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla h^o \right) + h^o \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{q}) \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (142)$$

$$\rho \frac{dh^o}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\tau} \cdot \mathbf{q}) + \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{q} - \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (143)$$

Quest'ultima espressione appena ottenuta rappresenta l'equazione di conservazione dell'entalpia totale in forma differenziale. Si può notare come nell'ipotesi di flusso stazionario, inviscido, adiabatico ed in assenza di forze esterne che agiscono sul sistema si ottenga l'equazione di un flusso isoentalpico, ovvero:

$$\frac{dh^o}{dt} = 0 \quad (144)$$

La quale afferma che l'entalpia totale di una particella si conserva lungo la sua traiettoria.

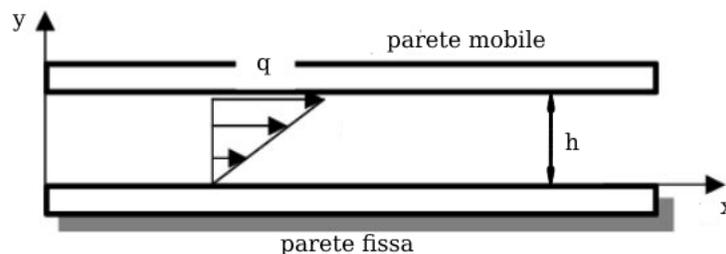
3.4 Proprietà di Trasporto: la Viscosità Dinamica

Le proprietà di trasporto sono dei parametri in grado di regolare il meccanismo di diffusione delle principali grandezze fisiche, massa, quantità di moto ed energia. Le proprietà di trasporto sono rispettivamente:

- La diffusività di materia
- La viscosità dinamica
- La conducibilità termica

L'obiettivo della seguente sezione è quello di fornire gli strumenti utili al fine di comprendere il meccanismo che regola il trasporto della quantità di moto per mezzo della viscosità.

Si prenda in considerazione un meato di fluido contenuto tra due pareti di cui una fissa e l'altra in movimento con velocità q e distanti tra loro h :



Si osserva che il fluido a contatto con la parete mobile inizia a muoversi con velocità pari a quella della parete per effetto della viscosità. Sulla parete fissa, invece, il fluido presenta velocità nulla, ossia vale la condizione di aderenza. Di conseguenza, tra $y = 0$ e $y = h$ le molecole di fluido si scambieranno quantità di moto per mezzo di sforzi viscosi tangenziali τ per portare la velocità dal valore nullo a q . Si definiscono *fluidi newtoniani* quelli per i quali lo sforzo viscoso dipende linearmente dal rapporto tra la differenza di velocità q e la distanza tra le pareti h mentre, un fluido viene definito non newtoniano se tale dipendenza è di natura non lineare:

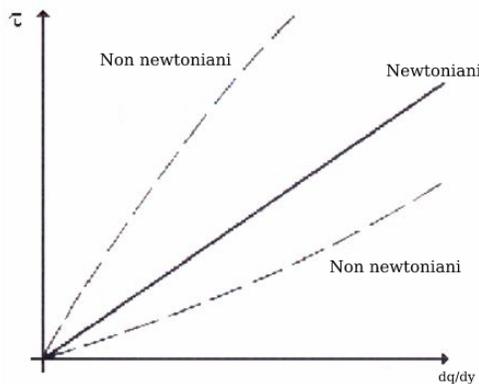


Figura 21: Grafico Sforzo Viscoso in funzione del gradiente di Velocità

Per un fluido newtoniano quindi è possibile scrivere la seguente espressione:

$$\tau \propto \frac{q}{h}$$

Dove la costante di proporzionalità si indica col simbolo μ e prende il nome di coefficiente di viscosità dinamica. La sua unità di misura nel sistema internazionale è $\left[\frac{Kg}{m \cdot s}\right]$ che equivale a $[Pa \cdot s]$. Un'altra unità

di misura molto usata è il Poise [P] ed in particolare i suoi sottomultipli. La viscosità dinamica è funzione della natura del fluido, della temperatura in modo marcato e della pressione in minor misura. Considerando un meato sufficientemente sottile, lo sforzo viscoso assume, dunque, la seguente forma:

$$\tau = \mu \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial y} \quad (145)$$

Sperimentalmente si è potuto osservare che liquidi e gas hanno un comportamento diverso al variare della temperatura. Nei primi, il coefficiente di viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura mentre nei gas μ cresce. In funzione della pressione, invece, il coefficiente di viscosità in liquidi e gas ha un comportamento simile, diminuisce debolmente all'aumentare della pressione. Per l'uso che se ne farà nel seguito della trattazione tale dipendenza è trascurabile.

E' possibile esprimere la viscosità di un fluido anche attraverso la viscosità cinematica ν , chiamata così perchè la sua unità di misura è composta da sole grandezze cinematiche [$m^2 s^{-1}$]. Si esprime nel seguente modo:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (146)$$

Si introduce, adesso, il numero di Reynolds R_e , il quale permetta di confrontare l'influenza delle forze di inerzia rispetto a quelle viscosi:

$$R_e = \frac{\rho q D}{\mu} = \frac{q D}{\nu} \quad (147)$$

E' possibile esprimere il numero di Reynolds sia in termini di viscosità dinamiche che cinematica. Va sottolineato, inoltre, che D rappresenta una dimensione caratteristica del problema in esame mentre ρ la densità del fluido e q la velocità con cui si muove. Moltiplicando numeratore e denominatore per la velocità q si proprio un rapporto tra forze di inerzia e viscosi:

$$R_e = \frac{\rho q^2}{\rho \frac{q}{D}} \quad (148)$$

Di conseguenza, dalla conoscenza del numero di Reynolds è possibile stabilire se le forze viscosi sono dominanti (bassi R_e) oppure se sono trascurabili (alti R_e).

3.4.1 Calcolo del Coefficiente di Viscosità Dinamica

Esistono in letteratura, diverse leggi in grado di esprimere in modo più o meno corretto la dipendenza della viscosità dalla temperatura nei gas. Una delle formule più semplici è quella denominata *power law* o *formula monomia* che si presenta nella seguente forma:

$$\frac{\mu}{\mu_{rif}} = \left(\frac{T}{T_{rif}} \right)^w \quad (149)$$

Dove μ_{rif} rappresenta la viscosità calcolata ad una determinata temperatura di riferimento T_{rif} , mentre w è un coefficiente funzione della temperatura e varia a seconda della specie chimica considerata. La formula monomia è in realtà una semplificazione di una legge più complessa, *la legge di Sutherland*. Quest'ultima fornisce il valore del coefficiente di viscosità in funzione della temperatura per gas puri, con buona approssimazione:

$$\frac{\mu}{\mu_{rif}} = \left(\frac{T}{T_{rif}} \right)^{3/2} \frac{T_{rif} + \chi}{T + \chi} \quad (150)$$

Che può essere riscritta raggruppando i termini di riferimento come segue:

$$\mu = S \frac{T^{3/2}}{T + \chi} \quad (151)$$

Si può osservare come, per temperature sufficientemente basse $T \ll \chi$ e di conseguenza la viscosità risulta $\mu \propto T^{3/2}$. Per temperature sufficientemente elevate, invece, si ha che $T \gg \chi$ e quindi la viscosità può essere supposta proporzionale alla radice quadrata della temperatura¹⁷ $\mu \propto \sqrt{T}$. I limiti della formula di Sutherland si vedono nel descrivere miscele gassose composte da specie chimiche con masse molari molto differenti tra loro. In questo caso esistono formule ben più complesse per il calcolo della viscosità di una miscela, come ad esempio la formula di Wilke che però non verrà discussa nel seguito della trattazione. Per quanto concerne la fase liquida, invece, si è visto sperimentalmente che il coefficiente di viscosità decresce esponenzialmente all'aumentare della temperatura. Per tale motivo la più semplice legge che è possibile scrivere per descrivere la variazione della viscosità dinamica con la temperatura è la seguente:

$$\mu = A \cdot e^{B/T} \quad (152)$$

Dove A, B sono delle costanti che dipendono dalla natura del fluido e possono essere calcolate misurando sperimentalmente la viscosità per due differenti valori di temperatura.

¹⁷Per comprendere meglio come nascono le power law ed in particolare come valutare il coefficiente w , si consideri di trovarsi nella condizione $T \gg \chi$, in questo caso il coefficiente della power law sarebbe esattamente 0.5 in linea con quanto ottenuto da Sutherland.

4 Analisi di un H_2O_2 Catalytic Pellet Reactor

Nel primo capitolo della tesi, sezione 1.4.2, sono state descritte le motivazioni che hanno portato, nell'ultimo decennio, ad un sempre più crescente interesse nei confronti dei cosiddetti propellenti green. In particolare, nel settore spaziale, si sta dimostrando di forte impatto l'uso del perossido di idrogeno nello sviluppo di HTP thruster, ad esempio per satelliti di piccole dimensioni. Per tale motivo, nasce l'esigenza di andare a costruire un modello matematico in grado di descrivere in modo affidabile il processo di decomposizione di quest'ultimo, al fine di:

- Permettere il calcolo delle prestazioni di un thruster alimentato da H_2O_2 senza dover disporre prove al banco.
- Effettuare un processo di ottimizzazione dei principali parametri che regolano la decomposizione.
- Fornire dei risultati utili per il dimensionamento preliminare del thruster e di conseguenza ridurre tempi e costi di progettazione.

Come già accennato, l'elemento principale che regola la decomposizione del perossido di idrogeno è il catalizzatore. I parametri che ne caratterizzano le prestazioni sono molteplici e di conseguenza altrettante sono le possibili strade da intraprendere per la sua realizzazione. Si va, ad esempio, dalla scelta della specie chimica attiva che catalizza la reazione alla forma interna che il letto catalitico assume. Inoltre, sono presenti ulteriori parametri non dipendenti dalla scelta del catalizzatore ma che comunque ne influenzano configurazione e prestazioni come il tempo di residenza all'interno del catalizzatore e la portata di flusso. Ciò permette di capire che la coesistenza di tutti questi parametri rende molto arduo il compito di sviluppare un modello matematico affidabile capace di prevedere il comportamento del catalizzatore. In aggiunta, la presenza di un fluido chimicamente reattivo all'interno del quale devono coesistere diverse fasi¹⁸ aggiunge al problema in esame un ulteriore grado di difficoltà.

Lo scopo del seguente lavoro di tesi è quello di proporre un modello matematico per la decomposizione del perossido di idrogeno all'interno di un catalizzatore poroso chiamato *pellet bed reactor*. A tal fine verranno effettuate alcune ipotesi in modo da semplificare il problema in esame, mentre per quanto concerne la caduta di pressione attraverso il catalizzatore poroso si è scelto di applicare la legge di Darcy per mezzi porosi [1]. Alla fine si andranno a confrontare i risultati ottenuti con dei dati sperimentali ottenuti da Torre da prove di accensione di un prototipo di HTP monopropellant thruster da 5 N nel Green Propellant Rocket Test Facility (GPRTF) di Alta S.p.A., Pisa, Italia [2].

4.1 Introduzione al Modello Unidimensionale

Lo scopo della tesi è quello di realizzare un modello matematico unidimensionale che descriva il processo di decomposizione del perossido di idrogeno attraverso il letto catalitico. In primo luogo, si andrà a costruire il modello della reazione chimica, al fine di ottenere l'andamento del rateo di reazione r in funzione della temperatura T . Successivamente, si scriveranno le equazioni di conservazione di massa, quantità di moto, energia e della concentrazione delle specie chimiche in modo da ottenere un sistema di equazioni differenziali lineari che descriva lo stato termodinamico del flusso. Infine, si fornirà una soluzione numerica del problema, elaborando i risultati tramite software MATLAB.

¹⁸Va ricordato che uno dei vantaggi nell'uso del perossido di idrogeno è la possibilità di essere immagazzinato a temperatura ambiente in soluzione acquosa. Di conseguenza, durante il suo processo di decomposizione coesistono due fasi, ovvero liquido-vapore-gas, come si descriverà nel seguito.

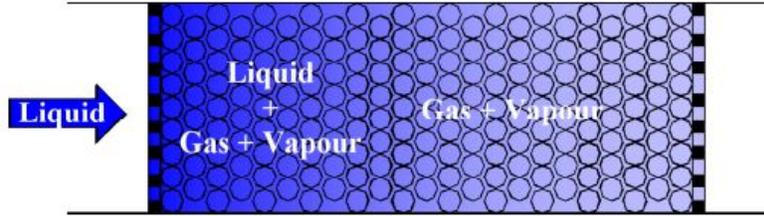


Figura 22: Schema qualitativo del flusso all'interno del letto catalitico

Si procede, ora, con la descrizione del problema in esame. La figura in alto mostra uno schema qualitativo del flusso all'interno del letto catalitico, si indichi con x la coordinata lungo l'asse del catalizzatore. Il propellente entra allo stato liquido all'interno del catalizzatore, si indica con $x^{(i)} = 0$ la stazione di ingresso e si ipotizza di essere in assenza di moli di O_2 ($n_{O_2}^{(i)} = 0$), per cui è possibile definire la portata in ingresso come segue:

$$\dot{m} = \dot{m}_{H_2O_2(l)}^{(i)} + \dot{m}_{H_2O(l)}^{(i)} \quad (153)$$

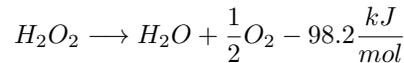
Che può essere scritta in funzione del numero di moli sfruttando la relazione che lega massa e moli di una specie chimica:

$$\dot{m} = \dot{n}_{H_2O_2(l)}^{(i)} M_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O(l)}^{(i)} M_{H_2O} \quad (154)$$

Dove il valore del numero di moli iniziali di perossido di idrogeno ed acqua può essere calcolato in funzione della portata \dot{m} e della composizione massiva della miscela y :

$$\dot{n}_{H_2O_2}^{(i)} = \frac{y\dot{m}}{M_{H_2O_2}} \quad \dot{n}_{H_2O}^{(i)} = \frac{(1-y)\dot{m}}{M_{H_2O}} \quad (155)$$

All'ingresso del catalizzatore si ha, quindi, una soluzione binaria formata da H_2O_2 e H_2O . Il perossido di idrogeno, entrando a contatto con le sfere catalitiche, inizia il suo processo di decomposizione producendo acqua ed ossigeno, in accordo con la seguente reazione:



Si può notare che si tratta di una reazione di tipo esotermico, infatti, la presenza del segno meno sulla quantità di energia prodotta dalla reazione implica che tale energia esce dal sistema e va ad incrementare la temperatura del flusso. Si ipotizza che l'ossigeno prodotto si trovi sempre sopra la sua temperatura critica, di conseguenza, si può trascurare la dissoluzione dell'ossigeno nella fase liquida. Per quanto concerne H_2O_2 e H_2O , invece, avere una soluzione liquida all'ingresso del catalizzatore implica che la temperatura di ingresso $T^{(i)}$ deve essere sufficientemente bassa da non portare in ebollizione la soluzione. Infatti, uno dei vantaggi di usare come propellente una soluzione acquosa di perossido di idrogeno è la possibilità di immagazzinare il propellente a temperatura ambiente. A tali temperature la soluzione così formata si trova necessariamente allo stato liquido. Di conseguenza, la soluzione non è in equilibrio con il suo vapore e ciò comporta la formazione di vapore fino al raggiungimento della pressione di saturazione. Per questo motivo, lungo parte del letto catalitico vi sarà una coesistenza di due fasi liquido-gas-vapore, ovvero una coesistenza tra la soluzione che si trova allo stato liquido, l'ossigeno gassoso che si forma progredendo con la reazione e parte di H_2O_2 e H_2O che si trasformano in vapore in accordo con la legge di Raoult per soluzioni ideali binarie. Avanzando con la reazione, invece, il flusso vede incrementare la temperatura fino a portarsi alle condizioni di ebollizione. Di conseguenza, producendo ulteriore calore si arriverà ad una certa stazione x dove tutta la soluzione sarà evaporata e quindi, il flusso può essere trattato come una miscela gassosa ideale. Per tutto il processo si assume che il flusso sia omogeneo, adiabatico, chimicamente reattivo e le sue proprietà dipendano esclusivamente dalla composizione locale della miscela che si suppone uguale per entrambe le fasi.

E' possibile definire due parametri importanti per l'analisi della decomposizione del perossido di idrogeno, ovvero:

- il *rateo di avanzamento della reazione* λ il quale rappresenta la velocità con la quale le moli di H_2O_2 dissociano progredendo con la reazione. Di conseguenza, è possibile descrivere l'andamento delle moli delle varie specie chimiche in funzione del rateo di avanzamento, in accordo con la reazione globale:

$$\dot{n}_{H_2O_2}(\lambda) = \dot{n}_{H_2O_2}^{(i)} - \lambda \quad \dot{n}_{H_2O}(\lambda) = \dot{n}_{H_2O}^{(i)} + \lambda \quad \dot{n}_{O_2}(\lambda) = \frac{1}{2}\lambda \quad (156)$$

- Il *molar evaporation fraction parameter* ϵ , un parametro che tiene conto del numero di moli della soluzione liquida che sono evaporate:

$$\epsilon = \frac{\dot{n}_{H_2O_2(g)}}{\dot{n}_{H_2O_2}} = \frac{\dot{n}_{H_2O(g)}}{\dot{n}_{H_2O}} \quad (157)$$

Tale parametro è compreso tra 0, soluzione liquida, e 1, soluzione gassosa.

In definitiva, si andranno a scrivere le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto, dell'energia e delle specie chimiche. Esse, insieme alla legge di Darcy per mezzi porosi, permetteranno di ottenere un sistema di due equazioni differenziali ordinarie (ODE) per il rateo di reazione e la pressione in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico indicata con x .

4.2 Proprietà delle Specie Chimiche

Prima di passare alla descrizione del modello matematico è bene fornire alcune indicazioni circa le proprietà chimico-fisiche delle specie chimiche coinvolte nella reazione, ovvero perossido di idrogeno, acqua ed ossigeno molecolare.

4.2.1 Proprietà Chimico-Fisiche del Perossido di Idrogeno

	Massa Molare [g/mol]	Densità [Kg/m ³]	Entalpia di formazione [kJ/mol]
$H_2O_2(g)$	34.015	$f(T, p)$	-190.750
$H_2O_2(l)$	34.015	1450	-135.457

Tabella 1: Parametri del Perossido di Idrogeno

La tabella in alto mostra alcune delle peculiarità del perossido di idrogeno, sia nello stato gassoso che in quello liquido. Oltre ad esse, ai fini della trattazione, sono importanti l'andamento della pressione di saturazione in funzione della temperatura, descritto nel primo capitolo, la viscosità nelle diverse fasi presenti all'interno del catalizzatore, gassosa e liquida, ed infine il calore specifico. Quest'ultimo parametro è ipotizzato costante per la fase liquida e misurato in condizioni standard. Esso vale:

$$c_{pH_2O_2(l)} = 89.046 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Mentre, ne si prende in considerazione la dipendenza dalla temperatura per la fase gassosa. A tal proposito si applica la *Shomate Equation* [11], ovvero una relazione sperimentale che fornisce il valore del calore specifico di una determinata specie chimica, espresso in $[\frac{J}{mol \cdot K}]$, in funzione della temperatura, espressa in [K]. Tale legge presenta la seguente dicitura:

$$c_{pH_2O_2(g)} = A + B \cdot \tilde{t} + C \cdot \tilde{t}^2 + D \cdot \tilde{t}^3 + \frac{E}{\tilde{t}^2} \quad (158)$$

Dove \tilde{t} rappresenta un millesimo della temperatura:

$$\tilde{t} = \frac{T}{1000} \quad (159)$$

A	B	C	D	E
34.25667	55.18445	-35.15443	9.08744	-0.422157

Tabella 2: Parametri Shomate Equation H_2O_2

Mentre A, B, C, D, E sono delle costanti calcolate sperimentalmente e valgono:
Per quanto concerne la pressione di saturazione, invece, si applica una legge esponenziale del tipo:

$$p_{s_{H_2O_2}} = A_{s_{H_2O_2}} 10^{B_{s_{H_2O_2}} T} \quad (160)$$

Dove $A_{s_{H_2O_2}}$ e $B_{s_{H_2O_2}}$ sono delle costanti. Per il loro calcolo si fa affidamento al seguente grafico il quale mette in evidenza l'andamento della pressione di saturazione del perossido di idrogeno all'interno di una soluzione acquosa per diverse concentrazioni di soluto.

