

# SOMMARIO

<b>LEZIONE 10. DEFLAGRAZIONE/MODELLI NUMERICI.....</b>	<b>116</b>
<i>I MODELLI UNIDIMENSIONALI.....</i>	<i>116</i>
<i>Modelli basati sull'equazioni di Bilancio.....</i>	<i>116</i>
<i>CINETICA .....</i>	<i>118</i>
<i>TESTI CONSIGLIATI .....</i>	<i>122</i>

## Lezione 10. Deflagrazione/Modelli numerici

### *I modelli Unidimensionali*

Le fiamme premiscelate sono caratterizzate da una forte unidimensionalità, nel senso che l'evoluzione chimica (pirolisi ed ossidazione) e fisica (diffusione di massa e di entalpia) è fortemente sviluppata nella direzione perpendicolare al fronte di fiamma. Ciò è rigorosamente vero sia per sistemi completamente unidimensionali sia nei casi in cui la curvatura del fronte non sia molto accentuata. Infatti in questi casi gli effetti di raffreddamento della fiamma legati allo stiramento piano del fronte è più rilevante di quello associato alla curvatura. Molti lavori scientifici, nel campo della modellazione puramente termica della deflagrazione, sono stati orientati nella direzione di tenere in conto degli effetti della curvatura nel processo di scambio termico e di massa.

Questa spiccata unidimensionalità rende questo processo particolarmente adatto per essere sfruttato per lavori scientifici di base e per essere modellato numericamente. Infatti è il sistema di combustione con la più bassa dimensionalità in cui si possa tener conto in modo realistico dell'evoluzione spaziale del processo. Pertanto è opportuno soffermarsi sugli aspetti sia modellistici sia termofluidodinamici, sia cinetici, sia più strettamente numerici.

### Modelli basati sull'equazioni di Bilancio

Le equazioni di bilancio sotto le ipotesi di trascurabilità degli effetti legati alla comprimibilità, agli scambi radiativi e alle forze di gravità possono essere scritti come

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v}) &= 0 \\
 \frac{\partial (\rho \underline{v})}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} \underline{v}) + \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_v &= -\underline{\nabla} p \\
 \frac{\partial (\rho Y_i)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} Y_i) + \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_{Y_i} &= \dot{\rho}_i \\
 \frac{\partial (\rho h^s)}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v} h^s) + \underline{\nabla} \cdot \underline{j}_{h^s} &= -\sum \dot{\rho}_i h_i^o
 \end{aligned}
 \tag{3.48}$$

Trascurando gli effetti di diffusività incrociata e considerando un modello di diffusione semplificato i flussi diffusivi si possono a loro volta scrivere come

$$\begin{aligned}
 j_v &= -\rho v (\nabla v + \nabla^T v) \\
 j_{Y_i} &= -\rho D_{i,m} (\nabla Y_i) \\
 j_{h^s} &= -\rho \alpha (\nabla h^s)
 \end{aligned}
 \tag{3.49}$$

dove seguendo modelli empirici abbastanza realistici si può porre

$$\begin{aligned}
 v &= \left( \sum m_i^{1/2} X_i v_i \right) / \left( \sum m_i^{1/2} X_i \right) \\
 \alpha &= \left( \sum m_i^{1/2} X_i \alpha_i \right) / \left( \sum m_i^{1/2} X_i \right) \\
 \frac{1}{D_{i,m}} &= \sum \frac{X_i}{D_{i,j}}
 \end{aligned}
 \tag{3.50}$$

La produzione  $\dot{\rho}_i$  è esprimibile in termini di concentrazioni molari come risulta dalla prima eguaglianza dell'equazione seguente

$$\dot{\rho}_i = m_i \dot{C}_i = m_i \sum_j^r v_{i,j} A_j T^{b_j} \exp(-E_j / RT) \prod_k^s C_k^{v'_{jk}}
 \tag{3.51}$$

dove  $v_{i,j}$  è la differenza tra i coefficienti stechiometrici dei prodotti ( $v''_{i,j}$ ) e dei reagenti ( $v'_{i,j}$ ) relativa alla specie i-ma associata alla reazione j-ma

