

SOMMARIO

LEZIONE 4. COMBUSTIONE OMOGENEA SOSTANZIALE/AUTOIGNIZIONE ..	45
<i>ESEMPI DI INTERESSE TECNOLOGICO</i>	<i>45</i>
<i>SISTEMA CH₄/O₂</i>	<i>49</i>
<i>Schema cinetico</i>	<i>49</i>
<i>Condizioni di sistema adiabatico impermeabile</i>	<i>52</i>
<i>RIFERIMENTI E NOTE</i>	<i>57</i>
<i>TESTI CONSIGLIATI</i>	<i>57</i>

Autrice: Mariarosaria de Joannon

Lezione 4. Combustione omogenea sostanziale/Autoignizione

Esempi di interesse tecnologico

L'autoignizione di una miscela combustibile/aria è un processo di combustione omogenea durante il quale la miscela reagente evolve, in funzione del tempo, verso una condizione in cui la miscela stessa non raggiunge la temperatura adiabatica di fiamma. Questo significa che le reazioni chimiche che avvengono durante l'autoignizione non determinano l'ossidazione completa del combustibile ma la formazione di specie intermedie le quali possono, successivamente, evolvere verso stadi di ossidazione più alti fino ad arrivare alla formazione di CO_2 e H_2O . Per questo motivo, generalmente, l'autoignizione del combustibile rappresenta la prima fase di un processo di combustione.

Le fenomenologie connesse ai processi di autoignizione sono piuttosto complesse per due motivi principali. Il primo motivo può essere identificato nella intrinseca complessità della cinetica di ossidazione. Il secondo risiede nella dipendenza della cinetica stessa dai parametri ambientali, quali temperatura, pressione e composizione del comburente, e dalla configurazione del sistema in cui l'autoignizione avviene.

Facendo riferimento a sistemi chiusi ed impermeabili, un esempio di processi di autoignizione è rappresentato dall'innesco della reazione di combustione nei motori Diesel quando il pistone è al punto morto superiore o, ancora, l'innesco della miscela reagente non ancora raggiunta dal fronte di fiamma in un motore ad accensione comandata. In quest'ultimo caso l'autoignizione rappresenta un evento indesiderato ed è generalmente indicata con il termine tecnologico di "knocking" o "battito in testa". Altri esempi di autoignizione sono relativi a problemi di sicurezza e di conduzione di impianti. Specifiche condizioni operative possono portare all'autoignizione di una miscela combustibile posta in un recipiente chiuso. Analogamente, processi di autoignizione possono verificarsi nei sistemi in flusso, durante il transitorio di avviamento o di spegnimento di un reattore, causando il malfunzionamento dell'impianto. L'autoignizione di sistemi in flusso sarà argomento di lezioni successive mentre in questa fase si vuole dare un'indicazione sul comportamento di un sistema chiuso in cui si verifica un processo di autoignizione. Per far questo si prenda come esempio il processo di combustione che avviene nei motori diesel.

Nei motori ad accensione per compressione il combustibile è iniettato, per mezzo di un iniettore ad alta pressione, in un cilindro del motore dove è presente aria ad alta pressione (fino a 50 bar) ed alta temperatura (fino a 1000K), ottenute per effetto del movimento del pistone verso la testa del cilindro. Solo dopo alcuni millisecondi dall'inizio dell'iniezione del combustibile è possibile registrare un aumento di pressione dovuto alle reazioni di

ossidazione. Quest'intervallo di tempo è definito "periodo di induzione" o "ritardo all'ignizione" e la sua determinazione non è assoluta ma dipende dal criterio usato per l'individuazione dell'inizio del processo di combustione (aumento di pressione e/o di temperatura, formazione di una specie tipica del processo di combustione come OH, etc.). Un esempio della sequenza temporale dei processi che si verificano nel cilindro di un motore diesel è riportato in figura 2.6 dove sono riportati un tipico ciclo di pressione in un motore Diesel (curva A) e un profilo di iniezione del combustibile (curva B) in funzione dell'angolo di manovella. E' possibile osservare che dall'istante in cui ha inizio l'iniezione del combustibile trascorre un certo intervallo di tempo prima di osservare un rapido aumento di pressione per effetto della reazione di combustione. Quest'intervallo di tempo è generalmente indicato come ritardo all'ignizione.