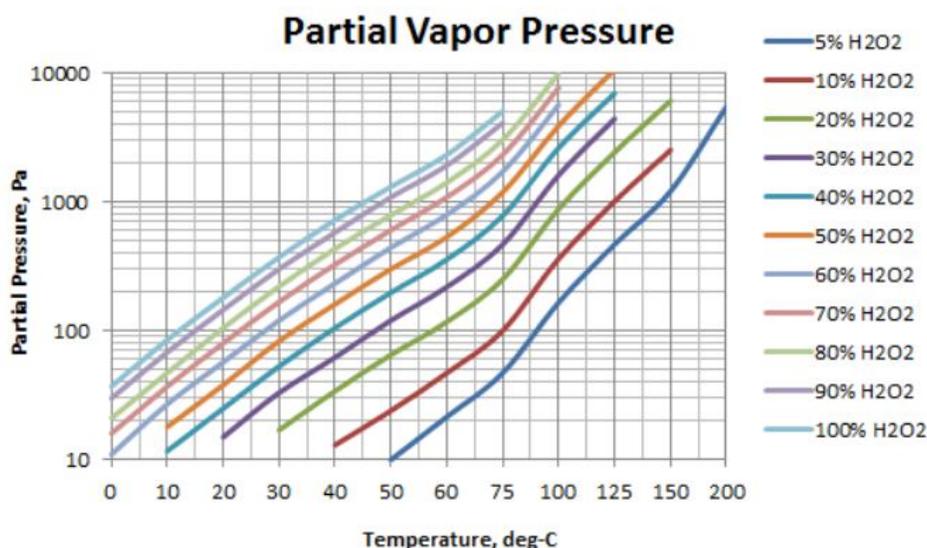


Figura 23: Grafico della Pressione di Saturazione di H_2O_2

Per applicazioni spaziali, si usano, in genere, soluzioni con composizione intorno al 90%. Di conseguenza, è possibile, in prima approssimazione, usare tale curva (curva viola chiaro) per riuscire a definire una corrispondenza tra tensione di vapore e temperatura per due valori distinti di temperatura e, successivamente, calcolare le costanti $A_{s_{H_2O_2}}$ e $B_{s_{H_2O_2}}$. I valori che si prendono in esame sono i seguenti:

$$\begin{array}{l} \overline{T_1 = 288.15 \text{ K} \quad p_1 = 100 \text{ Pa}} \\ \overline{T_2 = 368.15 \text{ K} \quad p_2 = 1000 \text{ Pa}} \end{array}$$

Dai quali è possibile ricavare le costanti ricercate:

$$A_{s_{H_2O_2}} = 6.2553 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \quad B_{s_{H_2O_2}} = 0.025 \text{ K}^{-1}$$

Infine, per poter descrivere l'andamento della viscosità del perossido di idrogeno, risulta necessario parlare prima di proprietà in fase gassosa e, successivamente, in fase liquida. Per quanto concerne il perossido

di idrogeno allo stato gassoso si è scelto di applicare l'equazione di Sutherland, analizzata nel precedente capitolo. Essa presenta la seguente forma:

$$\mu_{H_2O_2(g)} = S_{H_2O_2} \frac{T^{3/2}}{T + \chi_{H_2O_2}} \quad (161)$$

Dove per il calcolo delle costanti $S_{H_2O_2}$ e $\chi_{H_2O_2}$ si fa affidamento ad una legge di natura sperimentale, ricavata da Satterfield, Wentworth e Schumb [10]:

$$\mu_{H_2O_2(g)} = 134 + 0.35 \cdot (T - 100) - 14 \cdot y \quad (162)$$

Essa fornisce il valore della viscosità del vapore di perossido di idrogeno, misurata in micropoise [μP], in funzione della temperatura, espressa in gradi centigradi [$^{\circ}C$], e della percentuale in massa di perossido di idrogeno y . Tale relazione è valida entro un determinato range di temperature, compreso tra $100^{\circ}C$ e $300^{\circ}C$ con una precisione del $\pm 2\%$. Di conseguenza, non è applicabile per l'analisi di un HTP monopropellant thruster in quanto all'interno della camera di combustione è necessario che si raggiungano temperature superiori. Tuttavia, è possibile sfruttare tale equazione in modo analogo a come fatto nel caso della pressione di saturazione e calcolare così facendo le costanti della formula di Sutherland. I punti che si prendono in esame sono i seguenti:

$$\frac{T_1 = 473.15 \text{ K} \quad \mu_1 = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}}{T_2 = 513.15 \text{ K} \quad \mu_2 = 1.71 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$

Dove si è scelta una percentuale in massa di H_2O_2 pari a 85.7%, in linea con i parametri scelti da Torre et al. per il test sperimentale su un HTP monopropellant thruster da 5 N. In tal modo è possibile calcolare le costanti di Sutherland, le quali presentano il seguente valore:

$$S_{H_2O_2} = 7.3862 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\sqrt{K}} \quad \chi_{H_2O_2} = 11.0464 \text{ K}$$

Invece, per il calcolo della viscosità del perossido di idrogeno in forma liquida si applica una legge esponenziale del tipo:

$$\mu_{H_2O_2(l)} = A_{\mu_{H_2O_2}} e^{B_{\mu_{H_2O_2}}/T} \quad (163)$$

Al fine di ricavare le costanti $A_{\mu_{H_2O_2}}$ e $B_{\mu_{H_2O_2}}$ si fa affidamento al seguente grafico, il quale mette in mostra l'andamento della viscosità di una soluzione di perossido di idrogeno, espressa in centipoise [cP], per due differenti valori di temperatura:

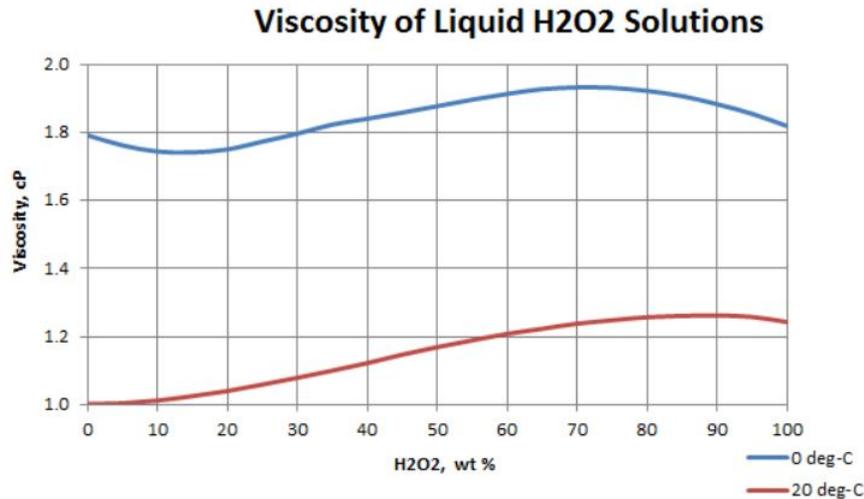


Figura 24: Grafico della viscosità di H_2O_2 in fase liquida

E' possibile, quindi, procedere come fatto precedentemente. I valori di viscosità e temperatura scelti sono:

$$\frac{T_1 = 273.15 \text{ K} \quad \mu_1 = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}}{T_2 = 293.15 \text{ K} \quad \mu_2 = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}}$$

In base a tali parametri le costanti $A_{\mu_{H_2O_2}}$ e $B_{\mu_{H_2O_2}}$ presentano il seguente valore:

$$A_{\mu_{H_2O_2}} = 4.61 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad B_{\mu_{H_2O_2}} = 1644.49 \text{ K}$$

4.2.2 Proprietà Chimico-Fisiche dell'Acqua

Nel seguente paragrafo vengono fornite le principali proprietà chimico-fisiche dell'acqua nelle sue due fasi, liquido e vapore.

	Massa Molare [g/mol]	Densità [Kg/m ³]	Entalpia di formazione [kJ/mol]
$H_2O_{(g)}$	18,015	$f(T, p)$	-241.834
$H_2O_{(l)}$	18.015	977	-285.830

Tabella 3: Parametri dell'Acqua

Il calore specifico in fase liquida si assume costante e misurato in condizioni standard, in analogia con quanto fatto nel paragrafo precedente. Esso vale:

$$c_{p_{H_2O_{(l)}}} = 75.348 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Per il calcolo del calore specifico in fase gassosa, invece, si fa affidamento nuovamente alla *shomate equation* [11] dove, in questo caso, i coefficienti presentano il seguente valore:

La relazione presenta la medesima forma del caso precedente, ovvero:

$$c_{p_{H_2O_{(g)}}} = A + B \cdot \tilde{t} + C \cdot \tilde{t}^2 + D \cdot \tilde{t}^3 + \frac{E}{\tilde{t}^2} \quad (164)$$

A	B	C	D	E
30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480	0.082139

Tabella 4: Parametri Shomate Equation H_2O

Con \tilde{t} che vale:

$$\tilde{t} = \frac{T}{1000}$$

Per poter analizzare la tensione di vapore saturo, invece, si è scelto di applicare la formula di Buck¹⁹, descritta nel primo capitolo:

$$p_{s_{H_2O}} = 611.21 \cdot \exp \left[\left(18.678 - \frac{T}{234.5} \right) \left(\frac{T}{257.14 + T} \right) \right] \quad (165)$$

Infine, per quanto concerne la viscosità dell'acqua in fase liquida, si applica una legge di natura sperimentale che esprime l'andamento esponenziale decrescente della viscosità dinamica in funzione della temperatura:

$$\mu_{H_2O(l)} = A_{\mu_{H_2O}} \exp \left(\frac{B_{\mu_{H_2O}}}{T} + C_{\mu_{H_2O}} T + D_{\mu_{H_2O}} T^2 \right) \quad (166)$$

$A_{\mu_{H_2O}}$	$B_{\mu_{H_2O}}$	$C_{\mu_{H_2O}}$	$D_{\mu_{H_2O}}$
$1.856 \cdot 10^{-14}$	4209	0.04527	$-3.376 \cdot 10^{-5}$

Tabella 5: Parametri Viscosità Dinamica $H_2O(l)$

Invece, per l'analisi della viscosità del vapore d'acqua si applica la legge di sutherland:

$$\mu_{H_2O(g)} = S_{H_2O} \frac{T^{3/2}}{T + \chi_{H_2O}} \quad (167)$$

Dove le costanti assumono il seguente valore:

$$S_{H_2O} = 1.46 \cdot 10^{-6} \frac{Pa \cdot s}{\sqrt{K}} \quad \chi_{H_2O} = 110 \quad K$$

4.2.3 Proprietà Chimico-Fisiche dell'Ossigeno Molecolare

L'ultima specie chimica che partecipa alla reazione di decomposizione del perossido di idrogeno è l'ossigeno molecolare O_2 . Quest'ultimo è, per ipotesi, nullo all'ingresso del letto catalitico, inoltre, come affermato nella sezione 4.1, se ne trascura la dissoluzione nella fase liquida, ovvero l'ossigeno viene trattato come presente solo nella fase gassosa per tutto il processo. Tale ipotesi consente di ignorare l'influenza dell'ossigeno per il calcolo della pressione di saturazione della miscela, semplificando la trattazione.

	Massa Molare [g/mol]	Densità [Kg/m ³]	Entalpia di formazione [kJ/mol]
$O_{2(g)}$	15.999	$f(T, p)$	0

Tabella 6: Parametri dell'Ossigeno Molecolare

¹⁹Si è scelto di applicare tale relazione in quanto, tra le formule proposte (*Antoine, Magnus e Buck*), è quella che fornisce risultati più attendibili.

La tabella in alto mostra alcune delle caratteristiche dell'ossigeno molecolare come ad esempio, l'entalpia di formazione la quale risulta nulla in quanto l'ossigeno si trova già nel suo stato standard. Inoltre, come fatto con le precedenti specie chimiche, risulta necessario analizzarne alcune proprietà come il calore specifico e la viscosità dinamica. Per quanto concerne la prima, si applica la *shomate equation* [11]:

$$c_{pO_2(g)} = A + B \cdot \tilde{t} + C \cdot \tilde{t}^2 + D \cdot \tilde{t}^3 + \frac{E}{\tilde{t}^2} \quad (168)$$

Con le costanti che assumono il seguente valore:

A	B	C	D	E
31.32234	-20.23531	57.86644	-36.50624	-0.007374

Tabella 7: Parametri Shomate Equation O_2

Invece, al fine di analizzare la viscosità dinamica, si applica l'equazione di Sutherland:

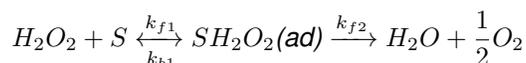
$$\mu_{O_2(g)} = S_{O_2} \frac{T^{3/2}}{T + \chi_{O_2}} \quad (169)$$

Con le costanti poste pari a:

$$S_{O_2} = 1.7528 \cdot 10^{-6} \frac{Pa \cdot s}{\sqrt{K}} \quad \chi_{O_2} = 139 \quad K$$

4.3 Reaction Model

Per l'analisi della reazione di decomposizione catalizzata, si sceglie di applicare il modello di Langmuir-Hinshelwood, valido per catalizzatori eterogenei. Nel secondo capitolo della tesi è presente una descrizione approfondita del modello, in particolare vengono analizzate le fasi che caratterizzano una reazione in presenza di catalizzatore, ovvero adsorbimento, formazione dei prodotti e desorbimento. Inoltre, si ricorda che una reazione viene definita del primo ordine se il rateo di reazione è proporzionale alla concentrazione della specie chimica in esame, mentre si definisce di ordine zero quando la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione dei reagenti. Il modello Langmuir-Hinshelwood presume che le reazioni di adsorbimento vengano trattate come reazioni del primo ordine, mentre, quelle di desorbimento come di ordine zero. Per semplificare la trattazione, si ipotizza che la fase di adsorbimento dei reagenti sia in equilibrio, ovvero la velocità con cui le molecole di H_2O_2 si legano alla superficie catalitica è pari a quella con cui le molecole di adsorbato ritornano allo stato iniziale. Inoltre, si sceglie di trattare le fasi di formazione dei prodotti e desorbimento come un'unica reazione che rappresenta il rate-determining step della reazione globale.



Si prenda in considerazione la reazione di adsorbimento. Il rateo di reazione è nullo in quanto per ipotesi la reazione è in equilibrio. Nella sezione 2.8 si è visto che il rateo di reazione presenta la seguente forma:

$$r_{ad} = k_{f1}[H_2O_2]N_s(1 - \theta) - k_{b1}N_s\theta \quad (170)$$

Dove $[H_2O_2]$ rappresenta la concentrazione molare di perossido di idrogeno, indicabile con il simbolo $C_{H_2O_2}$, mentre θ rappresenta la percentuale di siti di adsorbimento occupati e N_s il numero complessivo di siti presenti all'interno del letto catalitico. Uguagliando i due membri è possibile ottenere:

$$k_{f1}C_{H_2O_2}N_s(1 - \theta) = k_{b1}N_s\theta \quad (171)$$

Inoltre, definendo la costante di equilibrio della reazione K_1 come:

$$K_1 = \frac{k_{f1}}{k_{b1}} = A_{f1} e^{-E_{A1}/RT} \quad (172)$$

E' possibile esprimere la percentuale dei siti occupati θ nel seguente modo:

$$\theta = \frac{K_1 C_{H_2O_2}}{1 + K_1 C_{H_2O_2}} \quad (173)$$

Tale espressione rappresenta l'andamento dell'isoterma di Langmuir in funzione della concentrazione molare.

Andando ad analizzare la reazione di desorbimento, invece, è possibile calcolare il rateo di reazione, e quindi anche della reazione globale in quanto rate-determining step, attraverso la seguente formula:

$$\dot{r} = k_{f2} N_s \theta \quad (174)$$

Dove per il calcolo della costante di equilibrio si può pensare di applicare l'equazione di Arrenius:

$$k_{f2} = A_{f2} e^{-E_{A2}/RT} \quad (175)$$

Mentre θ si può esprimere in funzione della costante di equilibrio K_1 e della concentrazione molare di H_2O_2 , esattamente come descritto sopra. Di conseguenza, il rateo della reazione assume la seguente forma:

$$\dot{r} = A_{f2} e^{-E_{A2}/RT} N_s \frac{K_1 C_{H_2O_2}}{1 + K_1 C_{H_2O_2}} \quad (176)$$

4.4 Leggi di Conservazione

Attraverso le principali leggi di conservazione è possibile introdurre le equazioni necessarie allo scopo di calcolare le proprietà della miscela bifase per ogni stazione x . Si applicano le equazioni di governo tra due stazioni x con sezione trasversale costante S per un fluido stazionario, unidimensionale, viscoso, omogeneo ed adiabatico:

- **Legge di conservazione della massa:**

$$\int_S \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = 0 \quad (177)$$

Dove \mathbf{u} rappresenta la velocità del fluido attraverso i pori del letto catalitico. E' possibile suddividere S in tre contributi, superficie di ingresso S_1 , che si trova alla stazione x_1 , superficie di uscita S_2 , alla stazione x_2 e superficie laterale S_l . Attraverso quest'ultima superficie non si ha flusso di massa, di conseguenza, si può considerare nullo. L'equazione di conservazione della massa tra due stazioni vicine x_1 e x_2 diventa:

$$(\rho u S)_{x_1} = (\rho u S)_{x_2} \quad (178)$$

Ricordando che la superficie trasversale è la stessa si può semplificare ed ottenere:

$$(\rho u)_{x_1} = (\rho u)_{x_2} = \text{cost} \quad (179)$$

Di conseguenza, si può affermare che la portata di fluido si conserva lungo il letto catalitico:

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0 \quad \rho u = G \quad (180)$$

Con G che viene definita come una costante, che prende il nome di *bed load*. Questa prima equazione permette, in definitiva, di misurare la velocità del fluido nota la densità e supponendo di conoscere G da misure sperimentali o imponendolo all'ingresso.

• **Legge di conservazione della quantità di moto:**

$$\int_S \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} \, dS = - \int_S p \mathbf{n} \, dS + \int_S \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} \, dS \quad (181)$$

E' possibile riscrivere la legge di conservazione della quantità di moto in termini differenziali, lungo x si ottiene:

$$\rho u \frac{du}{dx} = - \frac{dp}{dx} - \frac{dp_{loss}}{dx} \quad (182)$$

Gli sforzi viscosi sono quelle forze superficiali alle quali si attribuiscono le perdite di pressione all'interno del catalizzatore. Se si fosse preso in esame un fluido inviscido p_{loss} sarebbe stata nulla.

All'interno di un catalizzatore poroso gli sforzi viscosi sono importanti e determinano una caduta di pressione non indifferente. Per il calcolo di tale grandezza si è scelto di applicare la legge di Darcy per mezzi porosi, ovvero una correlazione di natura viscoso/aerodinamica ricavata da studi fluidodinamici su mezzi porosi.

$$\frac{dp_{loss}}{dx} = \left(150 \frac{1-\tilde{\epsilon}}{Re_p} + 1.75 \right) \frac{1-\tilde{\epsilon}^3}{\tilde{\epsilon}} \frac{\rho u^2}{D_p} \quad (183)$$

Dove:

- $\tilde{\epsilon}$ rappresenta la porosità del letto catalitico. Essa viene definita come il rapporto tra il volume dei pori (spazi vuoti) rispetto al volume complessivo del solido. Si tratta di un parametro che può variare molto in base al solido poroso che si sta studiando. Nel caso in esame, catalizzatore poroso del perossido di idrogeno, un range di applicazione realistico si ha tra:

$$0.36 \leq \tilde{\epsilon} \leq 0.43$$

Dalla legge di Darcy, risulta evidente come un aumento del valore di porosità comporti una minore perdita di pressione. Ciò verrà analizzato ancora più nel dettaglio una volta costruito il modello.

- D_p definisce il diametro dei pori.
- Re_p rappresenta il numero di Reynolds attraverso un poro. Può essere espresso come segue:

$$Re_p = \frac{\rho u D_p}{\mu}$$

Dove ρ e μ rappresentano rispettivamente la densità e la viscosità della miscela. Di conseguenza per il loro calcolo è necessaria la conoscenza di due fattori:

1. Proprietà chimico-fisiche delle specie presenti all'interno della miscela. In particolare, i valori di densità e viscosità delle singole specie chimiche.
2. Informazioni circa la composizione chimico-fisica della miscela e di conseguenza la conoscenza del rateo di avanzamento della reazione λ e del molar evaporation fraction parameter ϵ .

Per quanto riguarda la prima tipologia di informazione è già stato detto a sufficienza nella sezione 4.2. Invece, sul calcolo della composizione chimico-fisica del fluido, per ogni stazione x del letto catalitico, non si è entrati, ancora, nel dettaglio. Tale calcolo rappresenta, insieme alla risoluzione del sistema di equazioni differenziali in funzione della pressione p e del rateo di avanzamento della reazione λ , il cuore del modello matematico che si intende sviluppare.

Nota, adesso, l'espressione delle perdite di pressione, di natura viscosa, è possibile rielaborare la legge di conservazione della quantità di moto in modo da ottenere un'equazione differenziale in funzione di p e λ . Si ipotizza che, in prima approssimazione, la velocità del fluido attraverso i pori sia indipendente dalla stazione x considerata. In questo modo è possibile semplificare la legge di conservazione della quantità di moto ponendo:

$$\frac{du}{dx} = 0$$

Così facendo l'equazione della quantità di moto diventa:

$$\frac{dp}{dx} \simeq -\frac{dp_{loss}}{dx} = -\left(150\frac{1-\tilde{\epsilon}}{Re_p} + 1.75\right)\frac{1-\tilde{\epsilon}^3}{\tilde{\epsilon}}\frac{\rho u^2}{D_p} \quad (184)$$

Che rappresenta la prima delle due equazioni del sistema ODE che si intende costruire.

• **Legge di Conservazione dell'Entalpia Totale:**

$$\int_S \rho h^o(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = 0 \quad (185)$$

L'espressione in alto è una conseguenza delle ipotesi fatte ad inizio paragrafo, ovvero flusso adiabatico e stazionario. Inoltre, si trascurano gli effetti dissipativi dovuti alle forze viscosse. Rielaborando la relazione in termini differenziali si ottiene:

$$\frac{d}{dx}(\rho u h^o) = 0 \quad (186)$$

Tuttavia, dalla legge di conservazione della massa, è noto che il prodotto tra densità della miscela e velocità assiale attraverso i pori è una costante, di conseguenza è possibile uscire fuori tale prodotto dalla derivata:

$$\rho u \frac{dh^o}{dx} = 0 \quad \longrightarrow \quad \frac{dh^o}{dx} = 0 \quad (187)$$

La legge di conservazione dell'entalpia totale afferma, quindi, che l'entalpia totale del sistema si conserva attraverso il letto catalitico. E' possibile quindi andare definire l'entalpia totale iniziale del sistema come:

$$h_i^o = n_{H_2O_2}^{(i)} [h_{fH_2O_2(l)}^o + c_{pH_2O_2(l)}(T_i - T_f)] + n_{H_2O}^{(i)} [h_{fH_2O(l)}^o + c_{pH_2O(l)}(T_i - T_f)] \quad (188)$$

Dove $h_{fH_2O_2(l)}^o$ e $h_{fH_2O(l)}^o$ rappresentano le entalpie di formazione delle specie chimiche misurate alla temperatura di formazione standard $T_f = 298 \text{ K}$. Va sottolineato, inoltre, come le entalpie di formazione, così come i calori specifici, sono calcolati per le specie chimiche in fase liquida, poiché si è fatta l'ipotesi che la soluzione arrivi al catalizzatore in tali condizioni.

Nota l'entalpia iniziale del sistema è possibile scrivere un'equazione di bilancio dell'entalpia della miscela per ogni stazione x :

$$\begin{aligned} \dot{h}_i^o = & \dot{n}_{O_2} [h_{fO_2}^o + c_{pO_2}(T - T_f)] + \epsilon \{ \dot{n}_{H_2O_2} [h_{fH_2O_2(g)}^o + c_{pH_2O_2(g)}(T - T_f)] + \dot{n}_{H_2O} [h_{fH_2O(g)}^o + \\ & + c_{pH_2O(g)}(T - T_f)] \} + (1 - \epsilon) \{ \dot{n}_{H_2O_2} [h_{fH_2O_2(l)}^o + c_{pH_2O_2(l)}(T - T_f)] + \dot{n}_{H_2O} [h_{fH_2O(l)}^o + c_{pH_2O(l)}(T - T_f)] \} \end{aligned}$$

Tale equazione stabilisce una relazione tra la temperatura T e il molar evaporation fraction parameter ϵ . E' possibile esplicitare la temperatura in funzione del rateo di avanzamento della reazione e del molar evaporation fraction parameter:

$$T = f(\lambda, \epsilon)$$

- **Legge di conservazione della concentrazione di una specie chimica:** La legge di conservazione della concentrazione molare assume un ruolo fondamentale quando si vuole analizzare il comportamento di un fluido reattivo. Si prenda in esame un volumetto elementare $dV = S dx$. Tra le due stazioni x che delimitano il volume di controllo, la decomposizione del perossido di idrogeno procede con una velocità pari al rateo di reazione \dot{r} . Ciò comporta che la concentrazione delle specie chimiche coinvolte nella reazione si modificherà in accordo con la reazione globale che avanza. La presenza di una reazione chimica può essere vista in termini matematici come una sorgente di massa della specie j -esima che porta una variazione della concentrazione di tale specie. E' possibile definire un

bilancio tra il flusso della concentrazione di una specie j -esima attraverso la superficie del volumetto elementare S e la sorgente di massa che procede con velocità \dot{r} :

$$\int_S C_j(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS = \int_V (\nu_j'' - \nu_j') \dot{r} dV \quad (189)$$

In termini differenziali, supponendo una superficie S costante tra due stazioni x vicine, la legge presenta la seguente forma:

$$d(C_j u) S = (\nu_j'' - \nu_j') \dot{r} S dx \quad \longrightarrow \quad \frac{d(C_j u)}{dx} = (\nu_j'' - \nu_j') \dot{r} \quad (190)$$

I termini ν_j'' e ν_j' rappresentano rispettivamente il coefficiente stechiometrico della reazione globale per la specie chimica considerata nei prodotti e nei reagenti. In questo modo si può esprimere il rateo di reazione di ogni specie chimica coinvolta nella reazione. Ad esempio, supponendo di voler analizzare la variazione di concentrazione del perossido di idrogeno, nei prodotti non sono presenti moli di H_2O_2 , quindi $\nu_j'' = 0$ mentre, nei reagenti è presente con coefficiente unitario $\nu_j' = 1$ di conseguenza il rateo di reazione risulta costante in modulo ma negativo, come ci si aspetta.