In conclusione le equazioni del bilancio possono essere scritte nella seguente forma:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{d}{dx}(\rho u) &= 0 \\
 \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{d}{dx}(\rho u u) - \frac{d}{dx} \left( \rho v \frac{d}{dx} u \right) &= -\frac{dp}{dx} \\
 \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{d}{dx}(\rho u Y_i) + \frac{d}{dx} \left( \rho D_{i,m} \frac{d}{dx} Y_i \right) &= \dot{\rho}_i \\
 \frac{\partial(\rho h^s)}{\partial t} + \frac{d}{dx}(\rho u h^s) + \frac{d}{dx} \left( \rho \alpha \frac{d}{dx} h^s \right) &= -\sum \dot{\rho}_i h_i^o
 \end{aligned}
 \tag{3.52}$$

Nel caso di deflagrazione stazionaria le equazioni si semplificano ulteriormente, in quanto tutte le derivate temporali sono identicamente zero. La diffusività di quantità di moto in direzione assiale è quasi sempre trascurabile. Pertanto la prima due equazioni si riduce alla costanza della portata volumetrica ( $\rho u$ ). Da questa si ottiene l'accoppiamento tra il campo fluidodinamico con quello termochimico per cui non è necessario utilizzare l'equazione relativa alla quantità di moto.

### Cinetica

La risoluzione delle equazioni 3.48 richiede, oltre alla scrittura delle condizioni iniziali e di quelle al contorno del sistema, la conoscenza delle specie chimiche coinvolte nel processo di ossidazione e pirolisi, dei loro parametri di trasporto quali diffusività e conducibilità termica, dell'entalpia specifica e del sistema di reazioni elementari in cui esse sono coinvolte.

La determinazione del sistema di reazioni elementari che descrivono l'ossidazione e la pirolisi di un idrocarburo può avvenire considerando alcune regole che sono valide per la maggior parte degli idrocarburi ed in particolare per le paraffine.

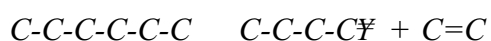
L'ossidazione di una paraffina è un meccanismo di reazione a catena in cui la reazione di inizio di catena è l'estrazione di un atomo di H per mezzo di una specie X generata dalle precedenti reazioni di ossidazione.

Se con R-H consideriamo la paraffina da ossidare e con R• il radicale alchilico formato, la reazione di inizio catena è:



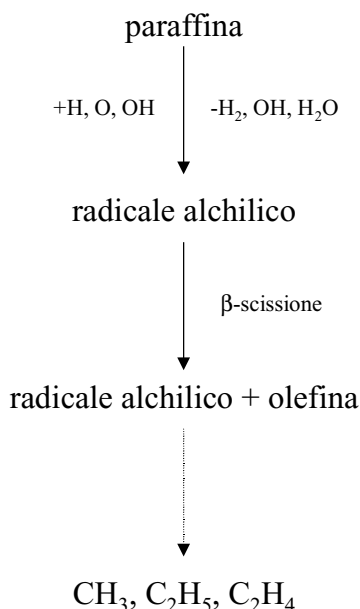
Il radicale alchilico così formato se si trova in una condizione di temperatura pressappoco inferiore a 1000K reagisce con l'ossigeno molecolare dando luogo ad una serie di prodotti che conservano la struttura chimica dell'idrocarburo di partenza attraverso un meccanismo abbastanza complesso che abbiamo già analizzato nella Lezione 5.

Ad alta temperatura invece ( $T > 1000\text{K}$ ) il radicale alchilico si decompone velocemente in un radicale alchilico più piccolo ed una olefina. Questa reazione va sotto il nome di  $\beta$ -scissione in quanto la rottura del legame C-C del radicale alchilico avviene in posizione  $\beta$  al sito radicalico così da formare una olefina. Nel caso del n-esano, trascurando la scrittura degli atomi di idrogeno coinvolti, la sequenza di reazioni di decomposizione sono:



La reazione di  $\beta$ -scissione è molto veloce ad alta temperatura e non controllante per l'ossidazione di una paraffina. Essa inoltre fa sì che ogni paraffina, anche quella con una struttura chimica complessa o un alto peso molecolare, venga degradata all'inizio del processo di ossidazione a piccoli radicali  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_5$  e piccole olefine, essenzialmente  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

L'esistenza di questa reazione fa sì che l'ossidazione di qualunque paraffina può essere ricondotta a quella di  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  per i quali va scritto lo schema cinetico dettagliato di ossidazione e pirolisi. In Figura 10.1 è schematizzata la decomposizione di una paraffina a  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ .