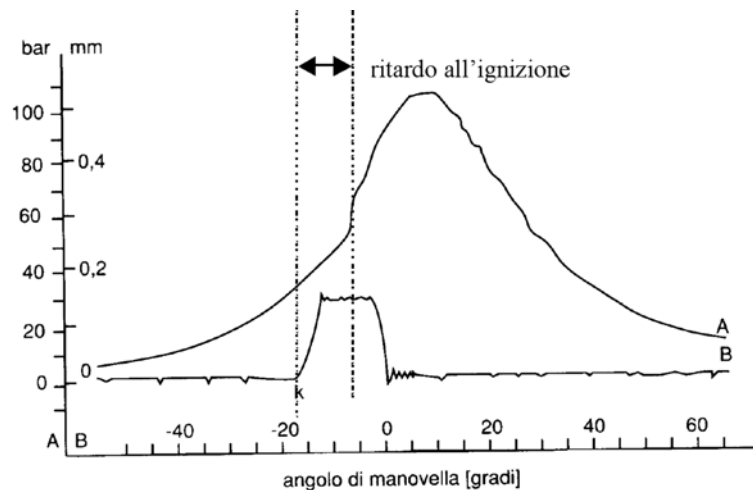


Fig. 2.6 A: Ciclo di pressione in un motore diesel; B: profilo dell'iniezione del combustibile.

In quest'intervallo di tempo, insieme ai processi fisici come l'atomizzazione, la vaporizzazione del combustibile liquido e il miscelamento del combustibile gassoso con l'aria di combustione, avvengono le prime fasi del processo reattivo, rappresentate essenzialmente da reazioni radicaliche la cui entità è però così bassa da non portare ad un considerevole consumo di combustibile e sviluppo di calore. Per questo motivo, si può considerare che esse avvengono a temperatura costante. L'ignizione del combustibile segna l'inizio del processo di combustione vero e proprio, che determina il repentino aumento di pressione all'interno del cilindro fino a quando non ha inizio la fase di espansione.

La cinetica chimica coinvolta nei processi di autoignizione dipende in modo piuttosto significativo dai parametri ambientali quali temperatura, pressione, composizione del comburente e natura del combustibile utilizzato. Infatti, tali parametri, non solo

influenzano le velocità di reazione ma anche i meccanismi secondo i quali il combustibile è ossidato.

In particolare, la dipendenza del ritardo all'ignizione è mostrata nel diagramma di figura 2.7 dove è riportato in scala logaritmica il ritardo all'ignizione (t_{ign} , ms) del n-eptano, misurato in un tubo d'urto (simboli) e calcolato numericamente (linee), in funzione di $1000/T$ per una alimentazione stechiometrica e per diverse pressioni. Dalla figura è possibile vedere che esso dipende esponenzialmente dal reciproco della temperatura mostrando una dipendenza di tipo Arrhenius per temperature minori di 700K e maggiori di 1000K. Il campo intermedio di temperature è, invece, caratterizzato da un aumento del ritardo all'ignizione per un aumento della temperatura. L'intervallo di temperatura in cui il ritardo all'ignizione aumenta per effetto di un aumento di temperatura è definito regione a coefficiente negativo di temperatura ed indicato come NTC (Negative Temperature Coefficient). Inoltre, tale zona si sposta verso temperature maggiori al crescere della pressione. Uno spostamento analogo si verifica al variare del rapporto aria/combustibile.