Come fatto con l'equazione della quantità di moto, si ipotizza che la velocità u sia costante rispetto a x in questo modo è possibile semplificare l'equazione:

$$\frac{d(C_j u)}{dx} \simeq u \frac{dC_j}{dx} \simeq (\nu_j'' - \nu_j') \dot{r} \quad (191)$$

Si cerca, ora, di ottenere una correlazione tra la variazione di concentrazione molare e il rateo di avanzamento della reazione. La variazione di concentrazione di una specie chimica j -esima si può esprimere come:

$$dC_j = \frac{d\dot{n}_j}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad (192)$$

Dove \dot{V}_g e \dot{V}_l rappresentano le portate volumiche della miscela nelle due fasi, gassosa e liquida. Il numeratore, $d\dot{n}_j$, invece, descrive la variazione del numero di moli della specie j -esima progredendo con la reazione. Di conseguenza, è possibile mettere in relazione la variazione di moli di una specie chimica $d\dot{n}_j$ con la variazione del rateo di avanzamento della reazione $d\lambda$:

$$d\dot{n}_j = (\nu_j'' - \nu_j') d\lambda \quad (193)$$

Andando a sostituire nella precedente equazione si ottiene:

$$dC_j = \frac{(\nu_j'' - \nu_j')}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} d\lambda \quad (194)$$

Questa relazione stabilisce un collegamento tra la variazione di concentrazione di una specie chimica e la variazione del rateo di avanzamento della reazione. Si può sostituire il risultato ottenuto all'interno della legge di conservazione della concentrazione scritta in termini differenziali:

$$u \frac{(\nu_j'' - \nu_j')}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \frac{d\lambda}{dx} = (\nu_j'' - \nu_j') \dot{r} \quad (195)$$

E' possibile rielaborare questa espressione in modo da ottenere un'equazione differenziale in funzione del rateo di avanzamento della reazione λ e della temperatura della miscela T :

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\dot{V}_g + \dot{V}_l}{u} A_{f2} e^{-E_{A2}/RT} N_s \frac{K_1 C_{H_2O_2}}{1 + K_1 C_{H_2O_2}} \quad (196)$$

Si è visto precedentemente che la temperatura è una funzione del molar evaporation fraction parameter ϵ . Quest'ultimo parametro può essere messo in relazione con la pressione del sistema p attraverso la legge di Dalton delle pressioni parziali²⁰:

$$\epsilon = \epsilon(p, \lambda)$$

Di conseguenza, essendo la temperatura funzione di ϵ , è possibile ottenere una relazione implicita tra temperatura e pressione:

$$T = T(p, \lambda)$$

In definitiva, si può affermare che l'equazione differenziale, appena ottenuta, è anch'essa funzione della pressione della miscela e del rateo di avanzamento della reazione.

Si possono, quindi, mettere a sistema le equazioni differenziali della variazione nello spazio del rateo di reazione e della variazione della pressione. Si ottiene un sistema di due equazioni differenziali lineari in due variabili, λ e p :

$$\begin{cases} \frac{dp}{dx} = - \left(150 \frac{1-\tilde{\epsilon}}{Re_p} + 1.75 \right) \frac{1-\tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}}^3 \frac{\rho u^2}{D_p} \\ \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\dot{V}_g + \dot{V}_l}{u} A_{f2} e^{-E_{A2}/RT} N_s \frac{K_1 C_{H_2O_2}}{1 + K_1 C_{H_2O_2}} \\ p(x^{(i)}) = p^{(i)} \\ \lambda(x^{(i)}) = \lambda^{(i)} \end{cases} \quad (197)$$

Dove per chiudere il sistema sviluppato, è necessario imporre delle condizioni al contorno in modo da rendere la soluzione trovata unica. In particolare, devono essere forniti i valori di pressione p e rateo di avanzamento della reazione λ in corrispondenza della stazione di ingresso del letto catalitico, $x^{(i)} = 0$.

Prima di procedere con l'integrazione numerica del sistema e il calcolo delle variabili termodinamiche in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico, è necessario conoscere le proprietà della miscela per calcolare i coefficienti necessari alla risoluzione del sistema ODE.

4.5 Proprietà della Miscela

Come anticipato, per la fase gassosa si è scelto di applicare la legge di Dalton per le pressioni parziali. In questo modo è possibile vedere la pressione alla quale la miscela gassosa si porta come somma delle pressioni parziali delle singole specie chimiche presenti in fase gassosa:

$$p = p_{O_2} + p_{H_2O_2(g)} + p_{H_2O(g)} \quad (198)$$

L'ossigeno molecolare si trova, per ipotesi, al di sopra della sua temperatura critica, di conseguenza esso si comporta come un gas ideale. E' possibile calcolarne la pressione parziale ad ogni stazione x come prodotto tra la pressione della miscela e la frazione molare di O_2 :

$$p_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})} p \quad (199)$$

Che esprime un'importante relazione tra il molar evaporation fraction parameter e la pressione della miscela. Attraverso questa relazione è possibile calcolare la pressione del vapore come differenza tra la pressione totale e la pressione parziale di ossigeno:

$$p_v = p_{H_2O_2(g)} + p_{H_2O(g)} = \left(1 - \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})} \right) p \quad (200)$$

²⁰Questo tema verrà approfondito nella prossima sezione, quando si descriveranno le proprietà di cui gode la miscela.

Di conseguenza, per mezzo di questa relazione si può misurare la pressione del vapore come funzione di λ , da cui dipendono le moli delle specie chimiche, e della pressione p .

Per quanto riguarda le pressioni parziali di H_2O_2 e H_2O , le due specie chimiche in fase gassosa si comportano come dei vapori per cui per poterne calcolare l'andamento si ipotizza che la soluzione liquida si trovi in condizioni di saturazione. In questo modo è possibile applicare la legge di Raoult per miscele binarie ideali e calcolare la pressione di vapore parziale delle due specie chimiche come:

$$p_{H_2O_2(g)} = \frac{\dot{n}_{H_2O_2}}{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} p_{s_{H_2O_2}} \quad p_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} p_{s_{H_2O}} \quad (201)$$

E di conseguenza, ricavare la pressione di vapore della miscela come somma di due contributi, dati rispettivamente dalla frazione molare di perossido di idrogeno e dalla frazione molare di acqua:

$$p_v = p_{H_2O_2(g)} + p_{H_2O(g)} = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} p_{s_{H_2O_2}} + \dot{n}_{H_2O} p_{s_{H_2O}}}{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} \quad (202)$$

Dove la pressione di saturazione è una funzione della temperatura mentre il numero di moli delle specie chimiche dipende dal rateo di avanzamento della reazione. Va sottolineato, inoltre, come non serve prendere in considerazione la quantità di moli presenti in una sola fase poichè la composizione è supposta uguale per ambe due le fasi. Questa relazione stabilisce, dunque, che la pressione del vapore può essere calcolata conoscendo il rateo di avanzamento e la temperatura della miscela.

Uguagliando le due espressioni, si ottiene una relazione implicita tra temperatura, pressione e molar evaporation fraction parameter. Nella seguente sezione si osserverà come attraverso questa equazione e la relazione esplicita per il calcolo della temperatura, ricavata da un bilancio entalpico, sarà possibile ricavare tramite metodo di bisezione il molar evaporation fraction parameter e di conseguenza la temperatura. In questo modo si otterranno tutti gli strumenti necessari per la risoluzione numerica del sistema.

Ci si può chiedere, adesso, supponendo di conoscere come evolveranno le grandezze termodinamiche, come calcolare le proprietà della miscela in ogni punto del dominio, i principali parametri nelle due fasi e della miscela complessiva. I primi parametri da valutare sono le portate volumiche \dot{V}_g e \dot{V}_l . Il primo termine rappresenta la portata volumica di gas, calcolabile applicando l'equazione di stato dei gas perfetti per tutta la fase gassosa:

$$\dot{V}_g = [\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})] \frac{RT}{p} \quad (203)$$

Tale espressione risulta funzione della temperatura T , della pressione p e del rateo di avanzamento della reazione λ . Di conseguenza, noto lo stato termodinamico del fluido in ogni suo punto è possibile misurare tale grandezza in tutto il dominio. Analogamente, per il calcolo della portata volumica di liquido, si introducono le densità delle singole specie chimiche e si calcola la portata volumica come rapporto tra la portata in massa delle specie chimiche presenti in fase liquida e la rispettiva densità:

$$\dot{V}_l = \frac{\dot{m}_{H_2O_2(l)}}{\rho_{H_2O_2(l)}} + \frac{\dot{m}_{H_2O(l)}}{\rho_{H_2O(l)}} \quad (204)$$

Bisogna specificare che, nel presente modello, si trascurano le variazioni di densità delle specie chimiche in funzione della temperatura e di conseguenza i valori di densità si suppongono costanti e pari a quelli forniti nella sezione 4.2. E' possibile rielaborare la relazione scritta in modo da far comparire la dipendenza dal numero di moli delle due specie chimiche:

$$\dot{V}_l = (1 - \epsilon) \frac{\dot{n}_{H_2O_2} M_{H_2O_2}}{\rho_{H_2O_2(l)}} + (1 - \epsilon) \frac{\dot{n}_{H_2O} M_{H_2O}}{\rho_{H_2O(l)}} \quad (205)$$

La somma delle due portate volumiche rappresenta il volume totale della miscela per unità di tempo. E' possibile, inoltre, definire un parametro α chiamato *void fraction* il quale rappresenta il rapporto tra il volume di gas e quello complessivo:

$$\alpha = \frac{\dot{V}_g}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad (206)$$

In sostanza, rappresenta una misura dell'importanza del contributo gassoso a tutta la miscela. Si tratta di un parametro fondamentale per misurare alcune proprietà come il calore specifico medio della miscela e la sua viscosità. Si passa, quindi, al calcolo delle principali proprietà della miscela:

- **Densità ρ :** Il valore della densità della miscela è calcolabile come rapporto tra il numero di moli complessivo presenti all'interno della miscela bifase e il suo volume totale.

$$\rho = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{O_2}}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad (207)$$

Questo calcolo è stato possibile in quanto si è ipotizzata una composizione della miscela uguale in ambedue le fasi. In alternativa, sarebbe stato necessario misurare la densità delle singole fasi e successivamente effettuare una media pesata tra le due densità ottenute in funzione del void fraction α .

- **Concentrazioni molari:** Si possono andare a calcolare le concentrazioni molari delle varie specie chimiche (C_j) in funzione della distanza dalla sezione di ingresso, oppure ancora la concentrazione media della miscela C , da non confondere con una delle costanti definite nei precedenti paragrafi per la definizione delle shomate equazioni relative ai calori specifici delle specie chimiche in fase gassosa. Le concentrazioni molari delle specie chimiche presenti presentano la seguente formula:

$$C_{H_2O_2} = \frac{\dot{n}_{H_2O_2}}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad C_{H_2O} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad C_{O_2} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad (208)$$

Mentre la concentrazione molare media, analogamente a come visto per la densità, si calcola come rapporto tra le moli totali ed il volume complessivo del fluido:

$$C = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{O_2}}{\dot{V}_g + \dot{V}_l} \quad (209)$$

- **Viscosità:** La viscosità viene calcolata come somma di due contributi, quello dovuto alla viscosità della miscela in fase gassosa e quello dovuto alla soluzione liquida, mediati rispetto al void fraction:

$$\mu = \mu_l(1 - \alpha) + \mu_g \alpha \quad (210)$$

Dove la viscosità della miscela nelle due fasi si può calcolare come una media pesata della viscosità delle singole specie chimiche. Per quanto concerne la viscosità della soluzione liquida μ_l , si effettua una media pesata rispetto alla massa delle specie chimiche in fase liquida:

$$\mu_l = \frac{\dot{m}_{H_2O_2} \mu_{H_2O_2(l)} + \dot{m}_{H_2O} \mu_{H_2O(l)}}{\dot{m}_{H_2O_2} + \dot{m}_{H_2O}} \quad (211)$$

Invece, per il calcolo della viscosità della miscela gassosa μ_g si preferisce effettuare una media pesata rispetto alle moli presenti in fase gassosa:

$$\mu_g = \frac{\dot{n}_{O_2} \mu_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} \mu_{H_2O_2(g)} + \dot{n}_{H_2O} \mu_{H_2O(g)})}{\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})} \quad (212)$$

Entrambe le soluzioni sono valide e le differenze nella misurazione della viscosità attraverso una media pesata con le masse in gioco o con le moli in gioco sono del tutto trascurabili.

E' possibile, inoltre, definire la viscosità cinematica della miscela come rapporto tra la viscosità dinamica e la densità della miscela:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (213)$$

- **Calore specifico:** Analogamente a quanto fatto per la viscosità, è possibile calcolare il calore specifico della miscela effettuando una media pesata in funzione delle moli delle varie specie chimiche, come segue:

$$c_p = \frac{\dot{n}_{O_2} c_{pO_2} + \dot{n}_{H_2O_2} c_{pH_2O_2} + \dot{n}_{H_2O} c_{pH_2O}}{\dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} \quad (214)$$

Dove i calori specifici delle specie chimiche presenti in ambedue le fasi, H_2O_2 e H_2O , sono calcolati nel seguente modo:

- Calore specifico medio del perossido di idrogeno $\rightarrow c_{pH_2O_2} = (1 - \epsilon) c_{pH_2O_2(l)} + \epsilon c_{pH_2O_2(g)}$
- Calore specifico medio dell'acqua $\rightarrow c_{pH_2O} = (1 - \epsilon) c_{pH_2O(l)} + \epsilon c_{pH_2O(g)}$

Tutti i parametri appena descritti definiscono le proprietà della miscela e possono essere determinati come una funzione della pressione della miscela p e del rateo di avanzamento della reazione λ . Di conseguenza, risolvendo il sistema di equazioni differenziali esposto nel precedente paragrafo è possibile determinare le proprietà della miscela per ogni stazione x .

4.6 Sviluppo del Modello Numerico

Come introdotto all'inizio del capitolo, l'obiettivo principale del seguente lavoro di tesi è quello di costruire un modello matematico in grado di descrivere adeguatamente il comportamento termodinamico del fluido in esame in tutto il suo dominio. Tuttavia, la sola derivazione delle equazioni necessarie alla descrizione del flusso attraverso un letto catalitico poroso non è sufficiente a stabilire le proprietà della miscela per ogni stazione x . L'obiettivo del seguente paragrafo è quello di costruire un modello numerico per la risoluzione del sistema di equazioni differenziali del primo ordine:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dx} = - \left(150 \frac{1-\epsilon}{Re_p} + 1.75 \right) \frac{1-\epsilon^3}{\epsilon} \frac{\rho u^2}{D_p} \\ \frac{d\lambda}{dx} = \frac{\dot{V}_g + \dot{V}_l}{u} A_{f2} e^{-E_{A2}/RT} N_s \frac{K_1 C_{H_2O_2}}{1 + K_1 C_{H_2O_2}} \end{cases} \quad (215)$$

Il dominio di integrazione del sistema è unidimensionale, per ipotesi, ed è compreso tra:

$$x^{(i)} = 0 \leq x \leq x^{(f)} = L$$

Dove L rappresenta la lunghezza del letto catalitico lungo la direzione assiale e, di conseguenza, rappresenta la stazione di uscita dal catalizzatore. Si può, quindi, pensare di discretizzare lo spazio in tanti piccoli segmenti. Si definisce passo h la distanza tra due nodi consecutivi:

$$h^{k+1} = x^{k+1} - x^k \quad (216)$$

Il passo di un metodo numerico può essere fisso ($h = cost$) oppure variabile ($h^{k+1} \neq h^k$). Nel seguito della trattazione si adotterà un passo numerico costante per semplicità. E' possibile, quindi, definire una griglia numerica con passo costante $h = L/N$, con N che rappresenta il numero di intervalli in cui si vuole suddividere il dominio. Successivamente, applicando un metodo numerico esplicito per risolvere il sistema ODE ad ogni passo k si ottiene lo stato termodinamico del fluido in ogni punto del dominio con un errore proporzionale alla dimensione del passo scelta.

4.6.1 Metodi Numerici per la Risoluzione del Sistema ODE

Esistono diversi metodi numerici adatti alla risoluzione di un sistema di equazioni differenziali lineare. Al fine di poter effettuare un confronto circa la bontà di un metodo numerico rispetto ad un altro, si sceglie di

risolvere il sistema con due differenti metodi numerici ad un passo²¹. Il primo metodo che si applica è il più semplice realizzabile, ovvero il **metodo di Eulero esplicito**²²:

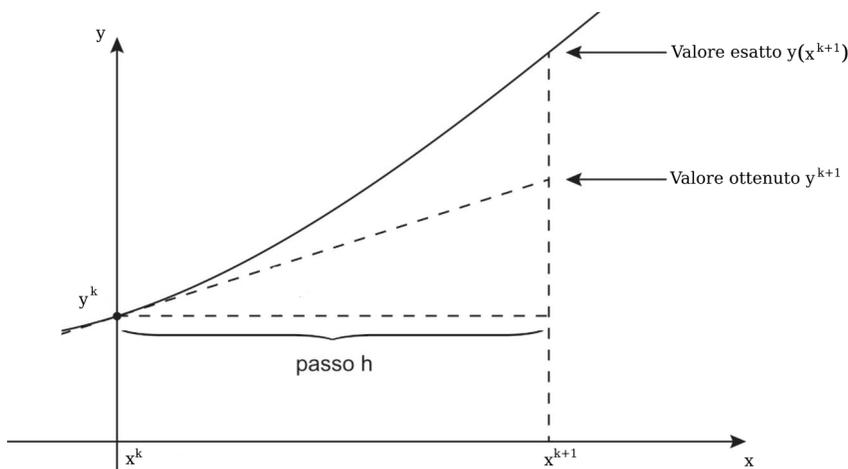


Figura 25: Schema Metodo di Eulero Esplicito

Come si può osservare dallo schema in alto, l'idea alla base del metodo di Eulero esplicito è quella di andare a sostituire la funzione che rappresenta la soluzione esatta (curva con linea continua) con la retta tangente alla soluzione esatta nel nodo k (curva tratteggiata) e seguirne l'evoluzione fino al nodo successivo. Si applichi quanto detto al sistema di equazioni differenziali in esame. Precedentemente è stato dimostrato che:

$$\frac{d\lambda}{dx} = f(x, p, \lambda) \quad \frac{dp}{dx} = g(x, p, \lambda)$$

Si prenda in esame la derivata rispetto a x del rateo di avanzamento della reazione. E' possibile discretizzare la derivata ed applicare il metodo di eulero per il nodo generico k :

$$\frac{d\lambda}{dx} \simeq \frac{\lambda^{k+1} - \lambda^k}{x^{k+1} - x^k} = \frac{\lambda^{k+1} - \lambda^k}{h} = f(x^k, p^k, \lambda^k) \quad (217)$$

Di conseguenza, rielaborando l'espressione ottenuta è possibile esplicitare λ^{k+1} :

$$\lambda^{k+1} = \lambda^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k) \quad (218)$$

Allo stesso modo si può agire per quanto riguarda l'equazione della pressione, ottenendo:

$$p^{k+1} = p^k + h \cdot g(x^k, p^k, \lambda^k) \quad (219)$$

Attraverso il nuovo sistema di equazioni discretizzate, è possibile andare a calcolare la pressione e il rateo di avanzamento della reazione per ogni passo, noti i valori di pressione e rateo di avanzamento al passo precedente.

Il secondo metodo numerico che si vuole analizzare prende il nome di **metodo di Heun**. Esso presenta una forma più complessa rispetto al caso precedente. Si prenda in considerazione il grafico precedente, esiste una retta che congiunge i punti $y(x^k)$ e $y(x^{k+1})$, ovvero i valori esatti della funzione nei nodi k e $k+1$.

²¹ Col termine metodo numerico ad un passo si intende un metodo per il quale il valore della soluzione al passo $k+1$ dipende solamente dal valore della soluzione al passo k .

²² Il metodo di Eulero può essere espresso in forma esplicita oppure in quella implicita. La differenza sta nel fatto che nel primo caso la soluzione al passo $k+1$ non dipende dalla sua derivata nel punto $k+1$, ma solo dal valore della derivata al passo k . Nel metodo di Eulero implicito, invece, accade il contrario.

Se si conoscesse il coefficiente angolare della retta che congiunge tali punti, si potrebbe scrivere quanto segue:

$$y^{k+1} = y^k + h \cdot m_{ang} \quad (220)$$

Dove m_{ang} rappresenta, appunto, il coefficiente angolare della retta che congiunge le soluzioni esatte. In questo modo l'errore che si commette discretizzando l'equazione sarebbe nullo. Tuttavia, il valore del coefficiente angolare della retta che congiunge le soluzioni esatte non è noto a priori, quindi, l'obiettivo del metodo di Heun è quello di approssimare m_{ang} con un parametro più in linea con la soluzione esatta rispetto al metodo di Eulero²³. L'idea è, dunque, quella di approssimare il valore del coefficiente angolare come la media tra il coefficiente angolare della retta tangente alla funzione nel punto (x^k, p^k, λ^k) ed il coefficiente angolare della retta tangente nel punto $(x^{k+1}, p^k + h \cdot g(x^k, p^k, \lambda^k), \lambda^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k))$. Per il sistema ODE in esame, le equazioni discretizzate, con il metodo di Heun, presentano la seguente espressione:

$$\lambda^{k+1} = \lambda^k + \frac{1}{2}h \cdot [f(x^k, p^k, \lambda^k) + f(x^{k+1}, p^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k), \lambda^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k))]$$

$$p^{k+1} = p^k + \frac{1}{2}h \cdot [g(x^k, p^k, \lambda^k) + g(x^{k+1}, p^k + h \cdot g(x^k, p^k, \lambda^k), \lambda^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k))]$$

Dove si può osservare come $f(x^k, p^k, \lambda^k)$ e $g(x^k, p^k, \lambda^k)$ rappresentano rispettivamente il valore della derivata del rateo di avanzamento e della pressione nel nodo k mentre $f(x^{k+1}, p^{k+1}, \lambda^{k+1})$ e $g(x^{k+1}, p^{k+1}, \lambda^{k+1})$ rappresentano le derivate al nodo $k+1$ e gli incrementi, p^{k+1} e λ^{k+1} sono stati calcolati attraverso il metodo di Eulero.