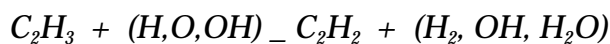
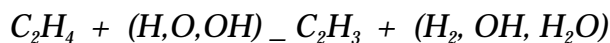
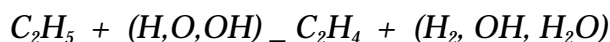
I radicali alchilici possono generalmente dare tre tipi di reazione:

1. estrazione di H
2. addizione di O e OH
3. combinazione con altri radicali alchilici

La figura 10.2 schematizza tali reazioni.

L'estrazione di H da un radicale alchilico avviene mediante la reazione con H, O e OH e porta alla continua deidrogenazione e formazione di olefine prima e di composti con triplo legame successivamente.

Nel caso di  $\text{C}_2\text{H}_5$ :

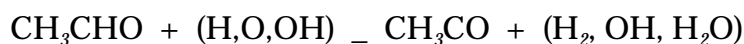


In questo esempio si arriva alla formazione di  $C_2H_2$  (acetilene) composto presente in notevole concentrazione (circa il 10%) nella combustione di paraffine con difetto di comburente (combustione ricca).

L'aggiunta di O e OH porta alla formazione di aldeidi (nel caso specifico acetaldeide  $CH_3CHO$ ):



che successivamente reagiscono per cedere l'idrogeno legato al carbonio aldeidico. Questa ultima reazione è favorita dall'energia del legame C-H che è ridotta di circa 4 kcal per la presenza dell'ossigeno legato:



Il radicale acilico così formato si decompone a CO ed un altro radicale alchilico:



I radicali O e OH possono anche addizionarsi al doppio e al triplo legame delle olefine e degli alchini formati nel corso del processo di deidrogenazione e durante la  $\beta$ -scissione. L'aggiunta al doppio legame porta alla formazione di aldeidi e radicali alchilici:

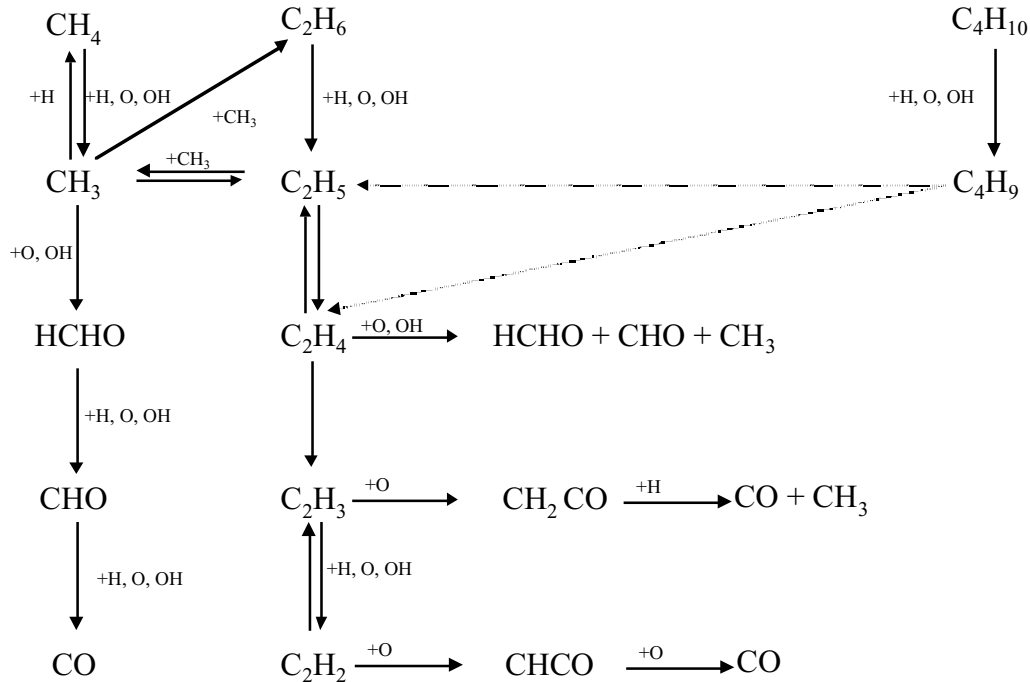


La terza classe di reazioni sono quelle di ricombinazione dei radicali alchilici con formazione di idrocarburi con peso molecolare anche maggiore di quello della paraffina di partenza. Ad esempio, la ricombinazione dei radicali metilici formati nell'ossidazione del metano porta alla formazione di etilene:

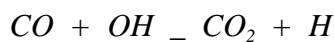


Questa ultima classe di reazioni è responsabile della formazione di idrocarburi di alto peso molecolare contenenti migliaia di atomi di carbonio, come nel caso della fuliggine, anche nella combustione di idrocarburi gassosi come metano ed etilene.