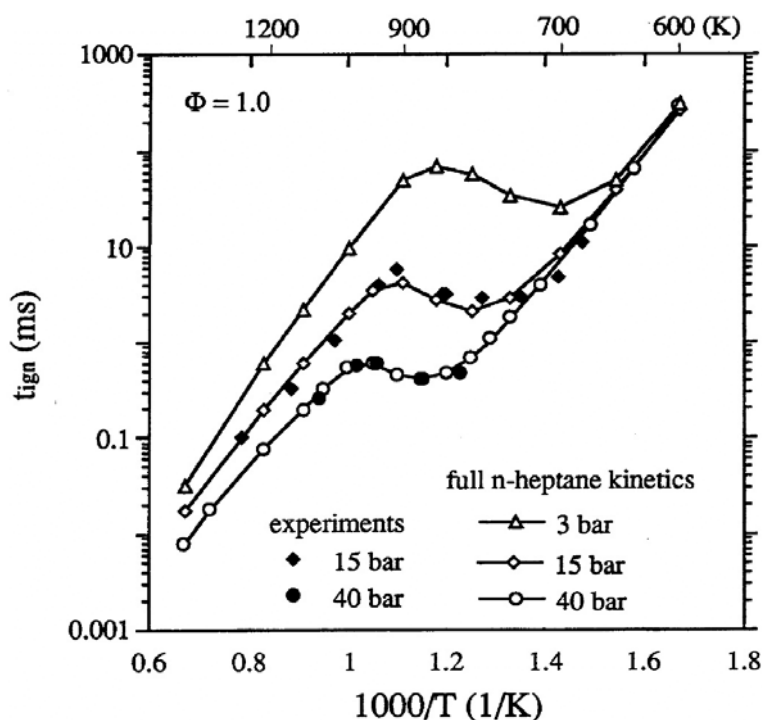


Fig. 2.7 Ritardo all'ignizione in funzione della temperatura su un diagramma tipo Arrhenius

Un altro esempio di processo di autoignizione è rappresentato, come detto precedentemente, dal "knocking". Nei motori ad accensione comandata (motori con ciclo Otto), il movimento del pistone verso la testa del cilindro comprime la miscela combustibile/aria. Ad un certo punto del ciclo del motore, una scarica elettrica ignisce la

miscela e il fronte del processo di combustione investe gradualmente la miscela reagente causando un aumento di pressione che spinge il pistone in basso. Durante la propagazione del fronte di reazione, la miscela combustibile/aria non ancora reagita è compressa e quindi riscaldata. Questo può causare l'autoignizione dei gas non bruciati (end-gas) e l'insorgere di fenomeni oscillatori di pressione e temperatura (knocking) prima dell'arrivo del fronte di reazione. Questo effetto è mostrato in figura 2.8 dove, oltre al normale ciclo di pressione in un motore ad accensione comandata (fig. 2.8.a), è riportato il ciclo di pressione nel caso in cui si manifesta il fenomeno di knocking (fig. 2.8.b). La presenza di knocking causa perdite di potenza del motore e rottura di parti meccaniche ed è compensata con specifiche progettazioni della camera di combustione e proprietà del combustibile.