4.6.2 Metodo di Bisezione per la Determinazione della Temperatura

Nel precedente paragrafo sono stati descritte alcune tipologie di metodi numerici per la risoluzione di equazioni differenziali lineari. Noti gli incrementi di pressione e rateo di avanzamento della reazione lungo l'asse del letto catalitico, è possibile determinare la temperatura della miscela. Dal bilancio entalpico descritto nel paragrafo 4.4, si è ricavato che è possibile calcolare esplicitamente la temperatura in funzione del molar evaporation fraction parameter ϵ e del rateo di avanzamento della reazione λ . Di conseguenza, noti ϵ e λ al passo $k+1$ è possibile determinare la temperatura al passo successivo. Va sottolineato come la temperatura sia un parametro molto importante all'interno del modello costruito in quanto influenza la pressione di vapore della miscela in accordo con la legge di Raoult. Per quanto riguarda il rateo di avanzamento della reazione, esso è noto dalla risoluzione del sistema di equazioni differenziali. Invece, il molar evaporation fraction parameter è presente all'interno dell'equazione di uguaglianza della pressione di vapore. Durante il calcolo delle proprietà della miscela, si è visto come è possibile esprimere la pressione di vapore della miscela in due differenti modi:

$$p_v = \left(1 - \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})}\right) p \quad p_v = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} p_{s_{H_2O_2}} + \dot{n}_{H_2O} p_{s_{H_2O}}}{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} \quad (221)$$

Da un lato, dunque, la pressione di vapore può essere calcolata in funzione di p , λ , ϵ , attraverso la legge delle pressioni parziali di Dalton. Dall'altra parte, invece, la pressione di vapore può essere descritta in funzione di λ , T per mezzo della legge di Raoult per soluzioni binarie ideali.

Si supponga, adesso, di conoscere lo stato termodinamico del fluido al passo k . Lo stato termodinamico della miscela è noto quando se ne conoscono i valori di pressione e temperatura. Inoltre, si ipotizza di conoscere la composizione chimico-fisica della miscela, e quindi rispettivamente il rateo di avanzamento della reazione ed il molar evaporation fraction parameter, alla stazione considerata. Note queste grandezze è possibile andare a determinare $f(x^k, p^k, \lambda^k)$, $g(x^k, p^k, \lambda^k)$ e successivamente, applicare un metodo di risoluzione numerico del sistema. Ad esempio, applicando il metodo di Eulero si ottiene:

$$\lambda^{k+1} = \lambda^k + h \cdot f(x^k, p^k, \lambda^k) \quad p^{k+1} = p^k + h \cdot g(x^k, p^k, \lambda^k)$$

²³Si può pensare al metodo di Eulero come un caso particolare del metodo di Heun, il quale approssima il coefficiente angolare della retta che passa per le due soluzioni esatte con il coefficiente angolare della retta tangente la funzione al passo k

Noti λ e p al passo $k + 1$ ci si chiede, ora, come ottenere i valori di temperatura e molar evaporation fraction parameter in modo da ottenere lo stato termodinamico e la composizione fisica della miscela al passo $k + 1$. Si prenda in considerazione l'equazione per il calcolo della pressione di vapore tramite legge di Dalton:

$$p_v = \left(1 - \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2} + \epsilon(\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O})}\right) p = \psi(p, \lambda, \epsilon) \quad (222)$$

Al passo $k + 1$, l'unico parametro non conosciuto dell'equazione è il molar evaporation fraction parameter ϵ . Di conseguenza, la pressione di vapore può essere espressa come una funzione solo di ϵ , dove all'aumentare di ϵ la pressione di vapore aumenta. Analizzando matematicamente la funzione $\phi(\epsilon)$, nell'intervallo tra $\epsilon = 0$ e $\epsilon = 1$ la funzione è continua e derivabile. La derivata si presenta nella seguente forma:

$$\frac{d\phi}{d\epsilon} = \frac{k \cdot p}{(1 + k \cdot \epsilon)^2} > 0 \quad \forall \epsilon \in [0; 1] \quad (223)$$

Con:

$$k = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{O_2}}$$

Nell'intervallo di interesse, dunque, la funzione risulta continua e monotona crescente.

Andando ad analizzare la pressione di vapore ottenuta per mezzo della legge di Raoult, invece, al passo $k + 1$ la funzione può essere determinata conoscendo il valore della temperatura e del rateo di avanzamento della reazione. Come visto precedentemente, λ^{k+1} è noto. Di conseguenza, è possibile vedere la pressione di vapore come una funzione della sola temperatura:

$$p_v = \frac{\dot{n}_{H_2O_2} p_{s_{H_2O_2}} + \dot{n}_{H_2O} p_{s_{H_2O}}}{\dot{n}_{H_2O_2} + \dot{n}_{H_2O}} = \zeta(T) \quad (224)$$

In particolare, la pressione di vapore aumenta all'aumentare della temperatura grazie alla dipendenza esponenziale che le tensioni di vapore di H_2O_2 e H_2O hanno in funzione della temperatura. A sua volta, si è visto come la temperatura dipenda dal rateo di avanzamento della reazione e dal molar evaporation fraction parameter. Numericamente si può osservare come all'aumentare di ϵ la funzione che esprime la temperatura decresce. Quindi, la pressione di vapore calcolata tramite la legge di Raoult è una funzione decrescente del molar evaporation fraction parameter. E' possibile sostituire la funzione che esprime la temperatura, $T(\lambda, \epsilon)$ all'interno della legge di Raoult, ottenendo:

$$p_v = \zeta(T(\epsilon)) = \zeta(\epsilon) \quad (225)$$

Dove ζ è una funzione positiva, continua, monotona decrescente e derivabile rispetto a ϵ nell'intervallo $[0; 1]$. Si indichino con p_{v_1} la pressione di vapore ottenuta per mezzo della legge di Dalton e con p_{v_2} la pressione di vapore calcolata tramite la legge di Raoult. Le due funzioni sono continue ed hanno un comportamento opposto al variare del molar evaporation fraction parameter nell'intervallo $[0; 1]$. Sotto queste condizioni, per $\epsilon = 0$, si possono verificare due eventi matematicamente validi:

- $p_{v_1} > p_{v_2}$
- $p_{v_1} < p_{v_2}$

Tuttavia, dal punto di vista fisico solo la seconda soluzione è accettabile in quanto p_{v_1} per $\epsilon = 0$ è pari a zero, per ogni valore di pressione e rateo di avanzamento, mentre, p_{v_2} è una funzione sempre positiva. Analizzando cosa accade per $\epsilon = 1$, ovvero quando tutta la soluzione è evaporata, si osserva numericamente che $p_{v_1} > p_{v_2}$. Ciò che accade, dunque, è che le due funzioni si incontreranno in un punto al variare di ϵ , il quale determina il corretto valore di molar evaporation fraction parameter al passo $k + 1$. Noto ϵ^{k+1} si può procedere al calcolo della temperatura T^{k+1} dal bilancio entalpico.

Al fine di ricavare il valore esatto di ϵ al passo $k + 1$ si può pensare di applicare un metodo di bisezione tra i due estremi del dominio di ϵ . Si definisca una funzione $\psi(\epsilon)$ come segue:

$$\psi(\epsilon) = p_{v_1}(\epsilon) - p_{v_2}(\epsilon) \quad (226)$$

Essendo differenza di funzioni continue nell'intervallo $[0; 1]$, sarà anch'essa una funzione continua in tale intervallo. Si proceda, ora, al calcolo dei valori di p_{v_1} e p_{v_2} per $\epsilon = 0$ e per $\epsilon = 1$. La funzione appena definita risulterà:

- $\psi(\epsilon) < 0 \rightarrow$ per $\epsilon = 0$
- $\psi(\epsilon) > 0 \rightarrow$ per $\epsilon = 1$

Di conseguenza, procedendo con la bisezione di ϵ e calcolando i valori di p_{v_1} e p_{v_2} per il valore del molar evaporation fraction parameter intermedio, si può andare a valutare $\psi(\epsilon)$ e studiarne il segno al fine di determinare il nuovo intervallo in cui ricade la condizione di equilibrio tra le due funzioni. Quest'ultimo punto può essere chiarito ulteriormente. Si supponga di ottenere $p_{v_1} > p_{v_2}$ per $\epsilon = 0.5$. Di conseguenza, $\psi(\epsilon)$ sarà positiva per quel determinato valore di ϵ . Trattandosi di una funzione continua, per il teorema degli zeri, la funzione deve avere almeno uno zero all'interno dell'intervallo $[0; 0.5]$, in quanto gli estremi della funzione $\psi(\epsilon)$ in tale intervallo sono discordi. Si può procedere con questo metodo iterativamente fino a raggiungere la soluzione.

Risulta spontaneo chiedersi cosa accade alle equazioni che descrivono la miscela nel momento in cui ϵ si porta al valore unitario, ovvero quando tutta la soluzione è evaporata. Per $\epsilon = 1$ le equazioni in gioco si semplificano notevolmente. In particolare, riprendendo l'equazione di bilancio dell'entalpia totale, si ottiene:

$$\dot{h}_i^o = \dot{n}_{O_2} [h_{fO_2}^o + c_{pO_2}(T - T_f)] + \dot{n}_{H_2O_2} [h_{fH_2O_2(g)}^o + c_{pH_2O_2(g)}(T - T_f)] + \dot{n}_{H_2O} [h_{fH_2O(g)}^o + c_{pH_2O(g)}(T - T_f)]$$

Che può essere rielaborata esplicitando la temperatura. Ciò che si ottiene è che la temperatura non è più funzione della composizione fisica della miscela ma solo di quella chimica attraverso λ :

$$T = T(\lambda)$$

Di conseguenza, quando la soluzione è completamente evaporata, è possibile ricavare direttamente la temperatura, e quindi definire lo stato termodinamico del fluido al passo $k + 1$, conoscendo il valore del rateo di avanzamento della reazione λ^{k+1} per quella stazione.

4.7 Analisi dei risultati

Nel seguente paragrafo verranno forniti i risultati del modello numerico sviluppato. Dopo una descrizione delle condizioni iniziali del flusso e dei parametri che regolano la reazione chimica, verranno forniti i grafici delle principali variabili in gioco in funzione di x e se ne discuteranno gli andamenti.

Viene fornita, dunque, una tabella che racchiude i valori iniziali usati per questa prima simulazione:

Pressione [Pa]	Temperatura [K]	Rateo di Avanzamento [mol/s]
$p^{(i)} = 1.83 \cdot 10^6$	$T^{(i)} = 340$	$\lambda^{(i)} = 0$

Tali valori sono stati scelti al fine di verificare la validità del modello matematico sviluppato, in quanto, in linea con i parametri usati da Torre [2] per test sperimentali su un prototipo di HTP monopropellant thruster da 5 N. Prima di passare all'analisi dei parametri relativi alla cinetica chimica è bene fornire alcune indicazioni di carattere geometrico sulle dimensioni del letto catalitico e definire i valori iniziali di portata \dot{m} , bed load G e composizione della miscela y . Per quanto concerne quest'ultimo parametro, i propellenti a base di perossido di idrogeno per uso spaziale adottano una composizione iniziale della miscela molto concentrata ($\simeq 90\%$) per consentire un adeguato innalzamento del profilo di temperatura. Si adottano, quindi, i seguenti valori di portata, bed load e composizione iniziale, espressi nella tabella in alto, in linea con i dati sperimentali. Analogamente, le dimensioni del letto catalitico sono state imposte in accordo con i dati sperimentali:

Per quanto concerne i parametri da cui dipende il modello della reazione, si tratta di parametri molto incerti e difficili da valutare, anche sperimentalmente. Di conseguenza, il loro valore è stato scelto in modo da

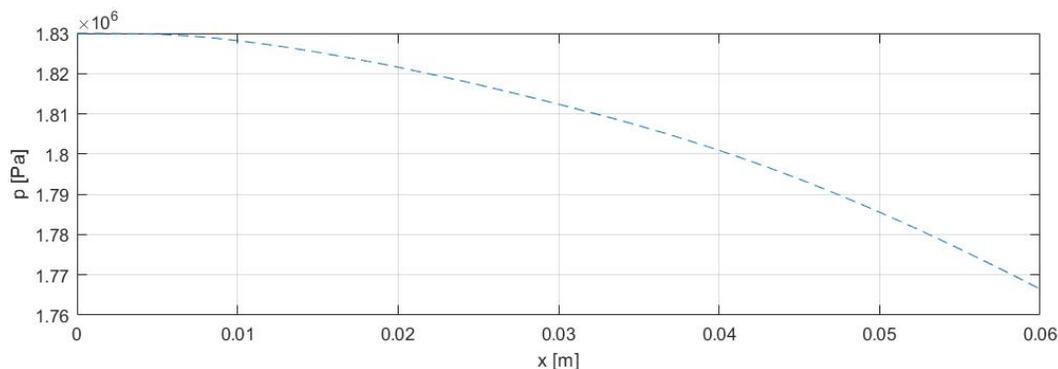
Portata [g/s]	Bed Load [kg/m ² · s]	Composizione Iniziale [%]
$\dot{m} = 4.84$	$G = 19.02$	$y = 85.7$

Lunghezza Catalizzatore [mm]	Diametro Catalizzatore [mm]	Diametro Pellet [mm]
$L = 60$	$D = 18$	$D_p = 0.6$

garantire dei risultati numerici in linea con i dati sperimentali. In particolare, tali parametri possono essere riferiti sia alle caratteristiche geometriche del letto catalitico, quali il numero di siti attivi N_s e la porosità $\tilde{\epsilon}$, oppure ancora a caratteristiche relative alla cinetica chimica della reazione, come la costante di equilibrio K_1 ed i parametri dell'equazione di Arrhenius A_{f_2} e E_{f_2} . I valori che si applicano per la simulazione sono i seguenti:

Numero di siti attivi	$N_s = 10^5$
Porosità	$\tilde{\epsilon} = 0.4$
Costante di equilibrio di Adsorbimento [m ³ /mol]	$K_1 = 0.82 \cdot 10^{-3}$
Fattore pre-esponenziale di Arrhenius di desorbimento [mol/s]	$A_{f_2} = 51$
Energia di attivazione di desorbimento [J/mol]	$E_{f_2} = 18124$

Definite le condizioni iniziali del sistema è possibile risolvere le equazioni differenziali in p e λ in modo univoco per tutto il dominio. Va sottolineato, inoltre, come modificando le condizioni iniziali del sistema, in termini di pressione e rateo di reazione le soluzioni si modificheranno di conseguenza in accordo con le equazioni scritte. Vengono forniti, adesso, gli andamenti delle grandezze che descrivono lo stato termodinamico del flusso in funzione della distanza assiale dalla sezione di ingresso:



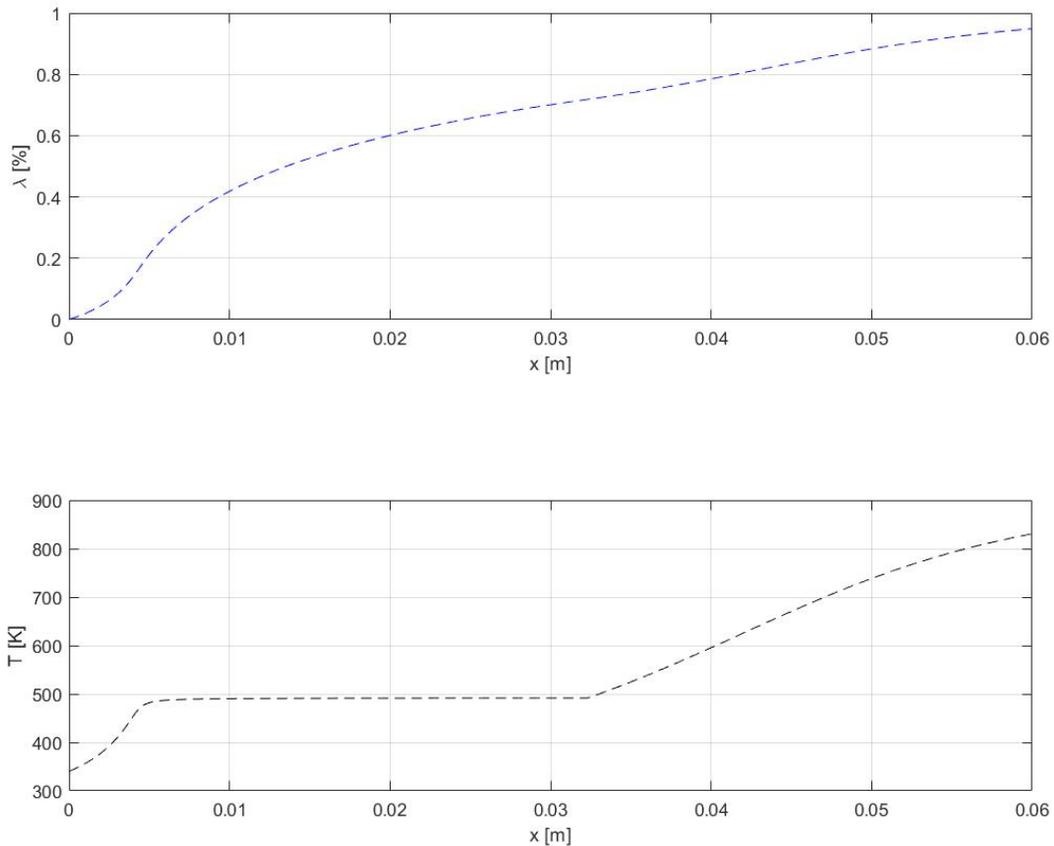


Figura 26: Andamento delle Principali Variabili Termodinamiche, Pressione p , Temperatura T e rateo di reazione λ , in Funzione della Distanza Assiale dalla Sezione di Ingresso

Attraverso i grafici che sono stati ottenuti, è possibile andare a descrivere le prestazioni del letto catalitico al fine di poter valutare eventuali criticità. A tale scopo verranno analizzate le seguenti grandezze:

- Caduta di pressione attraverso il letto catalitico
- rateo di avanzamento in uscita dal catalizzatore²⁴
- Temperatura del flusso in uscita catalizzatore

Il modello sviluppato permette di misurare la caduta di pressione Δp andando a valutare la pressione del flusso per due stazioni differenti del letto catalitico, la sezione di ingresso $x^{(i)} = 0$ e la sezione di uscita $x^{(end)} = L$. Per il caso in esame si ottiene il seguente valore:

$$\Delta p = 0.635 \text{ bar} \quad (227)$$

Si può notare, inoltre, come le perdite di pressione aumentino muovendosi lungo il letto catalitico. Ciò è facilmente verificabile andando a diagrammare l'andamento della derivata della pressione rispetto a x in funzione della distanza assiale dalla sezione di ingresso del letto catalitico:

²⁴Va sottolineato come il grafico del rateo di avanzamento sia stato fornito in termini percentuali rispetto alle moli di perossido di idrogeno iniziali.

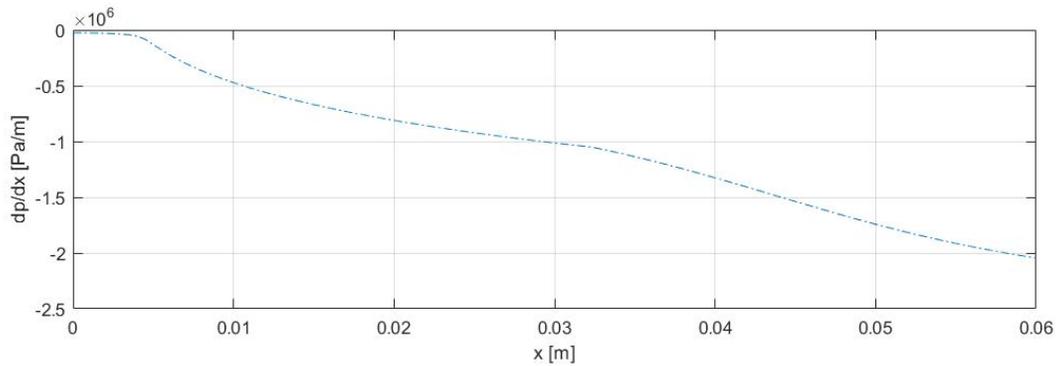


Figura 27: Andamento del Gradiente di Pressione Rispetto alla Distanza Assiale dalla Sezione di Ingresso

E' possibile dare una spiegazione a questo fenomeno mettendo in relazione la pressione con la velocità del flusso. Al progredire della reazione, la temperatura del flusso aumenta in accordo con il bilancio di entalpia totale. Di conseguenza, la densità della miscela tenderà a diminuire, dapprima portando all'evaporazione della soluzione e successivamente generando espansione del flusso gassoso:

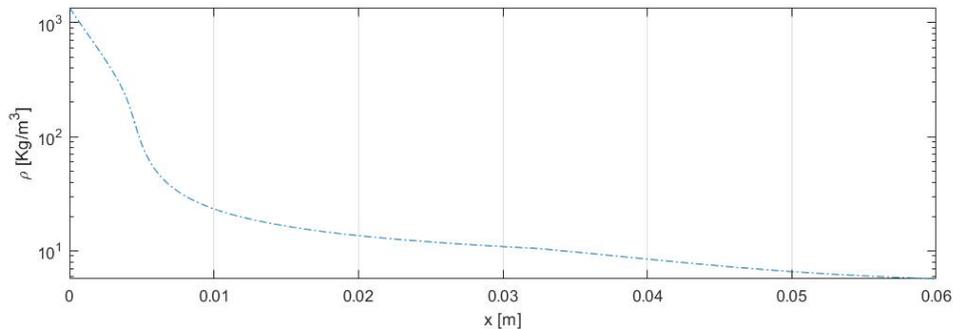


Figura 28: Andamento della Densità della Miscela Rispetto alla Distanza Assiale dalla Sezione di Ingresso

Dal bilancio di massa descritto precedentemente si è visto come la velocità del flusso sia inversamente proporzionale alla densità della miscela e la costante di proporzionalità è stata chiamata bed load G . Di conseguenza, al diminuire della densità, la velocità del flusso deve aumentare proporzionalmente, come è possibile visualizzare dal seguente grafico:

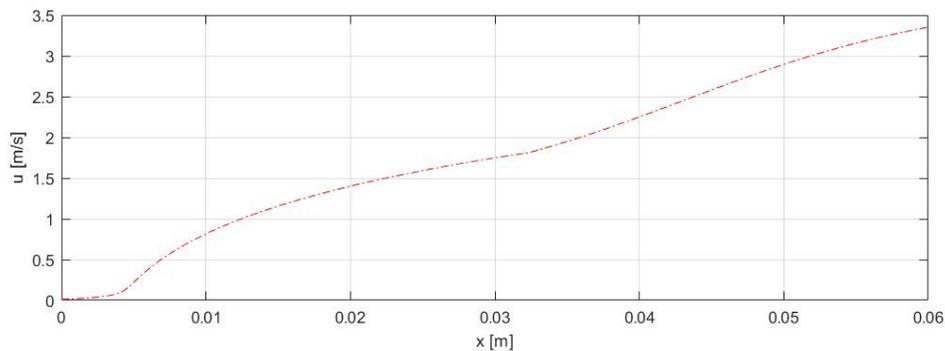


Figura 29: Andamento della Velocità del Flusso Rispetto alla Distanza Assiale dalla Sezione di Ingresso

Ricordando la legge di Darcy per il calcolo delle perdite di pressione lungo il letto catalitico:

$$\frac{dp_{loss}}{dx} = \left(150 \frac{1 - \tilde{\epsilon}}{Re_p} + 1.75 \right) \frac{1 - \tilde{\epsilon}^3}{\tilde{\epsilon}} \frac{\rho u^2}{D_p} \quad (228)$$

Si può osservare come la velocità è presente sia a numeratore che a denominatore, implicitamente all'interno Re_p . Tuttavia, è anche noto che il prodotto tra velocità e densità deve essere una costante, di conseguenza, all'interno del numero di Reynolds è possibile evidenziare il bed load e sostituirlo all'interno del numero di Reynolds. Analogamente si può agire a numeratore e ciò che si ottiene è la seguente espressione:

$$\frac{dp_{loss}}{dx} = \left(150 \frac{1 - \tilde{\epsilon}}{\frac{GD}{\mu}} + 1.75 \right) \frac{1 - \tilde{\epsilon}^3}{\tilde{\epsilon}} \frac{Gu}{D_p} \quad (229)$$

Dove, dunque, le perdite di pressione risultano proporzionali alla velocità del fluido come facilmente visualizzabile confrontando i grafici del gradiente di pressione e della velocità. Inoltre, il risultato appena ottenuto trova riscontro dal punto di vista fisico, infatti, all'aumentare della velocità di un flusso che scorre all'interno di un condotto, la forza esercitata dagli sforzi viscosi cresce ed insieme ad essa aumentano le perdite per attrito.