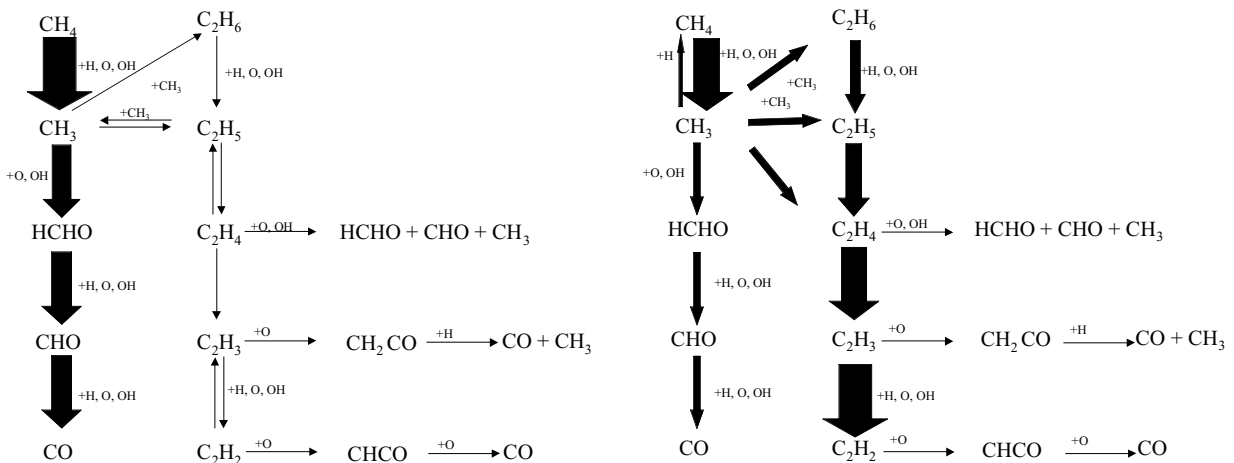
In Figura 10.3 è riportato lo schema che riassume l'alternanza delle tre classi di reazioni sopra descritte nell'ossidazione ad alta temperatura del n-butano. Si può osservare come a parte la reazione di decomposizione del radicale alchilico tutto il meccanismo è concentrato sull'ossidazione di idrocarburi a 1 e 2 atomi di carbonio fino ad arrivare alla formazione di CO.



L'ultima reazione da considerare per ottenere l'ossidazione completa è quella di ossidazione del CO a CO<sub>2</sub> mediante OH:



L'importanza relativa delle tre classi di reazione considerate dipende dalle condizioni operative in cui l'ossidazione viene condotta. In condizioni stechiometriche la quantità di ossigeno è sufficiente ad ossidare tutto il carbonio a CO<sub>2</sub> per cui le reazioni di deidrogenazione hanno il solo compito di creare radicali nel sistema che poi successivamente vengono ossidati prima ad aldeidi, quindi a CO e successivamente a CO<sub>2</sub>. In queste condizioni le reazioni di ricombinazione sono trascurabili.



Nelle condizioni di combustione ricca di combustibile, la carenza di ossigeno per la reazione di ossidazione fa sì che prevalgono reazioni di deidrogenazione e ricombinazione

con conseguente formazione di composti insaturi (etilene, acetilene) e di idrocarburi con peso molecolare più alto di quello della paraffina iniziale. In questo caso il processo di ossidazione è limitato alla formazione di CO in quanto la velocità di ossidazione a CO<sub>2</sub> è più bassa di quella di ossidazione degli idrocarburi per mezzo di OH. Per cui in condizioni ricche l'ossidazione avviene preferenzialmente sugli idrocarburi mentre quella del CO a CO<sub>2</sub> avviene solo quando la concentrazione degli idrocarburi è fortemente ridotta. In figura 10.4 sono schematizzati i cammini di reazione della combustione del metano in condizioni stechiometriche e in condizioni di alimentazione ricca di combustibile. Lo spessore delle frecce è una indicazione di massima del flusso di carbonio attraverso la reazione in esame.

### ***Testi consigliati***

Warnatz J.: *“Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane”*, Twentieth Symp. Int. On Combustion, The Combustion Institute, pp 845-856, 1984