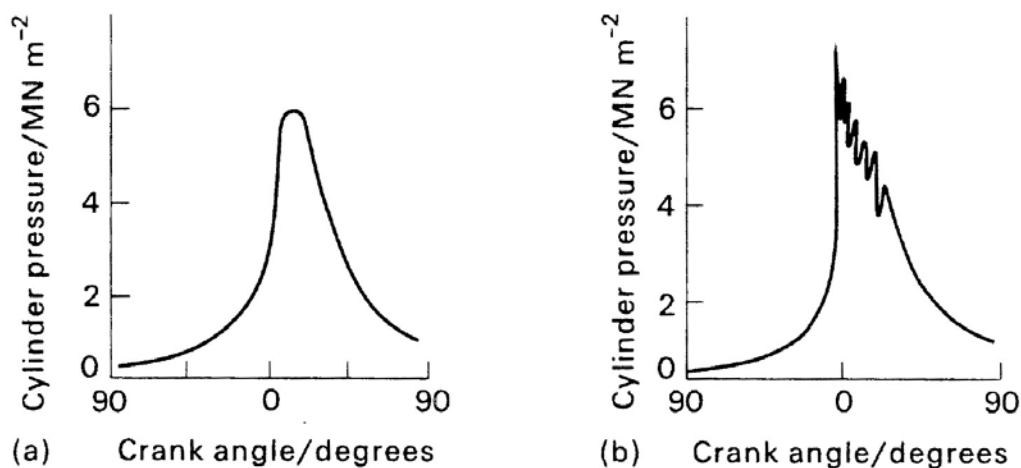


Fig. 2.8 a) ciclo di pressione in un motore ad accensione comandata; b) ciclo di pressione in presenza di knocking. (Pilling, 1999)

In figura 2.7 è stata messa in evidenza la dipendenza del ritardo all'ignizione dell'eptano dalla temperatura iniziale, ed è stata mostrata l'esistenza della zona a coefficiente negativo di temperatura. Tale comportamento non è proprio di tutti i combustibili paraffinici lineari. Infatti, diviene significativo solo per un numero di atomi di carbonio maggiori di quattro. Nel paragrafo successivo, si vuole focalizzare l'attenzione sul metano che rappresenta la specie paraffinica con il più basso peso molecolare.

Sistema CH_4/O_2

Schema cinetico

La comprensione dei meccanismi cinetici secondo i quali la molecola di metano si ossida è stata oggetto di numerosi studi per molteplici motivi. Il metano è la più semplice molecola di idrocarburo esistente e il meccanismo secondo il quale reagisce durante i processi di combustione è relativamente semplice. Inoltre gran parte delle specie coinvolte nella sua ossidazione sono intermedi di reazione nei processi di combustione di idrocarburi più pesanti e quindi la comprensione del percorso cinetico ossidativo del metano è necessaria anche per lo studio dei processi di ossidazione che coinvolgono idrocarburi con un maggior numero di atomi di carbonio.

Il meccanismo cinetico di ossidazione del metano è parzialmente descritto dallo schema riportato in figura 2.9.

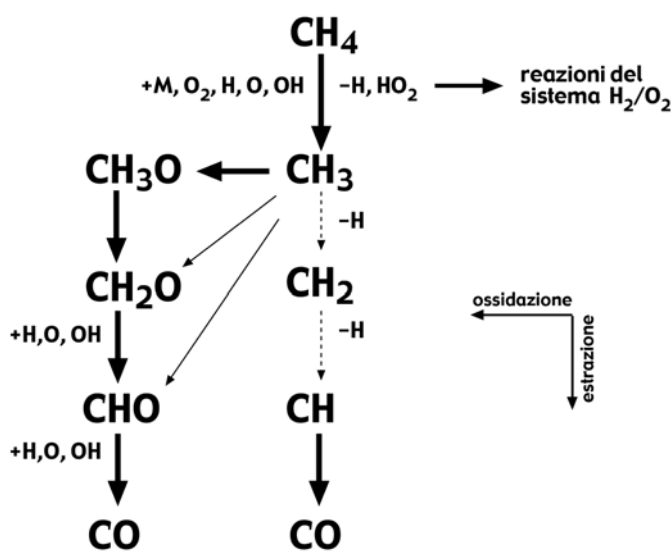


Fig. 2.9 Schema cinetico parziale dell'ossidazione del metano.

La posizione delle specie all'interno dello schema è funzione del numero di atomi di ossigeno e di idrogeno che esse contengono. Spostandosi dall'alto verso il basso diminuisce il contenuto di idrogeno nella molecola, mentre spostandosi da destra verso sinistra aumenta il contenuto di ossigeno. Quindi le frecce verso il basso indicano le reazioni di deidrogenazione, mentre quelle orizzontali le reazioni di ossidazione, così come indicato alla destra dello schema stesso.