Si può passare, adesso, all'analisi del rateo di avanzamento della reazione. Come descritto ad inizio capitolo, il rateo di avanzamento rappresenta una misura della completezza della reazione, ovvero fornisce indicazioni circa la quantità di moli di perossido di idrogeno dissociate. Poiché la reazione di dissociazione è esotermica, risulta evidente che all'aumentare delle moli di H_2O_2 dissociate la temperatura del flusso si innalza. Di conseguenza, la presenza di eventuali molecole di H_2O_2 non decomposte in uscita dal catalizzatore possono essere assimilate ad una perdita. Questo tema verrà approfondito nel prossimo capitolo dove si effettuerà un processo di ottimizzazione dei parametri della reazione in modo da ridurre le perdite e massimizzare le prestazioni. Per la simulazione in esame, si ottiene un valore del rateo di avanzamento, in termini percentuali, all'uscita dal letto catalitico pari a:

$$\lambda^{(end)} = 94.9\%$$

Di conseguenza, la reazione risulta incompleta, suggerendo che è possibile attuare un processo di ottimizzazione in modo da incrementare la temperatura del flusso.

Analizzando, infine, il profilo di temperatura lungo l'asse del letto catalitico è possibile distinguere tre differenti zone:

1. Una zona (**Regione I**) dove la temperatura del flusso aumenta rapidamente in modo che la soluzione possa portarsi alle condizioni di ebollizione. All'interno di questa regione il processo che regola il cambiamento di fase è l'evaporazione, per questo motivo l'aumento di temperatura progredendo con la reazione è significativo.
2. Una zona centrale (**Regione II**) caratterizzata da un profilo piatto di temperatura. In questa fase sono state raggiunte le condizioni di ebollizione della soluzione, di conseguenza, il calore sviluppato progredendo con la reazione di decomposizione viene assorbito dal calore latente di vaporizzazione della soluzione generando un profilo di temperatura quasi costante. In realtà, in questa fase si osserva una leggera diminuzione di temperatura dovuta alla riduzione di pressione nella medesima regione. È possibile spiegare questo fenomeno, in quanto, riducendosi la pressione della miscela, ne viene influenzata anche la pressione di saturazione della soluzione che diminuisce. Di conseguenza, muovendosi lungo l'asse x , nella regione in esame, le condizioni di ebollizione della soluzione si raggiungono a pressioni di saturazione minori e, quindi, a temperature minori.
3. Un'ultima zona (**Regione III**) che inizia nel momento in cui tutta la soluzione è evaporata, ovvero per $\epsilon = 1$. In queste condizioni, al progredire della reazione, il profilo di temperatura torna a crescere con un andamento quasi lineare in accordo con la legge di bilancio dell'entalpia totale.

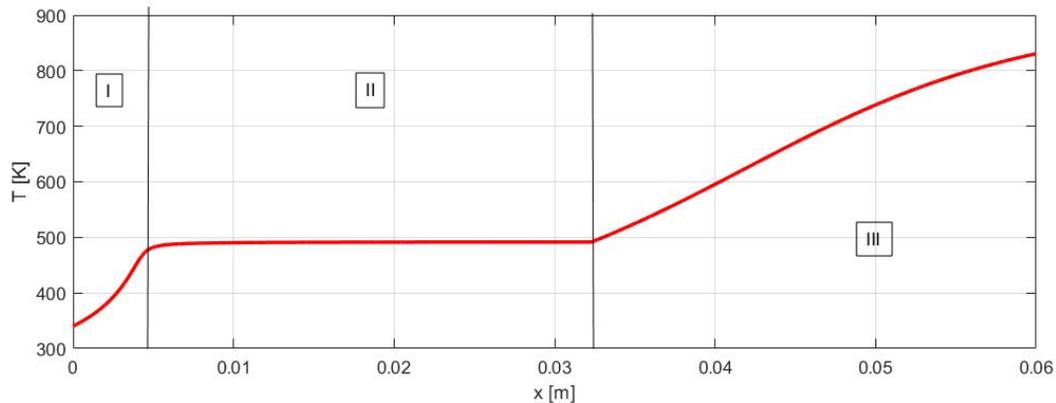
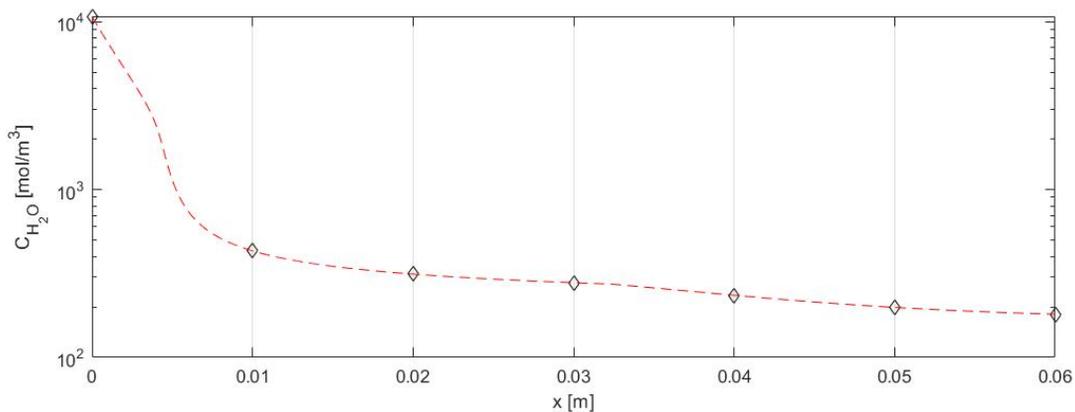


Figura 30: Suddivisione del Profilo di Temperatura in tre Differenti Regioni

Va sottolineato che il presente modello descrive il comportamento di una soluzione dove solvente e soluto, nel caso in esame acqua e perossido di idrogeno, evaporano contemporaneamente. Questa approssimazione risulta evidente dal grafico della temperatura in quanto si può osservare la formazione di una sola regione isoterma all'interno del catalizzatore. Sarebbe stato più opportuno trattare il processo di ebollizione della soluzione in due fasi, ovvero descrivere separatamente i processi di vaporizzazione dell'acqua e del perossido di idrogeno. In ogni caso, l'errore introdotto con tale approssimazione risulta accettabile in quanto non influenza il calore latente totale assorbito durante il processo ma va a modificare la fase di evaporazione della soluzione e quindi la prima regione del profilo di temperatura.

Si forniscono, adesso, gli andamenti delle concentrazioni delle specie chimiche coinvolte nella reazione di decomposizione, in funzione della distanza dalla sezione di ingresso:



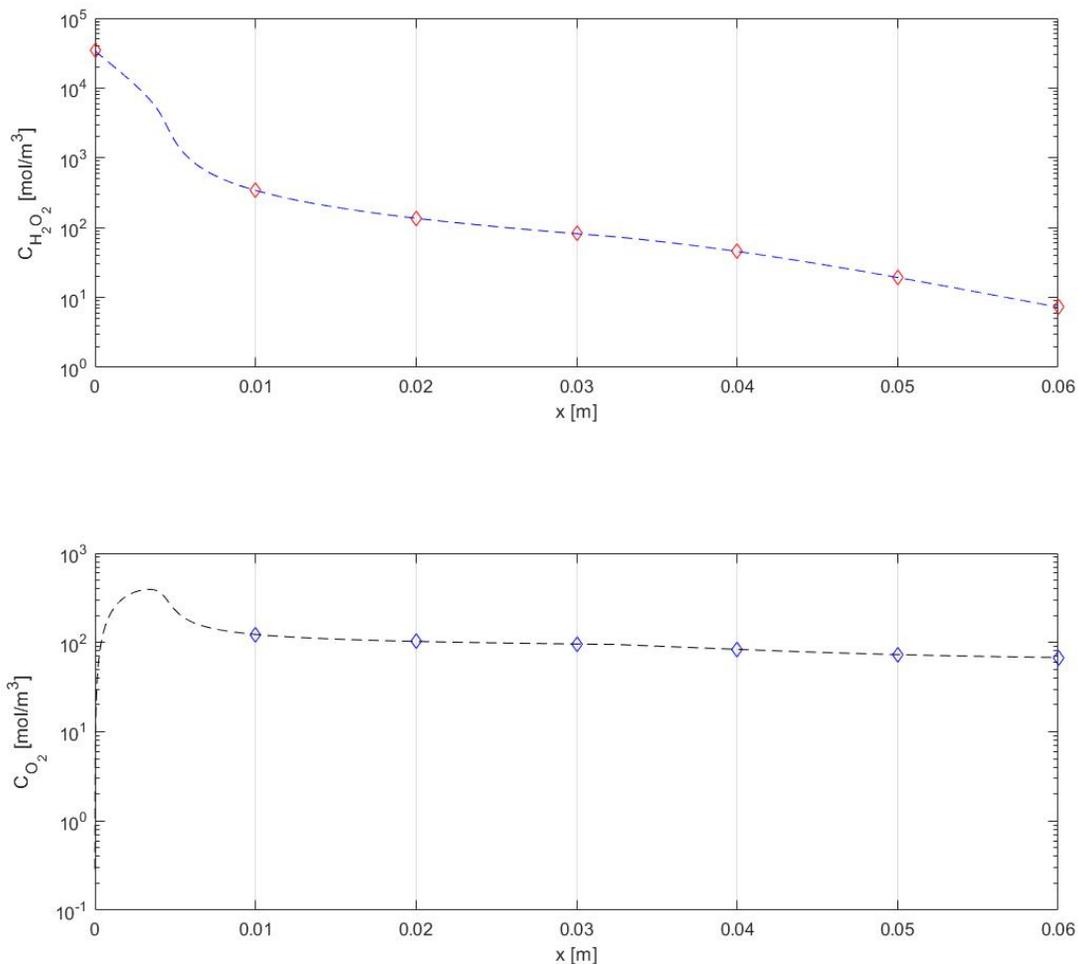


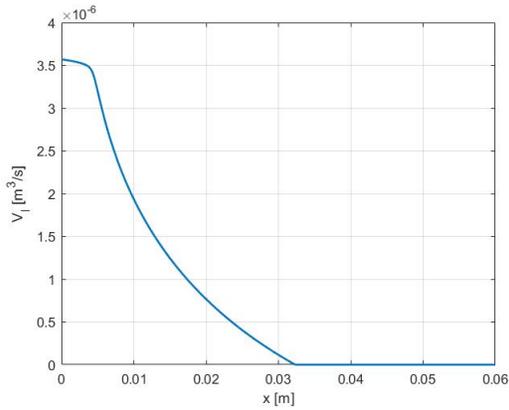
Figura 31: Andamento delle concentrazioni delle specie chimiche in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico

Dai grafici forniti è possibile evidenziare come la rapidità con cui la miscela aumenta in termini di volume è predominante rispetto alla variazione del numero di moli dei prodotti della reazione. Questo fenomeno è dovuto principalmente all'incremento di volume in fase gassosa della miscela come si può evincere dal grafico della concentrazione di O_2 in funzione di x . Si osserva infatti che, per stazioni vicine alla sezione di ingresso, flusso principalmente in fase liquida, la concentrazione di O_2 sale in quanto l'aumento di volume della miscela è inferiore rispetto all'incremento di moli di O_2 . Viceversa, progredendo con la reazione, il volume della fase gassosa diventa predominante portando ad una riduzione della concentrazione delle moli dei prodotti.

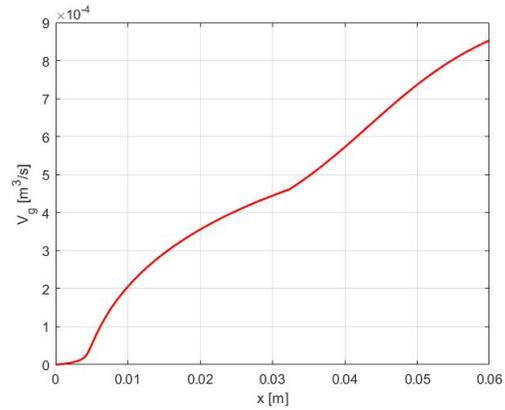
4.7.1 Proprietà della Miscela lungo il Letto Catalitico

Per poter descrivere in modo completo il comportamento del flusso attraverso il letto catalitico è necessario fornire gli andamenti delle principali proprietà della miscela in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del catalizzatore. In particolare, verranno mostrati gli andamenti delle portate volumiche, della composizione fisica e della viscosità della miscela e se ne discuteranno gli andamenti.

Osservando i grafici che rappresentano l'andamento delle portate volumiche lungo x , si può notare quanto detto nel paragrafo precedente, ovvero che la portata volumica della fase liquida \dot{V}_l è trascurabile rispetto



(a) Portata Volumica Liquida



(b) Porata Volumica Gassosa

Figura 32: Andamento delle Portate Volumiche in Funzione della Distanza dalla sezione di Ingresso del Catalizzatore

a quella gassosa \dot{V}_g su quasi tutto il dominio. Fa eccezione la regione in corrispondenza della sezione di ingresso, dove la portata volumica della fase gassosa è praticamente nulla.

Per quanto concerne la composizione fisica, invece, essa è valutabile attraverso il parametro ϵ . E' possibile diagrammarne l'andamento lungo il letto catalitico, ottenendo:

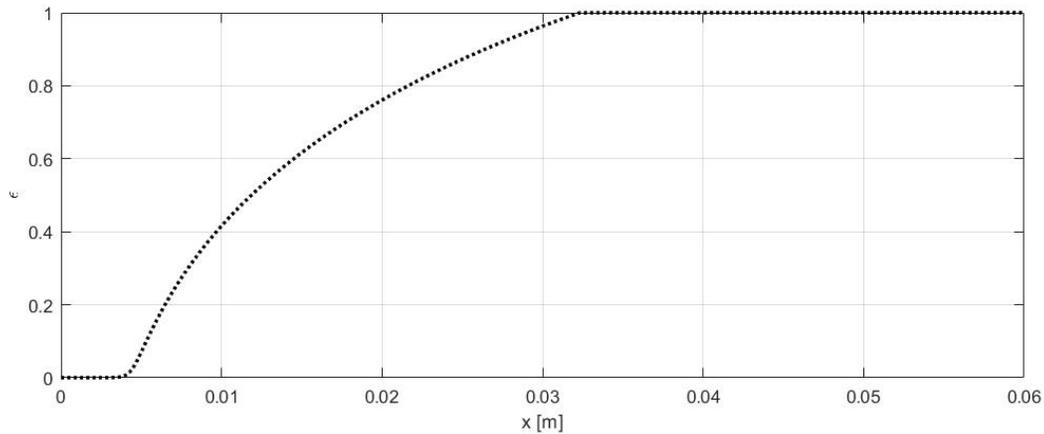


Figura 33: Andamento del molar evaporation fraction parameter in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico

Si può osservare come la composizione rimanga principalmente in fase liquida durante il processo di evaporazione (**Regione I**) mentre durante la fase di ebollizione (**regione II**), si ha un netto incremento delle molecole di soluzione che si portano in fase gassosa, come previsto.

E' possibile, adesso, andare a valutare la viscosità media della miscela lungo il letto catalitico:

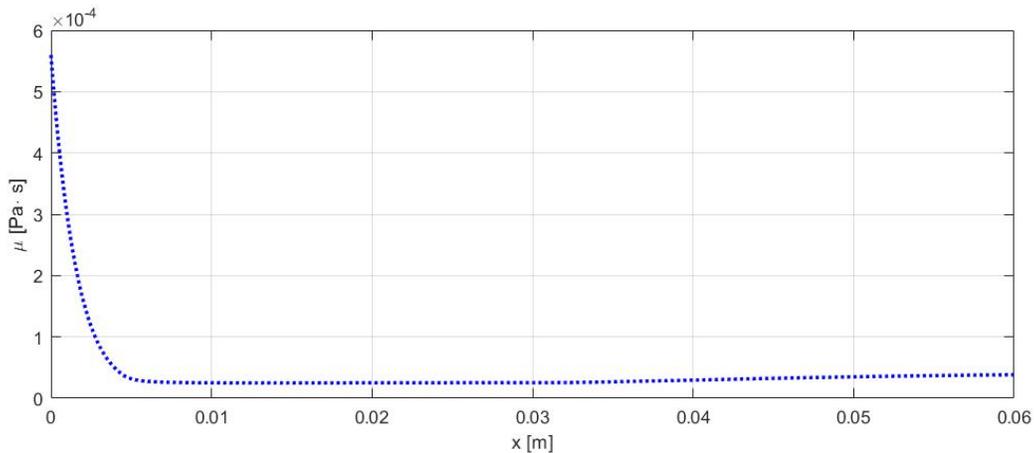


Figura 34: Andamento della viscosità della miscela in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico

La viscosità ha un andamento in linea con quanto ci si aspetta. Infatti, nella prima regione, la fase liquida domina rispetto a quella gassosa, di conseguenza, si ottiene un andamento della viscosità decrescente come se la miscela si comportasse come un liquido. A tal proposito si ricorda che questa regione è caratterizzata da un aumento della temperatura. Viceversa, nella seconda e specialmente nella terza regione si osserva che la viscosità cresce leggermente a seguito dell'incremento di temperatura in accordo con l'andamento della viscosità delle singole specie chimiche in fase gassosa.

4.7.2 Confronto con i Dati Sperimentali

	Firing Results	Modello
p_c	17.65 bar	17.66 bar
T_c	831 K	830.58 K
Δp	0.65 bar	0.635 bar

E' stata fornita una tabella che mette a confronto i risultati dei test sperimentali, effettuati su un prototipo di catalizzatore poroso chiamato FC-LR-87, con quelli ottenuti dal presente modello numerico. Si può osservare come le prestazioni in termini di caduta di pressione e temperatura in camera di combustione siano molto simili tra loro. Di conseguenza, è possibile affermare che il modello numerico sviluppato rispecchia con buona approssimazione il comportamento di una soluzione di H_2O_2 che scorre all'interno del catalizzatore poroso FC-LR-87. Bisogna sottolineare, tuttavia, alcuni limiti del presente modello:

- Alcuni parametri relativi alla cinetica chimica della reazione sono stati ottenuti attraverso un'operazione di reverse engineering. Di conseguenza, essi riflettono bene il comportamento del catalizzatore FC-LR-87 ma non altre tipologie di catalizzatore di stessa natura.
- Il modello è stato costruito per un flusso stazionario, di conseguenza, esso non si presta bene a descrivere il comportamento del flusso nei primi istanti di accensione, ovvero quando il fluido si comporta in modo non stazionario.

5 Sensitivity Analysis e Processo di Ottimizzazione

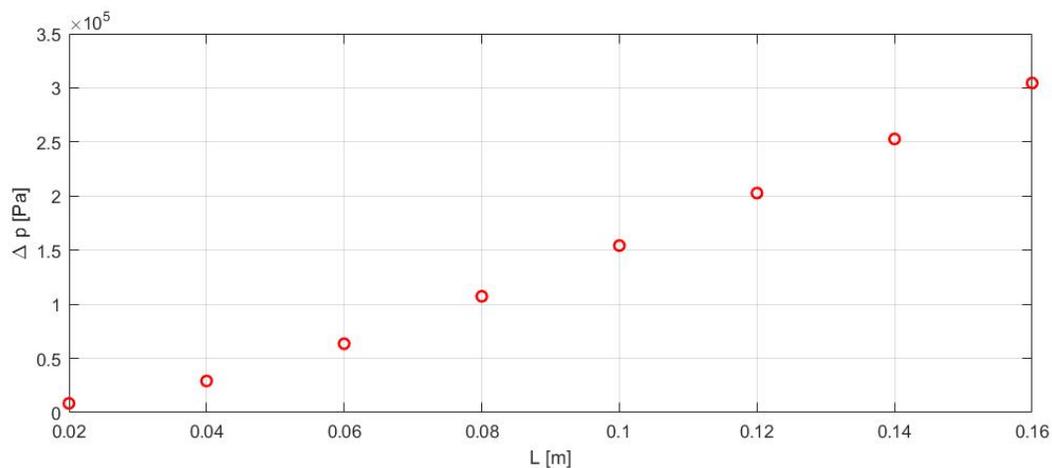
L'obiettivo del seguente capitolo è, in primo luogo, quello di effettuare una sensitivity analysis di quei parametri coinvolti nella fase di dimensionamento preliminare del letto catalitico. In particolare, si andranno a valutare le prestazioni del catalizzatore, caduta di pressione Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in funzione dei seguenti parametri operativi:

- Lunghezza del letto catalitico L
- Bed load G
- Diametro dei pellet D_p
- Composizione iniziale della miscela y
- Pressione in camera di combustione p_c

Successivamente, sulla base dei risultati ottenuti, si effettuerà un processo di ottimizzazione dei parametri operativi, in modo da ottenere una configurazione del letto catalitico con prestazioni migliori rispetto a quella descritta nel capitolo precedente e si discuteranno i risultati ottenuti.