Come mostra lo schema di figura 2.9, l'ignizione del metano ha inizio con l'estrazione di un atomo di idrogeno dalla molecola di partenza. Essa può avvenire sia per

decomposizione termica del metano sia per estrazione esterna, ad opera di una molecola di ossigeno. Queste reazioni, che costituiscono il meccanismo di iniziazione primaria, sono rispettivamente:



In generale, la reazione di decomposizione termica (2.7) è favorita alle altissime temperature, mentre quella di estrazione esterna (2.8) alle basse temperature. Infatti, l'energia di attivazione della reazione 2.8 è circa di 56000cal/mole mentre la reazione 2.7 ha energia di attivazione di 88000cal/mole. I radicali H e HO₂ che si formano dalla 2.7 e dalla 2.8 sono coinvolti nelle reazioni di ramificazione di catena caratteristiche del sistema idrogeno/ossigeno. In particolare, la relativa stabilità del radicale HO₂ consente la formazione di H₂O₂ secondo la reazione:



H₂O₂ può anche essere prodotto dalla reazione di estrazione di un atomo di idrogeno dal metano da parte del HO₂.

Il radicale H₂O₂ si dissocia secondo la 2.10 rendendo disponibili radicali OH:



La cospicua quantità di radicali che si formano in questo modo innesca il meccanismo di iniziazione secondaria, costituito da reazioni di deidrogenazione della molecola di combustibile ad opera dei radicali H, OH e O.

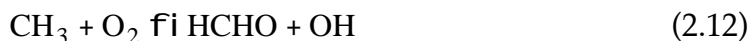
Anche la reazione 2.7, di alta temperatura, rende disponibili radicali utili per reazioni a catena ramificata. Il radicale H prodotto in tale reazione estrae un altro atomo di idrogeno dal metano oppure, ad alta pressione, si addiziona ad una molecola di ossigeno. Nel primo caso l'idrogeno molecolare prende parte al meccanismo seguendo la stessa evoluzione dell'esplosione idrogeno-ossigeno. Nel secondo caso, HO₂ segue il percorso cinetico visto prima.

Nel meccanismo di iniziazione secondaria sono generalmente incluse anche le reazioni tra il radicale metilico, prodotto dall'estrazione di idrogeno dal metano (reazioni 2.7 e 2.8), e l'ossigeno molecolare, l'ossigeno atomico e il radicale ossidrilico che portano alla formazione di composti aldeidici, come il radicale formilico e la formaldeide.

In passato i dati cinetici disponibili facevano supporre che il radicale metilico potesse reagire con l'ossigeno secondo la reazione 2.11



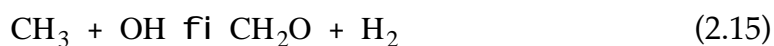
con la formazione del radicale formilico. Successivamente, il percorso reattivo più probabile sembrava essere quello descritto dalla reazione di ossidazione del radicale CH_3 da parte di O_2 , che porta alla formazione di formaldeide ed OH (reazione 2.12):



Attualmente, il prodotto principale della reazione tra il radicale metilico e l'ossigeno molecolare è ritenuto essere il radicale CH_3O :



Percorsi paralleli di ossidazione coinvolgono, come detto precedentemente, i radicali OH e O secondo le reazioni:



I composti aldeidici così formati danno luogo a reazioni di deidrogenazione che presentano energie di attivazione più basse rispetto a quelle che riguardano i radicali alchilici. La formazione di tali composti contribuisce quindi ad un'accelerazione del processo e le successive deidrogenazioni determinano la formazione, a partire dal radicale CH_3O , di formaldeide, di CHO e quindi di CO. Come nel caso del metano, le reazioni di deidrogenazione che coinvolgono i composti ossigenati possono essere sia decomposizioni termiche sia estrazioni. Anche in questo caso, le reazioni di decomposizione sono in competizione con quelle di estrazione esterna, soprattutto nel caso di alimentazioni povere ed a basse temperature.

A temperature particolarmente alte il radicale metilico, formatosi dalla deidrogenazione del metano, può essere ulteriormente deidrogenato formando il radicale CH_2 ed ancora il radicale CH, così come mostrato in figura 2.9. Viceversa, in condizioni di bassa temperatura in ambienti pirolitici esso può dar luogo a reazioni di ricombinazione e portare alla formazione di idrocarburi a due atomi di carbonio. In figura 2.10 quest'ultimo percorso reattivo è stato riportato a completamento dello schema di figura 2.9.

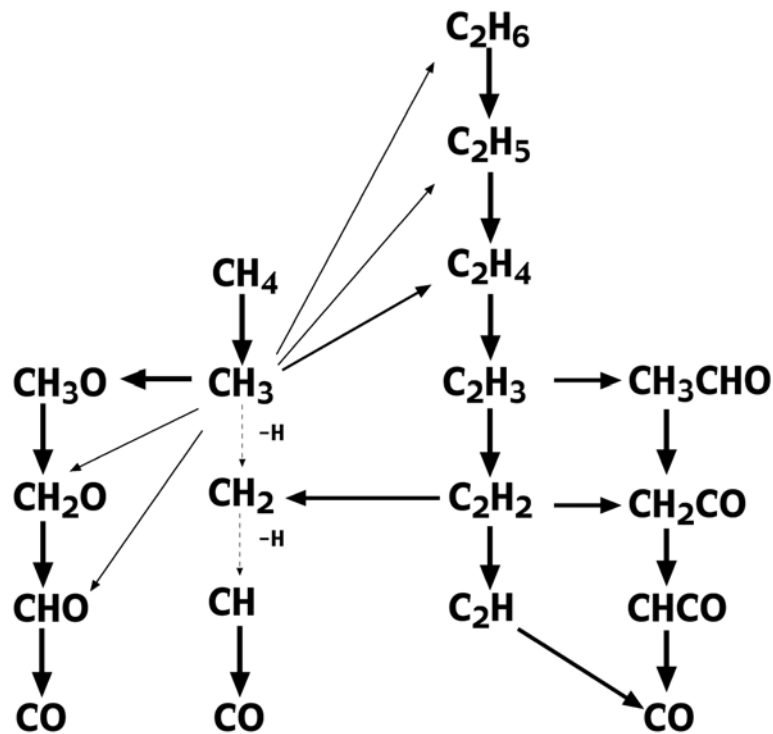


Fig.2.10 Schema di ossidazione del metano comprensivo delle reazioni di ricombinazione.

In particolare, la ricombinazione del radicale metilico può portare alla formazione del C_2H_6 , del C_2H_5 e del C_2H_4 in dipendenza dalla temperatura dell'ambiente reattivo. A basse temperature la formazione dell'etano è favorita rispetto alla formazione del radicale etilico ed all'etilene. Nel campo delle alte temperature, invece, accade il contrario.

Condizioni di sistema adiabatico impermeabile

Nonostante le centinaia di reazioni che generalmente costituiscono i modelli cinetici di ossidazione del metano, i processi chimici che coinvolgono tale molecola sono piuttosto semplici rispetto a quelli delle molecole a più alto peso molecolare.

Sebbene la cinetica del metano presenta ancora dei punti non chiari, il meccanismo descritto nelle pagine precedenti riassume in linee generali i principali modelli cinetici attualmente disponibili in letteratura e generalmente utilizzati come riferimento. In questo paragrafo si farà riferimento ad uno di tali meccanismi per descrivere le fenomenologie quando il metano, in un sistema chiuso ed adiabatico autoignisce. I risultati di seguito riportati sono stati ottenuti utilizzando come meccanismo di ossidazione la versione 1.2 del GRI, elaborato dal Gas Research Institute, costituito da circa 150 reazioni (Smith et al., 2002).