5.1 Sensitivity Analysis

Si procede, dunque, con l'analisi delle variabili coinvolte nella fase di dimensionamento preliminare. Il primo parametro che verrà analizzato è la lunghezza assiale del letto catalitico L . Le prestazioni del catalizzatore in funzione della lunghezza del letto catalitico presentano il seguente andamento:



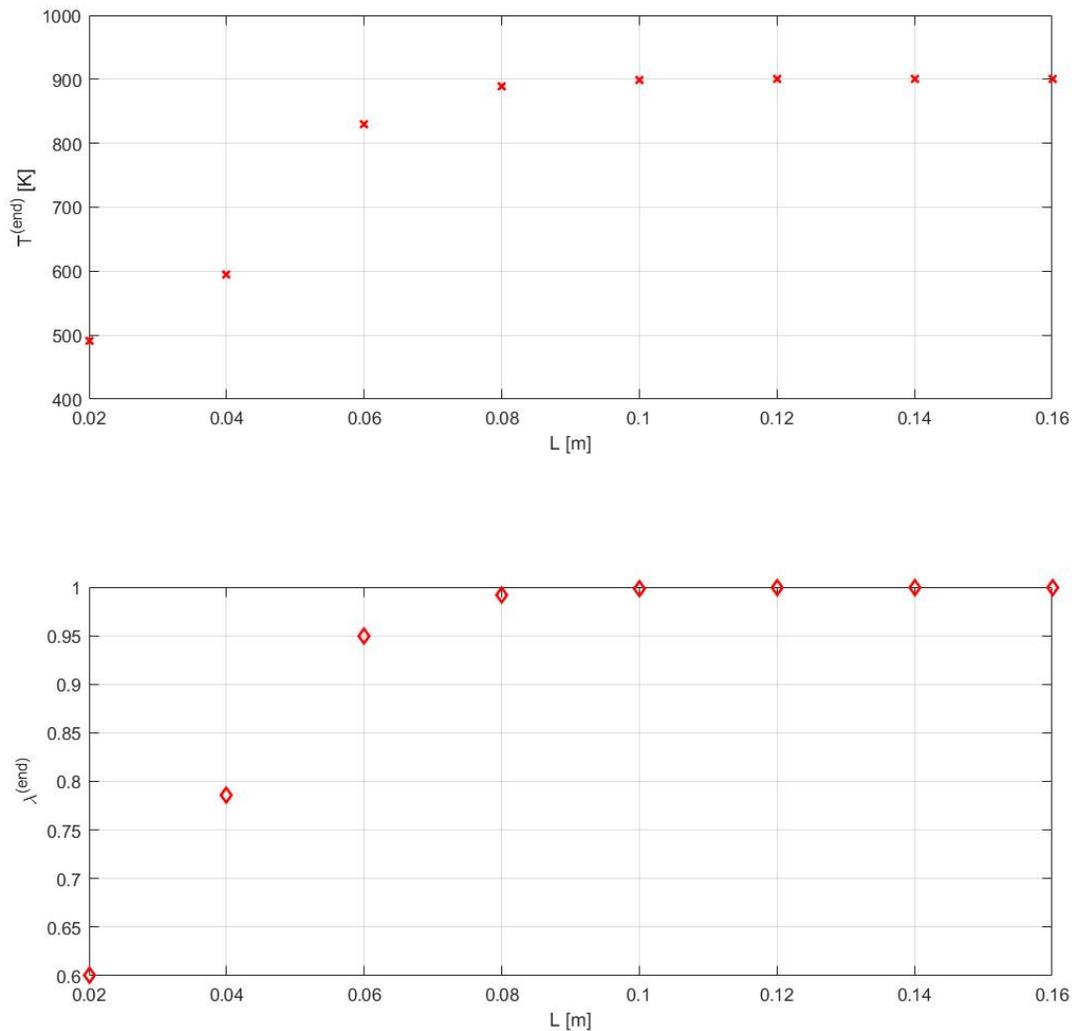


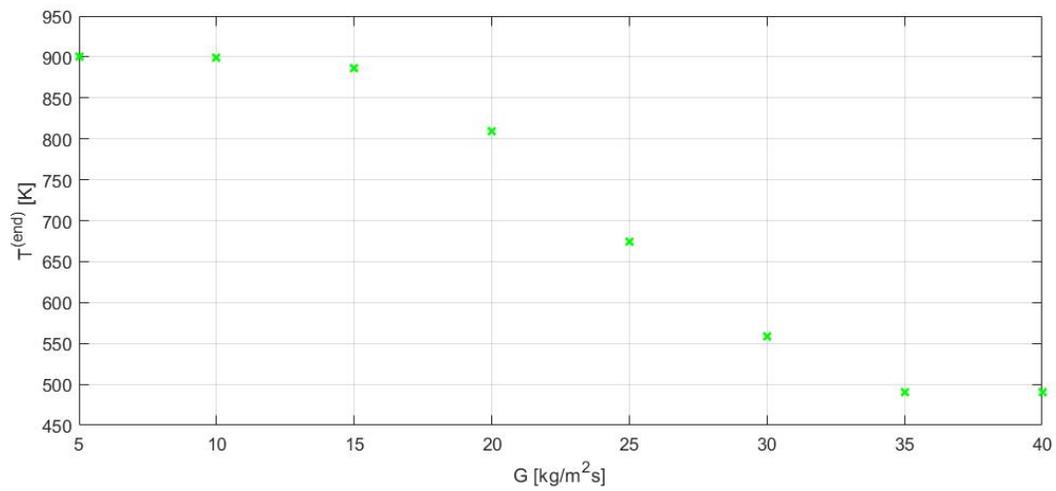
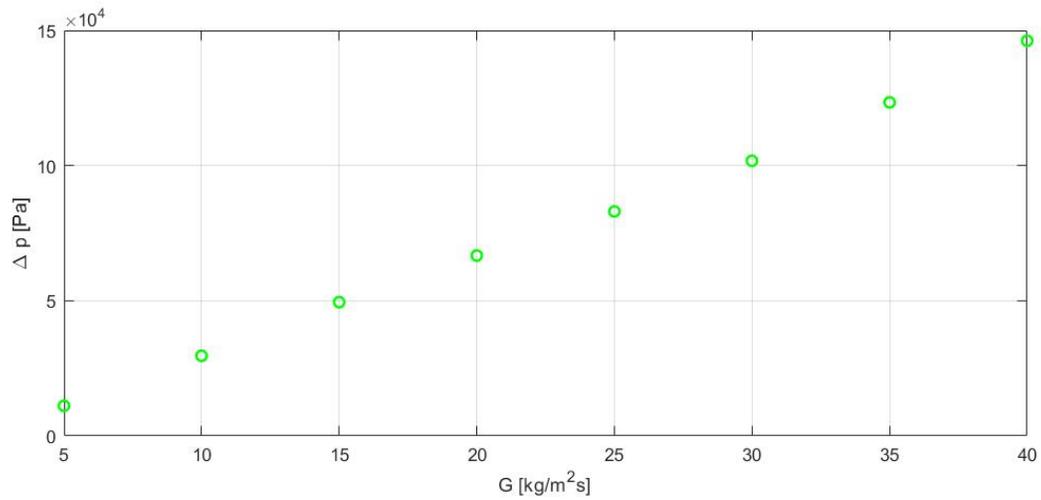
Figura 35: Andamento delle Prestazioni del Letto Catalitico, Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in Funzione della sua Lunghezza Assiale

Si può notare come incrementare la lunghezza del catalizzatore porta da un lato ad un peggioramento delle prestazioni in termini di caduta di pressione. Infatti, risulta ovvio che maggiore è la distanza che il flusso deve percorrere maggiori saranno le forze viscose a cui esso sarà soggetto e di conseguenza anche le perdite di pressione aumenteranno. Dal grafico che mostra l'andamento della caduta di pressione, inoltre, si può osservare come la dipendenza di Δp da L possa essere approssimata con una retta. Osservando i grafici della temperatura e del rateo di avanzamento della reazione, invece, si può affermare che, incrementare la lunghezza del letto catalitico porta dei vantaggi fino al completamento della reazione. Una volta che la decomposizione è ultimata, $\lambda = 1$, il profilo di temperatura rimane piatto perchè non vi è alcuna sorgente di calore che ne innalza il livello. Di conseguenza, si può definire un valore ideale di lunghezza del catalizzatore \bar{L} , il quale rappresenta la lunghezza minima per la quale la reazione risulta completa. Si tratta di un parametro molto importante che in assenza del presente modello può essere determinato solo mettendo a confronto i tempi di residenza all'interno del catalizzatore con i tempi della cinetica chimica, di difficile valutazione. Dai grafici forniti si ottiene che il valore ottimale di lunghezza del catalizzatore è compreso tra:

$$0.08 \text{ m} < \bar{L} < 0.1 \text{ m}$$

Per $L < \bar{L}$ la reazione risulta incompleta, mentre per $L > \bar{L}$ le perdite di pressione aumentano senza un guadagno in termini di temperatura in uscita catalizzatore.

Si analizza, adesso, l'effetto che una variazione del bed load G comporta sulle prestazioni del catalizzatore. Vengono forniti i seguenti grafici:



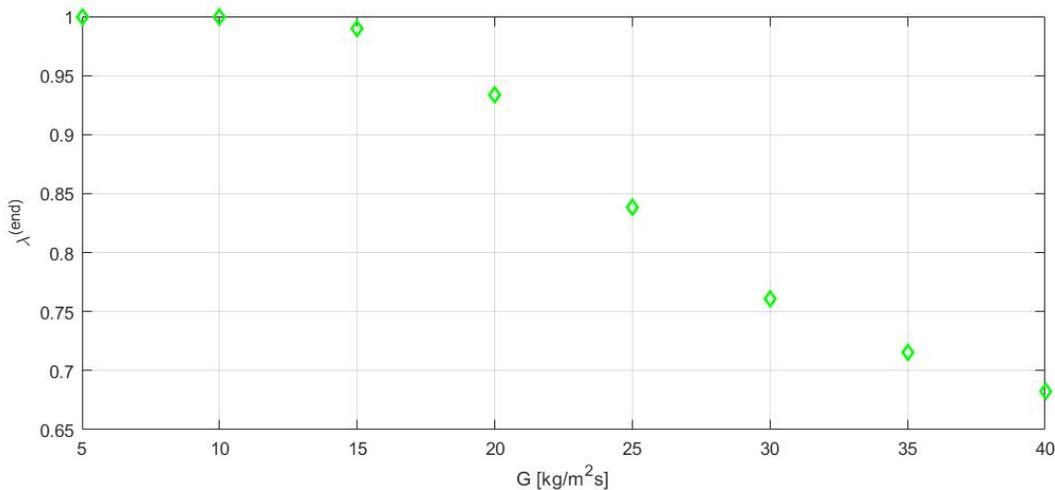


Figura 36: Andamento delle Prestazioni del Letto Catalitico, Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in Funzione del Bed Load G

A parità di composizione iniziale della miscela, incrementare il valore del bed load G comporta un flusso più veloce in ingresso e, più in generale, su tutto il letto catalitico. Di conseguenza, l'andamento della caduta di pressione in funzione di G è in linea con quanto affermato nel precedente capitolo, ovvero che un flusso più veloce implica maggiori perdite di pressione lungo il letto catalitico. Analizzando i grafici di temperatura e rateo di avanzamento in uscita catalizzatore, invece, si osserva che la reazione di decomposizione tende ad essere completa per bassi valori di G . Questo fenomeno trova spiegazione se messo in correlazione con la velocità del flusso. Come detto prima, un valore di bed load alto comporta, a parità di composizione, un flusso più veloce rispetto ad un valore di bed load basso, il quale descrive un flusso più lento. Di conseguenza, effettuando un'analisi in termini di tempo di residenza all'interno del catalizzatore, il flusso caratterizzato da un bed load elevato permane all'interno del catalizzatore meno rispetto al flusso con basso valore di bed load. Inoltre, si può affermare che, più il flusso permane all'interno del letto catalitico maggiori saranno le molecole di H_2O_2 che si decomporranno e, quindi, maggiore sarà il rateo di avanzamento della reazione in uscita. Per aumentare il tempo di residenza all'interno del catalizzatore, uno dei metodi può essere appunto quello di ridurre la velocità del flusso in ingresso. Si è visto, in precedenza, come ciò si traduca nella riduzione del bed load del letto catalitico. Ecco spiegato, quindi, perchè una riduzione del bed load porta dei vantaggi sia in termini di caduta di pressione che in termini di completezza della reazione. Ci si può chiedere, dunque, perchè non ridurre G il più possibile, poichè apparentemente ciò non comporta alcun svantaggio in termini di prestazioni. Per rispondere a questa domanda sarebbe necessario effettuare un'analisi più complessa, che tenga in conto delle masse in gioco e delle criticità dovute ad un flusso molto lento all'interno del catalizzatore. Tuttavia, non è questo lo scopo principale della tesi, di conseguenza non verrà analizzato questo fenomeno ma ci si limita a dire che in ingresso catalizzatore il flusso deve avere una certa velocità assiale $u > 0$ per evitare, ad esempio, problemi di arresto del flusso.

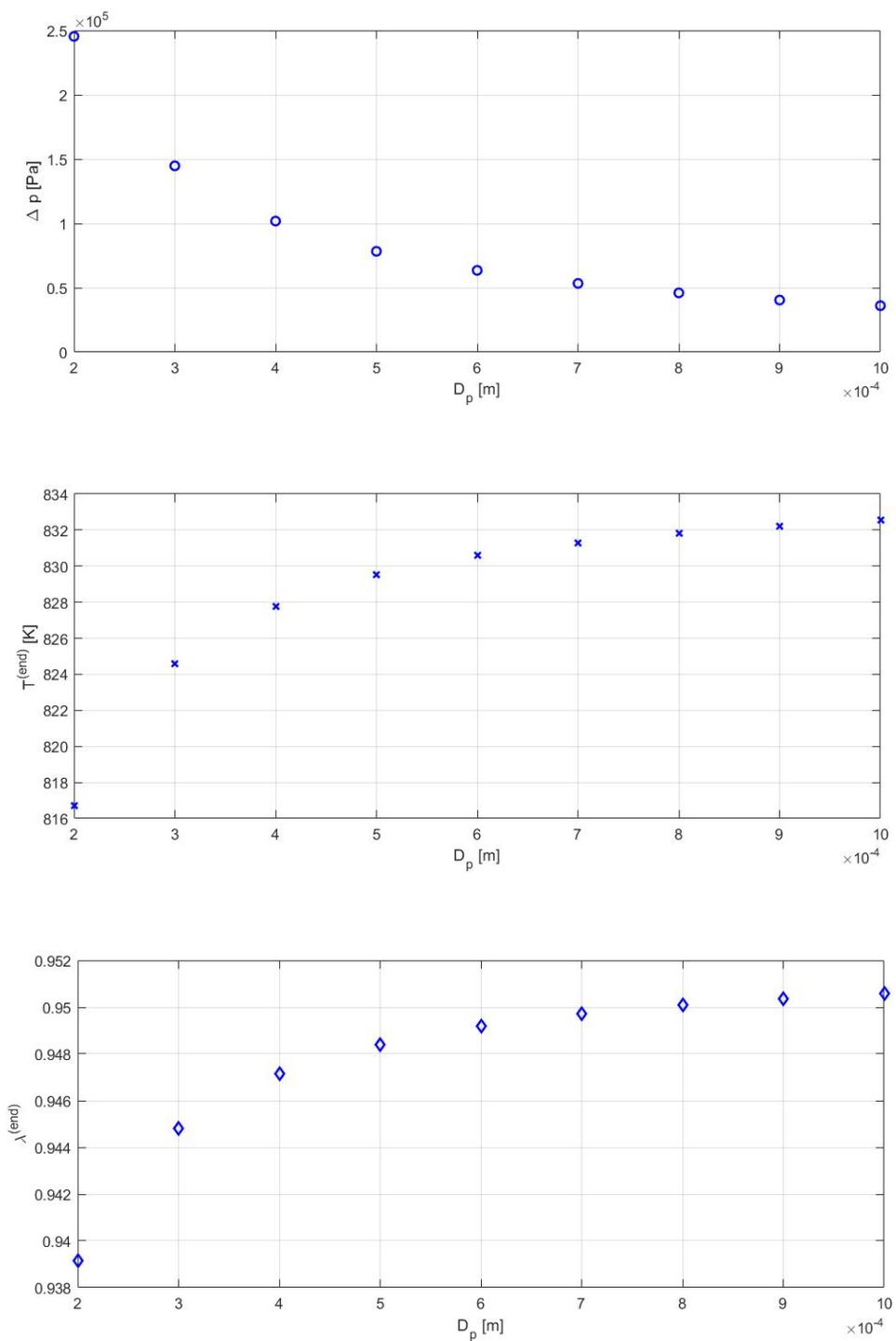
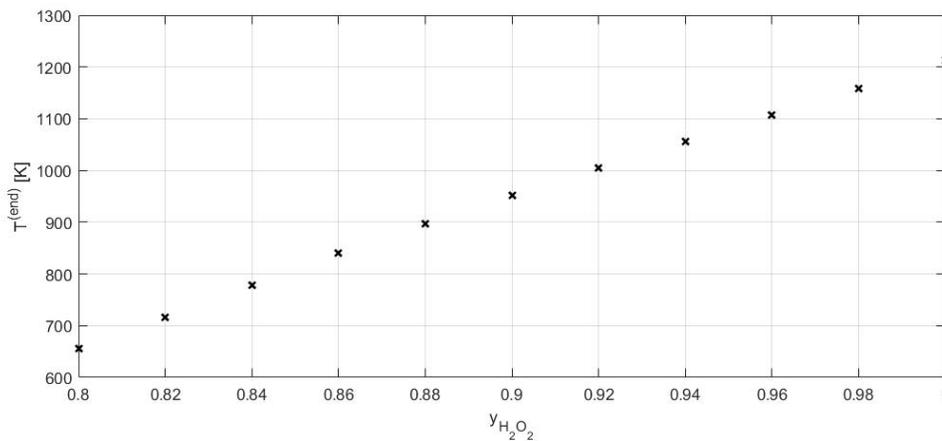
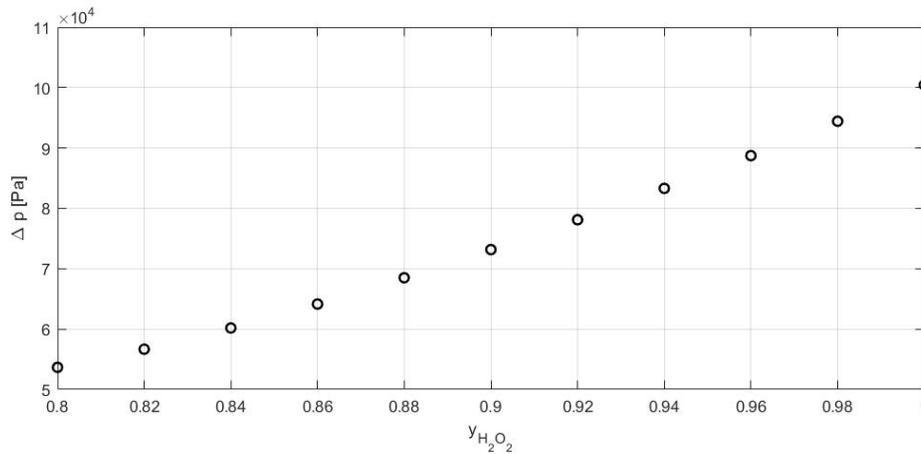


Figura 37: Andamento delle Prestazioni del Letto Catalitico, Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in Funzione del diametro del pellet D_p

I grafici descrivono l'andamento delle prestazioni del catalizzatore in funzione del diametro dei pellet. Si tratta di un parametro molto importante e difficile da analizzare che, come si può notare, aumentando porta ad una riduzione di caduta di pressione poiché il flusso vede una resistenza minore da parte del mezzo.

Un aumento del diametro dei pellet comporta un una porosità più elevata, di conseguenza, sulla base del modello di Darcy per il calcolo delle perdite di pressione, la caduta diminuisce. Osservando gli andamenti di temperatura e rateo di avanzamento, invece, è bene fare una premessa importante. I grafici ottenuti sono stati ricavati mantenendo costante il numero di siti attivi all'interno del letto catalitico. Per questo motivo si osserva che la variazione del diametro dei pori non comporta un significativo cambiamento del rateo di avanzamento e, quindi, della temperatura. Tuttavia, il leggero aumento del profilo di temperatura al crescere del diametro dei pori può essere attribuito ad un andamento della pressione più costante. Si era visto nel precedente capitolo come, nella seconda regione, l'andamento della temperatura diminuisca leggermente a causa della caduta di pressione che va a ridurre la pressione di vapore della miscela e di conseguenza anche la temperatura corrispondente. Per tale motivo, si può affermare che ridurre le perdite di pressione riduce le perdite di temperatura nella seconda regione, innalzandone il valore in uscita catalizzatore. Tuttavia, al diminuire del diametro dei pellet è logico supporre che il numero di siti attivi aumenti proporzionalmente, di conseguenza anche la reazione ne beneficia determinando un incremento del rateo di avanzamento e della temperatura, in opposizione a quanto è possibile osservare dai grafici. Si forniscono, adesso, gli andamenti delle prestazioni al variare della composizione chimica della miscela. Va sottolineato come si sceglie di far variare la composizione iniziale tra 80% e 100% e non un intervallo più ampio, in quanto per applicazioni spaziali è la scelta più idonea:



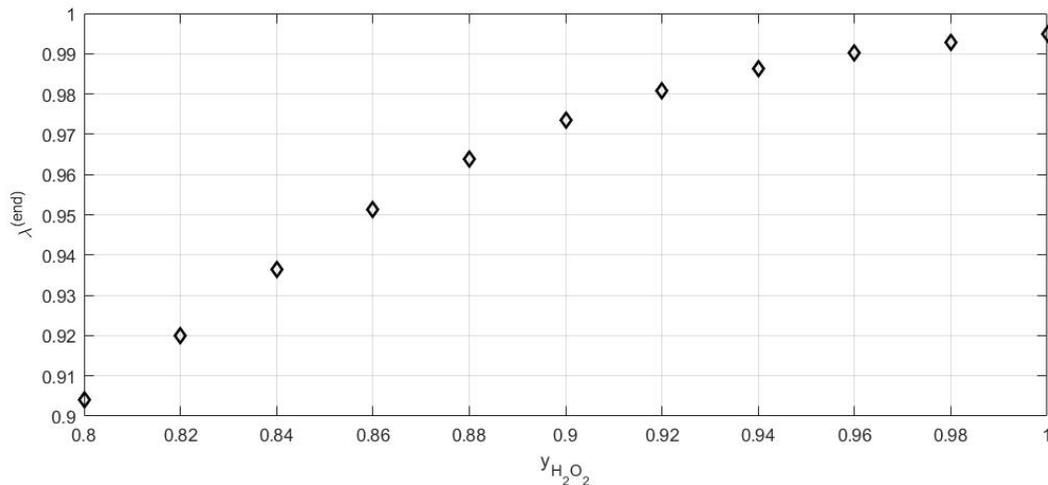


Figura 38: Andamento delle Prestazioni del Letto Catalitico, Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in Funzione della composizione iniziale della miscela y

Le prestazioni del letto catalitico risultano molto sensibili a variazioni di concentrazione della soluzione iniziale, in particolare, gli andamenti del rateo di reazione e della temperatura. Scegliere una composizione iniziale più elevata comporta una quantità maggiore di moli di perossido di idrogeno a parità di portata. A seguito di questa variazione il rateo di avanzamento della reazione cresce perchè aumenta la concentrazione di perossido di idrogeno in ingresso e, quindi, un maggior numero di moli entra in contatto coi siti attivi e decompone. Andando ad analizzare il profilo di temperatura in uscita catalizzatore invece, l'incremento di temperatura è una diretta conseguenza dell'aumento del rateo di avanzamento, infatti, essendo λ una misura delle moli di perossido di idrogeno decomposte risulta ovvio che se λ aumenta anche T deve fare lo stesso. Inoltre, è interessante sottolineare come la reazione, per una composizione iniziale del 100%, risulti incompleta. Di conseguenza, viene spontaneo chiedersi se modificando altri parametri è possibile renderla completa in modo da ridurre le perdite energetiche. Questo aspetto verrà analizzato meglio nel seguente paragrafo, tuttavia, un metodo per ottenere il risultato richiesto potrebbe essere quello di aumentare la lunghezza del catalizzatore dando più tempo al processo di decomposizione di completarsi. Infine, dall'analisi della caduta di pressione si osserva che all'aumentare della composizione iniziale della miscela le perdite di pressione aumentano. Questo fenomeno può essere visto, in un primo momento, come qualcosa di contro intuitivo. Infatti, aumentando la composizione iniziale di perossido di idrogeno la densità della miscela in ingresso risulta più elevata²⁵. Di conseguenza, ragionando a parità di bed load G , il flusso in ingresso è caratterizzato da una velocità minore. Per questo motivo, all'aumentare della composizione iniziale ci si aspetterebbe una riduzione della caduta di pressione. Questo non si verifica poiché il flusso in uscita dal catalizzatore è molto più energetico rispetto ad un flusso con composizione iniziale minore. Quindi, le perdite di pressione sono minori in ingresso, ma aumentano in modo deciso progredendo con la reazione, fino a portarsi a valori più elevati.