L'autoignizione del metano è stata schematizzata con un processo di ossidazione che avviene in un reattore discontinuo a perfetta miscelazione che opera in condizioni

adiabatiche. Tutti i risultati presentati sono stati ottenuti considerando un'alimentazione stechiometrica. Per comprendere il comportamento di un sistema che evolve nelle condizioni descritte è utile analizzare i profili temporali della temperatura e della frazione molare delle specie più significative coinvolte nel processo di ossidazione.

In figura 2.11 sono stati riportati i profili temporali di temperatura ottenuti per diverse temperature di alimentazione (T_0) e composizione della miscela reagente (diverso rapporto O_2/N_2). In particolare, i dati si riferiscono a tre temperature iniziali pari rispettivamente a 800, 900 e 1000K. Per ogni temperatura, inoltre, sono stati riportati i risultati relativi a tre frazioni molarie di ossigeno (X_{O_2}), rispettivamente pari a 0.05, 0.1 e 0.2.

Come si nota dalla figura 2.11, l'incremento di temperatura dovuto al processo di combustione si verifica alcuni secondi o frazioni di secondo dopo la carica del reattore. Seguendo la schematizzazione del processo di autoignizione fatta nel paragrafo precedente, questo è l'intervallo di tempo in cui si verificano le reazioni di iniziazione primaria e secondaria. I radicali che si formano in questa fase danno quindi luogo al processo di ramificazione di catena ed il via al processo di combustione vero e proprio. L'intervallo di tempo in cui si verificano le reazioni di iniziazione è quello definito precedentemente di ritardo all'ignizione. Per tutte le condizioni iniziali considerate, l'ignizione del metano è di tipo a "singolo stadio", nella quale la temperatura varia molto velocemente in un intervallo di tempo molto piccolo, coincidente con il tempo di combustione.

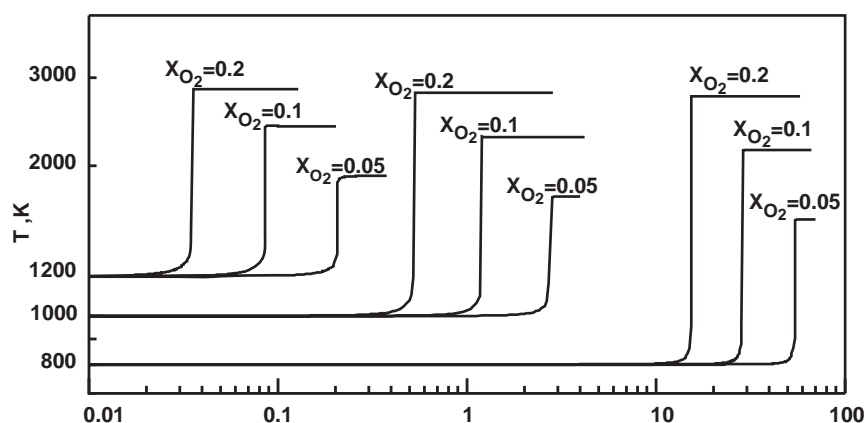


Fig.2.11 Profili temporali della temperatura per diverse condizioni di diluizione

Come è possibile notare dalla figura, il ritardo all'ignizione è inversamente proporzionale all'aumento della temperatura iniziale della miscela reagente, diminuendo di circa un ordine di grandezza per un incremento della temperatura iniziale di 200 K. Dalla figura 2.11 si rileva inoltre che nelle diverse condizioni iniziali trattate non è possibile scorgere

delle variazioni nel tipo di andamento temporale della temperatura. Questo può far concludere che non è possibile realizzare regimi di combustione lenta, che presentino un innalzamento poco pronunciato della temperatura durante la fase di pre-combustione, come accade invece nella combustione di idrocarburi a catena più lunga.

La forte dipendenza dalla temperatura iniziale della miscela è evidente nella figura 2.12 dove è riportato il ritardo all'ignizione del metano in funzione della temperatura su un diagramma di Arrhenius, per tre diverse condizioni di alimentazione.