Si fornisce, infine, l'andamento delle principali prestazioni del catalizzatore al variare della pressione in camera di combustione, evidenziando tre regioni nel grafico, le quali rappresentano le condizioni di alta, bassa e media pressione in camera di combustione:

²⁵Il perossido di idrogeno ha una densità maggiore rispetto all'acqua, di conseguenza aumentandone la concentrazione la densità della miscela aumenta.

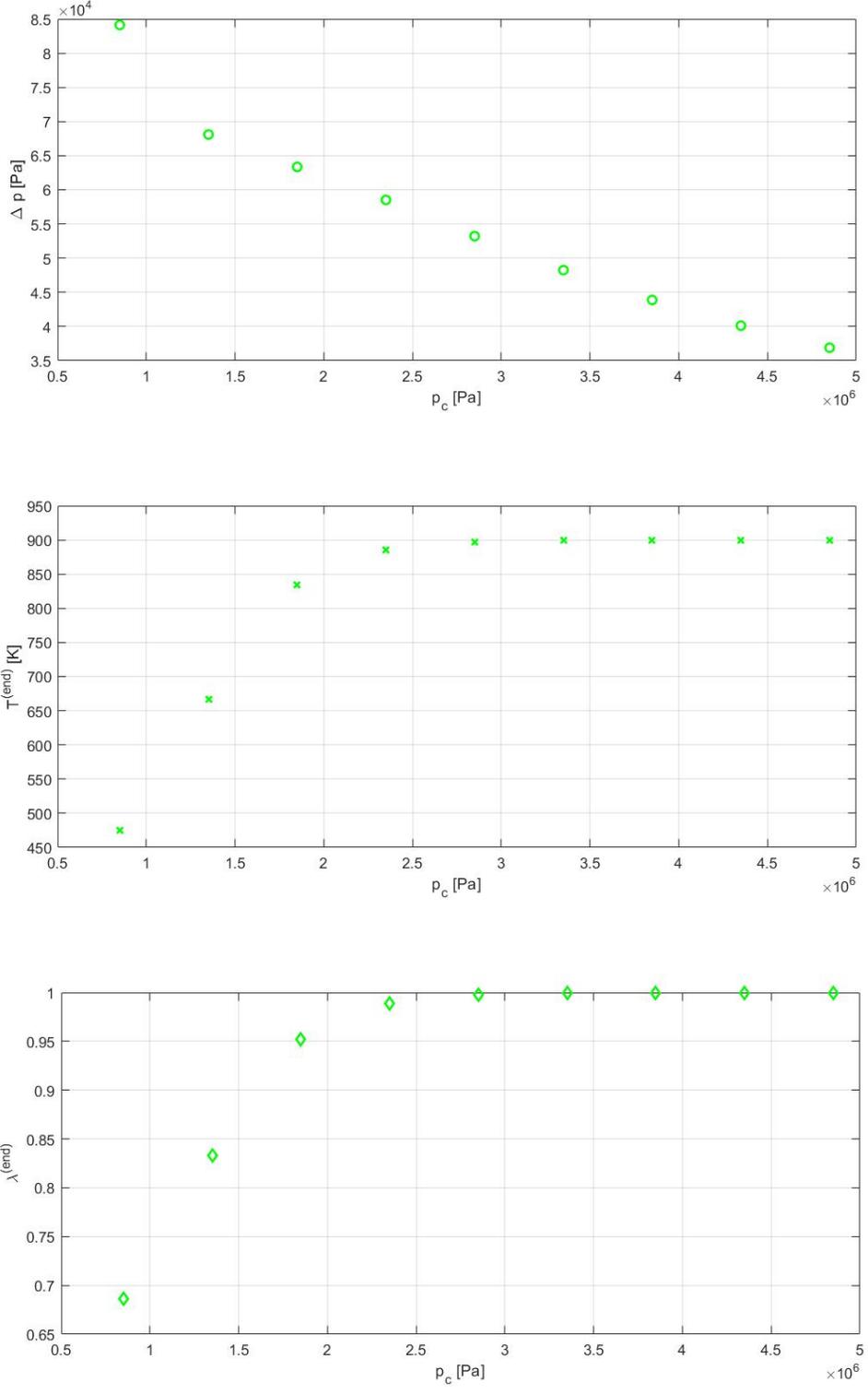
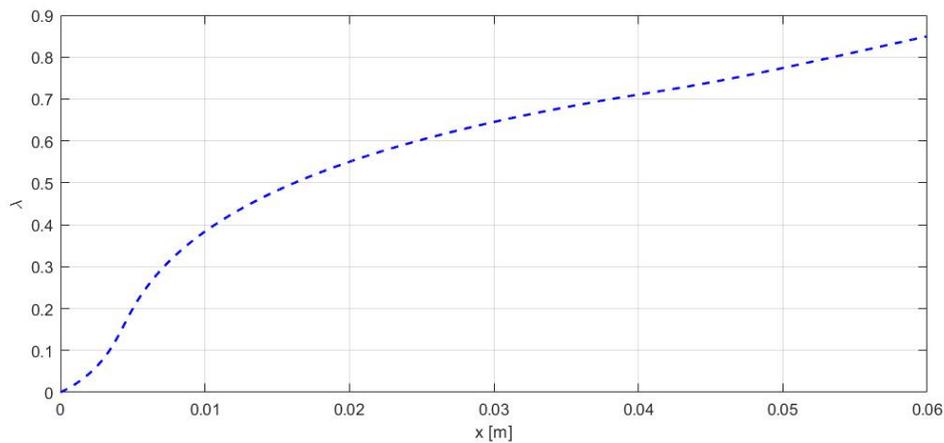
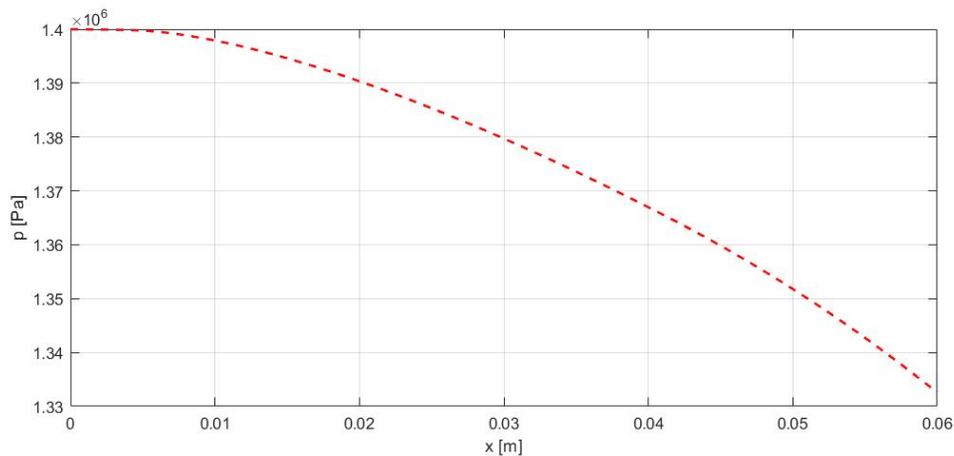


Figura 39: Andamento delle Prestazioni del Letto Catalitico, Δp , $T^{(end)}$ e $\lambda^{(end)}$, in Funzione della pressione in camera di combustione p_c

I grafici mostrano un generale miglioramento delle prestazioni all'aumentare della pressione in camera di combustione. Si potrebbe pensare, dunque, di incrementarne il valore fino a portarsi in condizioni di alta pressione, in questo modo se ne beneficerebbe sia dal punto di vista delle perdite di pressione che in termini di completezza della reazione. Tuttavia, incrementare la pressione in camera di combustione porta anche degli svantaggi dal punto di vista strutturale, in quanto serbatoi, condotti e la camera di combustione stessa richiederebbero materiali più resistenti o più spessi. Inoltre, sarebbe necessario indagare anche sull'interazione tra un fluido ad alta pressione ed un letto catalitico poroso. Si possono definire tre zone in funzione della pressione in camera di combustione:

- Una regione a bassa pressione $\rightarrow p_c \simeq 14 \text{ bar}$
- Una regione a pressione nominale $\rightarrow p_c \simeq 19 \text{ bar}$
- Una regione ad alta pressione $\rightarrow p_c \simeq 38 \text{ bar}$

Per poter comprendere al meglio che relazione sussiste tra la pressione in camera di combustione ed i principali parametri operativi del catalizzatore si studiano lo stato termodinamico e le proprietà della miscela nei tre casi differenti in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del letto catalitico. Prendendo in esame il caso con pressione in camera di combustione bassa si ottengono i seguenti andamenti:



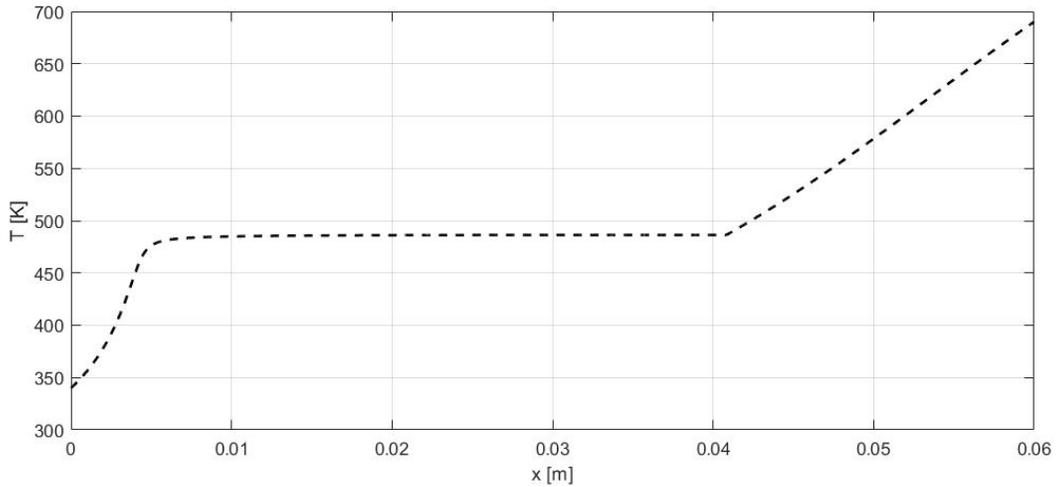
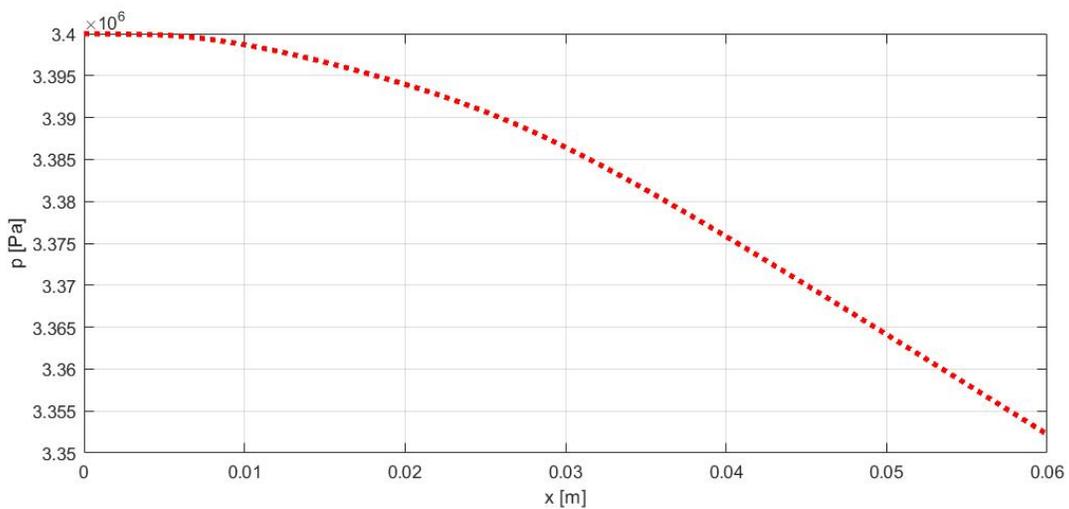


Figura 40: Andamento dello Stato Termodinamico del Flusso in Funzione della Distanza dalla Sezione di Ingresso del Catalizzatore nel caso di Bassa Pressione in Camera di Combustione

Ovvero, come ci si poteva aspettare, si ha un netto peggioramento delle prestazioni rispetto al caso nominale sia in termini di caduta di pressione che di completezza della reazione. Dal punto di vista del rateo di reazione e della temperatura, si può osservare come la bassa pressione all'interno del catalizzatore influenzi la regione di vaporizzazione della soluzione allungandone i tempi e di conseguenza concedendo meno tempo alla miscela in forma gassosa per innalzarne il profilo di temperatura. Analizzando la pressione, invece, si può affermare che ridurre la pressione in camera di combustione porta ad un aumento di perdite di pressione. Questo fenomeno è dovuto alla riduzione di densità nella fase gassosa, la quale provoca una maggiore accelerazione del flusso e di conseguenza maggiori perdite.

Osservando l'andamento dello stato termodinamico del flusso nel caso di ambiente ad alta pressione, invece, si può notare come, per le stesse motivazioni descritte prima, la caduta di pressione si riduce mentre il rateo di avanzamento e la temperatura aumentano rispetto al caso nominale:



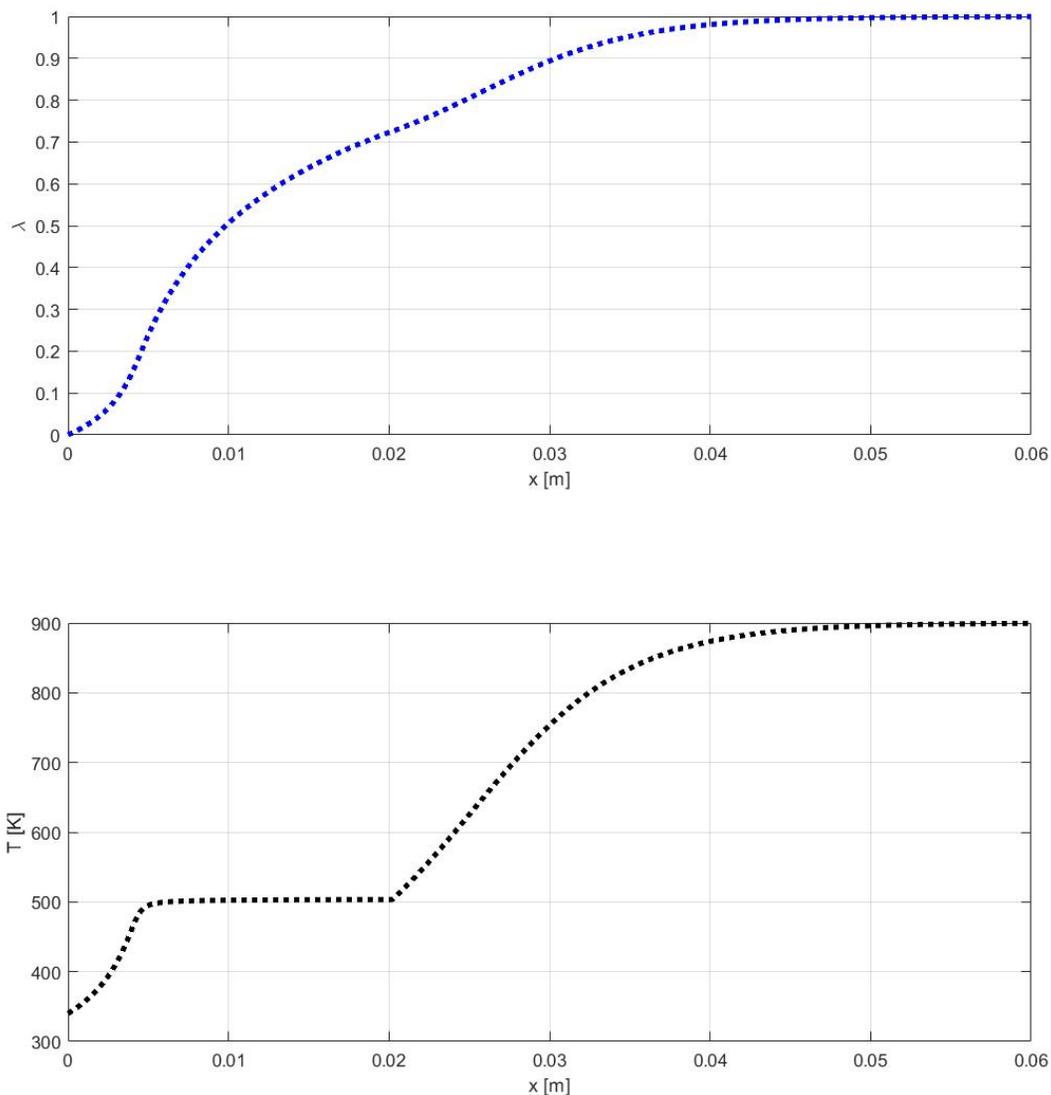


Figura 41: Andamento dello Stato Termodinamico del Flusso in Funzione della Distanza dalla Sezione di Ingresso del Catalizzatore nel caso di Alta Pressione in Camera di Combustione

In particolare, analizzando la regione di vaporizzazione dal grafico della temperatura e confrontandola con quella nel caso a bassa pressione, si può osservare quanto affermato in precedenza, ovvero che una pressione maggiore riduce i tempi di vaporizzazione della soluzione permettendo al flusso di raggiungere temperature in uscita più elevate.

5.2 Ottimizzazione dei Parametri Operativi del Letto Catalitico

Lo scopo della seguente sezione è quello di effettuare un'operazione di ottimizzazione di quei parametri coinvolti nel dimensionamento preliminare del letto catalitico. In particolare, partendo dai valori ottenuti nel precedente capitolo si cercheranno di ottenere informazioni circa il dimensionamento del catalizzatore attraverso il calcolo del valore ottimale di lunghezza del letto catalitico L e diametro dei pellet D_p . Il criterio che verrà applicato si basa sul cercare di ridurre le perdite di pressione ed ottenere una reazione completa. Vengono applicati gli stessi dati usati per la simulazione del capitolo precedente e lo scopo sarà quello

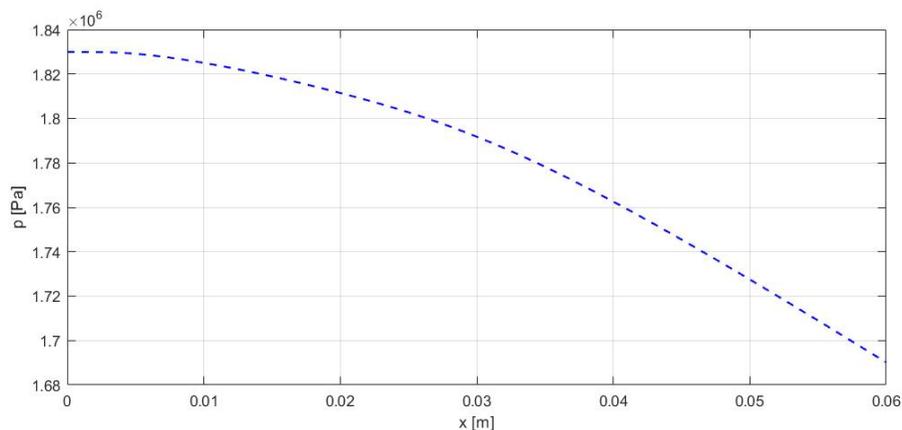
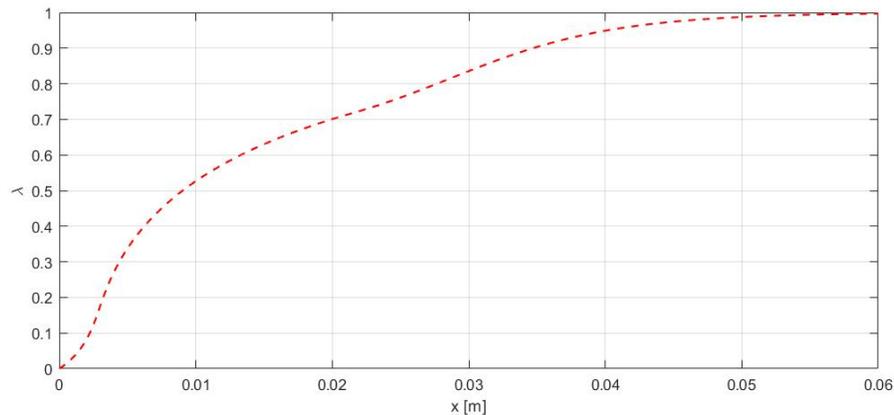
di fornire diverse strade per ottenere la completezza della reazione. Infine, si andranno a confrontare le perdite di pressione nei vari casi e si determinerà la soluzione migliore. Dalla precedente simulazione si era ottenuto un valore di rateo di avanzamento pari a $\lambda^{(end)} = 94.9\%$. Sulla base della sensitivity analysis effettuata, è possibile definire tre differenti strade per ottenere una reazione completa:

- Ridurre il diametro dei pellet, in modo da aumentare il numero di siti attivi per unità di volume.
- Aumentare la lunghezza del catalizzatore, in modo da aumentare il tempo di residenza all'interno del catalizzatore e dare più tempo alla reazione di avvenire
- Ridurre il bed load, in modo da ottenere un flusso più lento in ingresso.

Inoltre, la sensitivity analysis ha mostrato come anche un aumento della pressione in camera o della composizione iniziale di perossido di idrogeno produce come effetto un miglioramento in termini di completezza di reazione. Tuttavia, queste soluzioni non vengono indagate in quanto, in genere, dipendono da vincoli esterni e di conseguenza non è possibile modificarli.

5.2.1 Riduzione del Diametro dei Pellet

Si vuole andare a ridurre il diametro dei pellet in modo da favorire il processo di decomposizione all'interno del letto catalitico. In particolare, si riduce il valore del diametro da 0.6 mm a 0.4 mm . In questo modo il numero di siti attivi del catalizzatore passa dal valore di 10^5 al valore 15^5 . In base a questi dati si ottiene un flusso che presenta i seguenti andamenti in termini di pressione, temperatura e rateo di avanzamento:



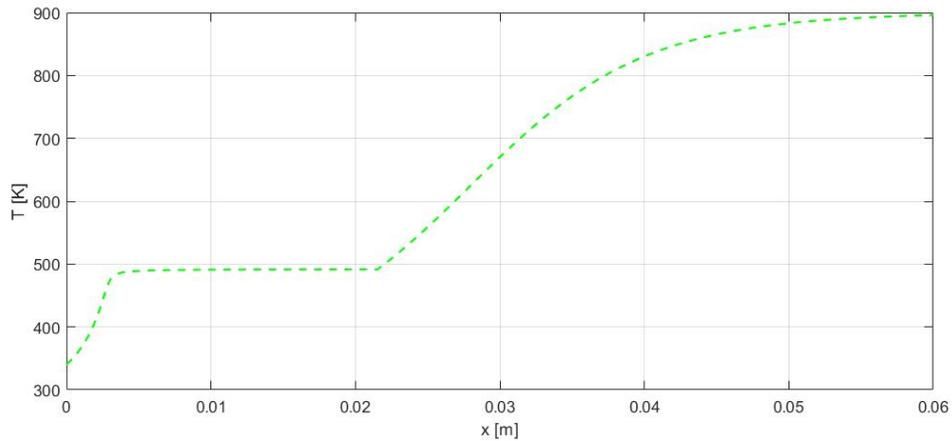


Figura 42: Andamento dello Stato Termodinamico del Flusso in Funzione della Distanza dalla Sezione di Ingresso del Catalizzatore con Diametro dei Pellet Ridotto

Si può osservare che la riduzione di D_p ha portato dei miglioramenti in termini di rateo di avanzamento che si porta al valore:

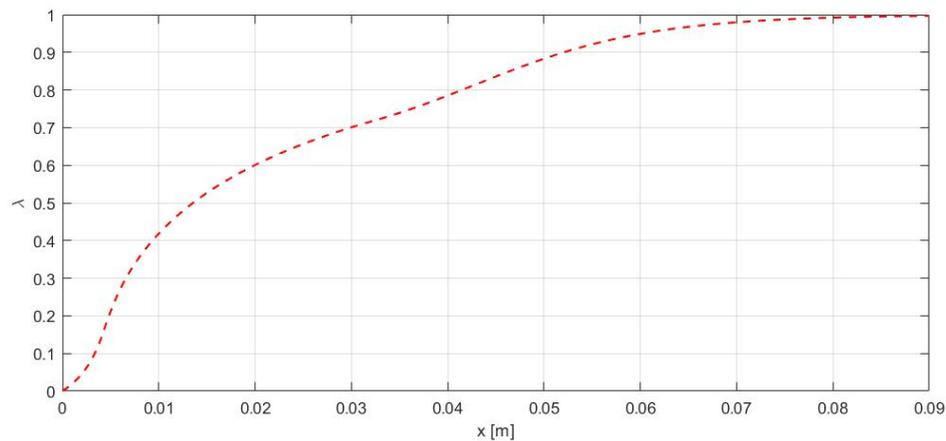
$$\lambda^{(end)} = 99.7\%$$

Che si traduce in termini di temperatura in un guadagno di circa $60 K$ rispetto al caso nominale. Dal punto di vista della caduta di pressione si ottiene un peggioramento delle prestazioni:

$$\Delta p = 1.4 \text{ bar}$$

5.2.2 Aumento della Lunghezza del Letto Catalitico

Si è deciso di aumentare la lunghezza del letto catalitico dal valore 60 mm fino al valore 62 mm , ottenendo il seguente stato termodinamico in funzione della distanza dalla sezione di ingresso del catalizzatore:



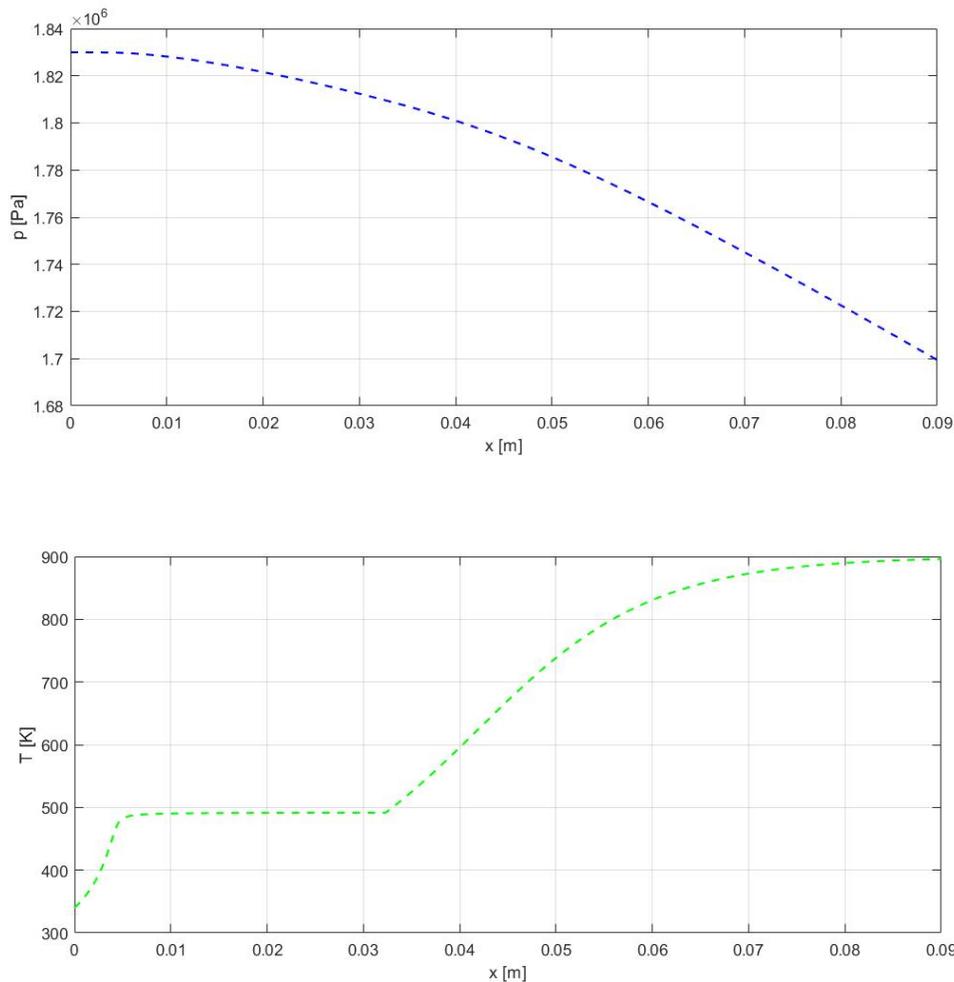


Figura 43: Andamento dello Stato Termodinamico del Flusso in Funzione della Distanza dalla Sezione di Ingresso del Catalizzatore con Lunghezza del Catalizzatore Aumentata

In questo caso, il guadagno in termini di temperatura è il medesimo, mentre si ottiene un valore del rateo di avanzamento in uscita catalizzatore pari a:

$$\lambda^{(end)} = 99.7\%$$

Invece, analizzando la caduta di pressione essa aumenta rispetto al caso di riferimento, portandosi quasi allo stesso valore del caso precedente:

$$\Delta p = 1.3 \text{ bar}$$

Dal confronto col caso precedente, tuttavia, si ottiene che questa soluzione è più efficiente in termini di caduta di pressione rispetto al ridurre il diametro dei pellet. Tuttavia, per particolari missioni con vincoli geometrici stringenti potrebbe essere richiesto da progetto un valore di lunghezza del catalizzatore minore, in tal caso la strada di ridurre D_p potrebbe essere percorribile.

5.2.3 Riduzione del Bed Load

L'ultimo parametro che è possibile modificare per rendere la reazione completa è il bed load G . In particolare, se ne è ridotto il valore da $19.02 \text{ kg/m}^2\text{s}$ a $18.02 \text{ kg/m}^2\text{s}$. Si ottiene il seguente stato termodinamico:

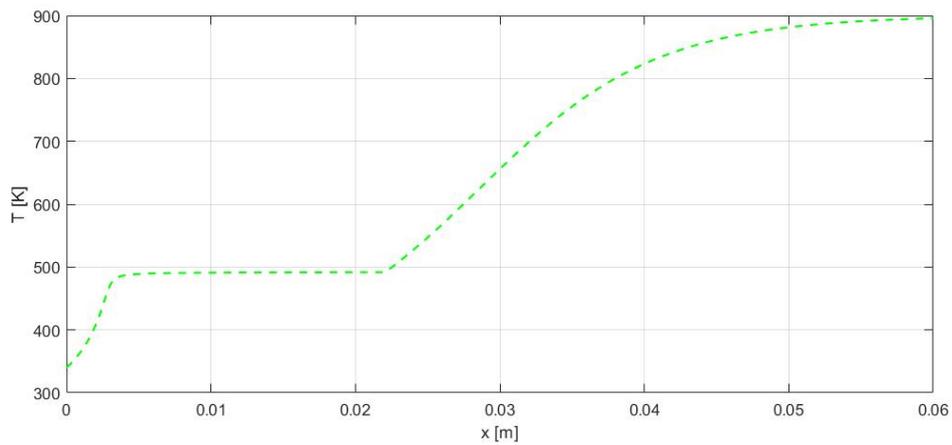
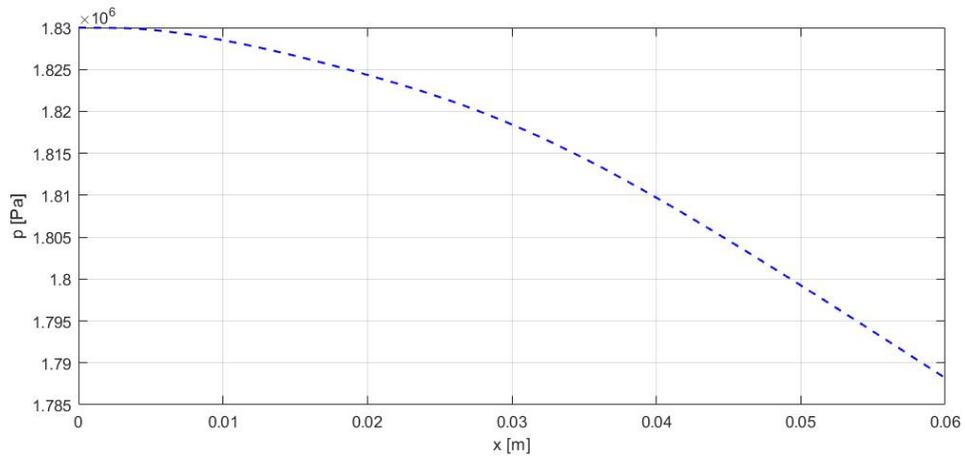
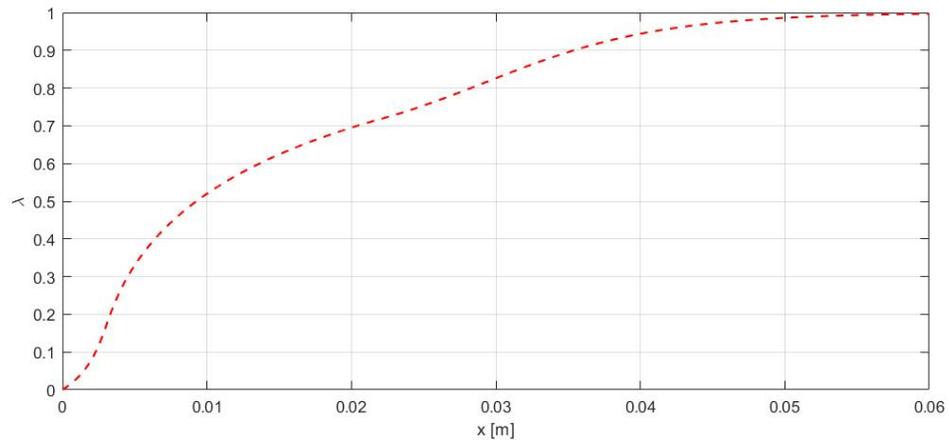


Figura 44: Andamento dello Stato Termodinamico del Flusso in Funzione della Distanza dalla Sezione di Ingresso del Catalizzatore con Bed Load Ridotto

Tra le varie soluzioni fornite, quest'ultima sembra la più promettente, in quanto genera lo stesso guadagno in termini di temperatura e rateo di avanzamento:

$$\lambda^{(end)} = 99.7\%$$

mentre genera minori perdite di pressione tra le alternative esplorate:

$$\Delta p = 0.42 \text{ bar}$$

In definitiva, è possibile affermare che tutte le soluzioni indagate riescono a ridurre le perdite energetiche sotto un margine accettabile ma delle tre solo la riduzione di bed load porta dei vantaggi anche dal punto di vista delle perdite di pressione. Tuttavia, una riduzione del bed load eccessiva può portare alla nascita di fenomeni oscillatori non stazionari non prevedibili attraverso il modello sviluppato e comporta un aumento della sezione di ingresso del catalizzatore con conseguente aumento del peso complessivo.

6 Pregi e Difetti del Modello

Il presente modello è stato sviluppato con l'obiettivo di comprendere l'influenza che i principali parametri operativi hanno sulle prestazioni del catalizzatore. Inoltre, in base al modello costruito, si è cercato di estrapolare informazioni relative al processo di dimensionamento, o più in generale informazioni che permettano di effettuare scelte relative al design del catalizzatore in modo più consapevole. E' possibile affermare che entrambi gli obiettivi sono stati pienamente raggiunti. Come descritto nei precedenti capitoli infatti, si è riuscito, in primo luogo, a validare i risultati ottenuti dal modello e successivamente a comprendere a pieno la dipendenza del processo di decomposizione del perossido di idrogeno dai principali parametri operativi, quali:

- Dimensione dei pellet D_p
- Lunghezza del catalizzatore L
- Bed load G
- Pressione in camera di combustione p_c
- Concentrazione iniziale della soluzione y

6.1 Conclusioni

Il presente modello è stato sviluppato per analizzare un flusso reattivo stazionario attraverso un mezzo poroso. Per questo motivo esso si presta bene a descrivere il comportamento di un HTP monopropellant thruster durante la fase di funzionamento a regime, mentre non è in grado di prevedere il comportamento del propulsore nella fase di accensione a causa di un flusso di natura non stazionaria che contrasta con le ipotesi fatte. Sulla base della sensitivity analysis effettuata è possibile, dunque, affermare che sono presenti due parametri operativi la cui variazione può potenzialmente massimizzare le prestazioni sia in termini di pressione che in termini di resa energetica. Essi sono:

- Il bed load G , la cui riduzione porta a miglioramenti sia dal punto di vista della caduta di pressione, flusso più lento dunque minori perdite, sia dal punto di vista della resa energetica aumentando il tempo di permanenza all'interno del catalizzatore. Tuttavia, è doveroso sottolineare che un'eccessiva riduzione di tale parametro porta ad una riduzione dello smorzamento viscoso con conseguente aumento del rischio che si possano verificare fenomeni oscillatori autosostenuti non prevedibili tramite il presente modello come sottolineato alla fine del quarto capitolo. Inoltre, la riduzione di bed load deve essere compensata con un aumento di sezione di ingresso del catalizzatore e di conseguenza con un aumento di peso. Per tale motivo è possibile ottenere un'ottimizzazione completa dei parametri operativi del letto catalitico solo tenendo conto dell'incremento di peso. Tuttavia, questo non è lo scopo della tesi e non verrà approfondito ulteriormente.
- La pressione in camera di combustione p_c . L'incremento di tale parametro porta ad un'accelerazione della cinetica chimica della reazione e riduce la velocità del flusso all'interno del catalizzatore. Di conseguenza, come già descritto precedentemente, ciò si traduce in miglioramenti sia dal punto di vista delle perdite di pressione che dal punto di vista della resa energetica. In base a quanto detto, è possibile affermare che un alto valore della pressione in camera di combustione è fondamentale per migliorare le prestazioni del catalizzatore e tale strada deve necessariamente essere approfondita.

Inoltre, si è potuto osservare come vi sono alcuni parametri la cui variazione migliora la resa energetica della decomposizione. In particolare, si è visto che una riduzione del diametro dei pellet favorisce il completamento della reazione permettendo di aumentare il numero di siti attivi per unità di volume. Tuttavia, a sua volta ciò porta ad un aumento della caduta di pressione, la quale va limitata il più possibile, principalmente attraverso l'aumento della pressione in camera di combustione. In alternativa, si è osservato che aumentare la composizione iniziale di perossido di idrogeno migliora la resa energetica della reazione ed

innalza il valore della temperatura in camera di combustione a parità di rateo di avanzamento della reazione. Il risultato è, dunque, che per poter ottenere un flusso adeguatamente prestazionale ai fini della missione, è fondamentale scegliere il corretto valore di composizione iniziale in quanto è il principale parametro che determina il valore finale di temperatura nell'ipotesi di reazione completa.

6.2 Sviluppi Futuri

Sulla base di ciò che è stato detto, è ritenuto opportuno, da parte dell'autore, la necessità di costruire un modello in grado di prevedere il comportamento della decomposizione del perossido di idrogeno nel caso non stazionario al fine di ottenere informazioni preventive sul transitorio di accensione di un HTP monopropellant thruster e sulla risposta immediata del sistema ad uno stimolo esterno come una variazione di portata. Quest'ultimo punto è di particolare interesse per poter analizzare la regolazione del sistema, una parte importante della fase di progettazione, che non è sufficientemente descritta dal modello sviluppato. Si potrebbe pensare, quindi, nel futuro di applicare i modelli congiunti stazionario e non stazionario per la creazione di un *Digital Twin* che sia in grado di prevedere il comportamento del propulsore in ogni sua fase e che fornisca informazioni per il monitoraggio dei suoi componenti.

Per quanto concerne il modello stazionario sviluppato è possibile apportare dei miglioramenti andando a descrivere più nel dettaglio alcuni processi, quali:

1. Prendere in considerazione la dipendenza dalla temperatura delle densità di acqua e perossido di idrogeno allo stato liquido. Ciò non è stato fatto per restare il più possibile conservativi nel calcolo delle prestazioni, infatti, tenendo conto della dipendenza dalla temperatura si ottiene un andamento della densità della miscela maggiore nelle fasi di evaporazione ed ebollizione. Di conseguenza, si ottiene un profilo di velocità minore che porta ad un aumento del tempo di permanenza in camera di combustione e riduce le perdite di pressione.
2. Descrivere il processo di evaporazione attraverso la legge di Raoult per soluzioni reali. Nello specifico, è possibile andare ad indagare sul tipo di interazione che si instaura tra le molecole di perossido di idrogeno e quelle di acqua e confrontare il risultato con le interazioni tra solventi puri in modo da correggere la legge di Raoult con deviazione positiva/negativa. In questo caso si andrebbe a modificare il processo di evaporazione della soluzione allungandone o accorciandone i tempi in base ai risultati ottenuti sul tipo di interazione che si instaura tra molecole di specie chimiche diverse.

In definitiva, si può affermare che l'esigenza più importante al momento è quella di sviluppare un modello non stazionario in grado di predire il comportamento del propulsore anche in fasi diverse da quella di regime vista l'assenza di modelli in tale campo. Inoltre, è possibile applicare le correzioni descritte precedentemente al fine di ottenere risultati più attendibili anche se vista l'incertezza di alcuni parametri relativi alla cinetica chimica della reazione ed al catalizzatore è idea dell'autore è che tali correzioni non vadano a variare le previsioni ottenute dal modello in modo significativo.

Riferimenti bibliografici

- [1] Kaviany et al., 1998, "The Handbook of Fluid Dynamics- Section 21: Flow in Porous Media", *CRC Press LLC*.
- [2] Torre, L., Pasini, A., Romeo, L., d'Agostino, L., "Firing Performances of Advanced Hydrogen Peroxide Catalytic Beds in a Monopropellant Thruster Prototype." AIAA Paper 2008-5575, *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference&Exhibit*, July 20-23, 2008, Hartford, Connecticut, USA.
- [3] Gadi Rothenberg, "Catalysis, Concept and Green Applications", March 2008.
- [4] Pasini, A., Torre, L., Romeo, L., d'Agostino, L., Cervone, A., Musker, A., "Experimental Characterization of a 5N Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster Prototype", AIAA Paper 2007-5464, *43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, Cincinnati, Ohio, USA, July 2007.
- [5] Romeo, L., Pasini, A., Torre, L., d'Agostino, L., Calderazzo, F., "Comparative Characterization of Advanced Catalytic Beds in a Hydrogen Peroxide Thruster Prototype" AIAA Paper 2008-5575, *44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference&Exhibit*, July 20-23, 2008, Hartford, Connecticut, USA.
- [6] Corpening, J. H., Heister, S. D., Anderson, W. E., Austin B. J., "A Model for Thermal Decomposition of Hydrogen Peroxide", AIAA-00-3223, *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, July 11-14, 2004, Fort Lauderdale, Florida.
- [7] Chiappetta, L. M., Spadaccini, L.J., Huang, H., "Modeling a Hydrogen Peroxide Gas Generator for Rockets", AIAA-00- 3223, *36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, July 17-19, 2000, Huntsville, Alabama.
- [8] Satterfield, C.N., Resnick, H., Wentworth, R.L., "Simultaneous Heat and Mass Diffusion in a Diffusion-Controlled Chemical Reaction: Part 1- Studies in a Tubular Reactor", *Chem. Engr. Prog.* Volume 50, pp. 460-466, 1954.
- [9] Zhou, X., Hitt, D.L., "One-Dimensional Modeling of Catalyzed H_2O_2 Decomposition in Microchannel Flows", AIAA Paper 2003-3584, *33rd AIAA Fluid Dynamics Conference and Exhibit*, 23-26 June 2003, Orlando, Florida.
- [10] Walter C. Schumb, Charles N. Satterfield, Ralph L. Wentworth, "Hydrogen peroxide", 1995.
- [11] NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/>
- [12] USP technologies, <https://www.h2o2.com/>