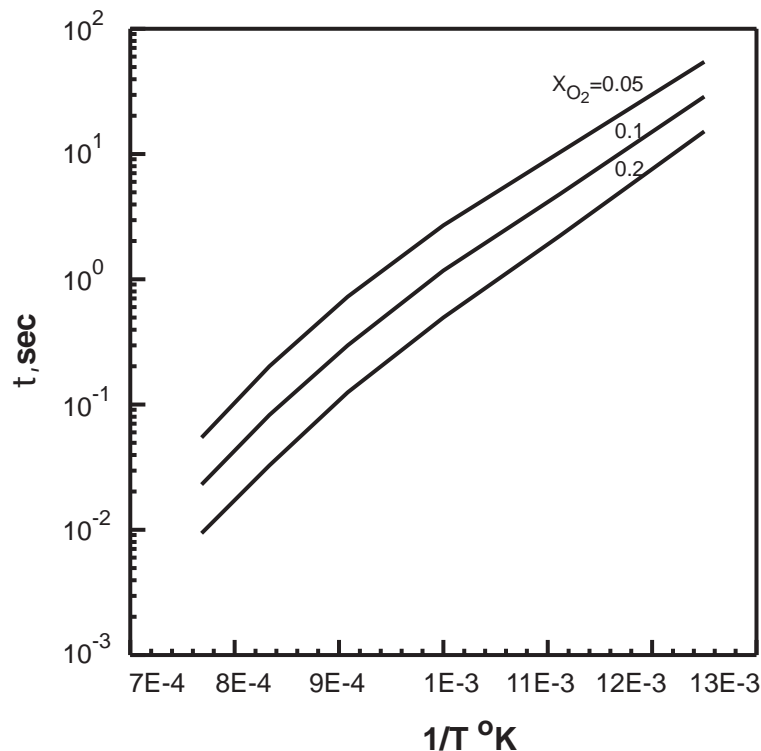


Fig.2.12 Ritardo all'ignizione in funzione del reciproco della Temperatura iniziale in varie condizioni di diluizione.

A parità di diluizione, il ritardo all'ignizione diminuisce linearmente all'aumentare della temperatura. Analogamente, per una fissata temperatura iniziale, il ritardo all'ignizione diminuisce all'aumentare della frazione molare di ossigeno nel sistema.

Questo comportamento è riconducibile alle reazioni di estrazione esterna ad opera dell'ossigeno molecolare sulla molecola di metano (reazione 2.8) che porta alla formazione di HO₂. Infatti, un incremento della frazione molare di ossigeno nel sistema favorisce tale reazione determinando la formazione di una maggiore quantità di HO₂, necessaria affinché avvenga la reazione 2.9 di ricombinazione per la generazione di H₂O₂.

Come già descritto nel paragrafo precedente, l'H₂O₂ è responsabile della formazione di massicce quantità di radicali OH. Le reazioni di seconda iniziazione alle quali questi ultimi prendono parte sono responsabili, a loro volta, dell'ignizione a singolo stadio. Effettuando

un'analisi di sensitività è possibile stabilire l'importanza del rapporto $\text{HO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ nel processo di autoignizione nel campo di temperature tra 800 e 1200 K. In particolare, è stato dimostrato che il ritardo all'ignizione rappresenta l'intervallo di tempo necessario affinché si formi una quantità sufficiente di H_2O_2 per dare il via alla reazione di dissociazione 2.10. Nella figura 2.13 sono stati riportati i profili temporali della frazione molare di H_2O_2 , ottenuti per $T_0=800\text{K}$ e 900K e per $X_{\text{O}_2}=0.2$. Il ritardo all'ignizione è circa di 15 sec nel primo caso, mentre è circa di 2.3 sec nel secondo caso. Come si vede dal diagramma, per entrambe le condizioni considerate, la frazione molare di H_2O_2 si mantiene relativamente bassa per oltre metà del tempo di pre combustione, per poi aumentare velocemente negli istanti immediatamente precedenti l'ignizione. In corrispondenza dell'ignizione, la $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ decresce raggiungendo rapidamente lo zero.

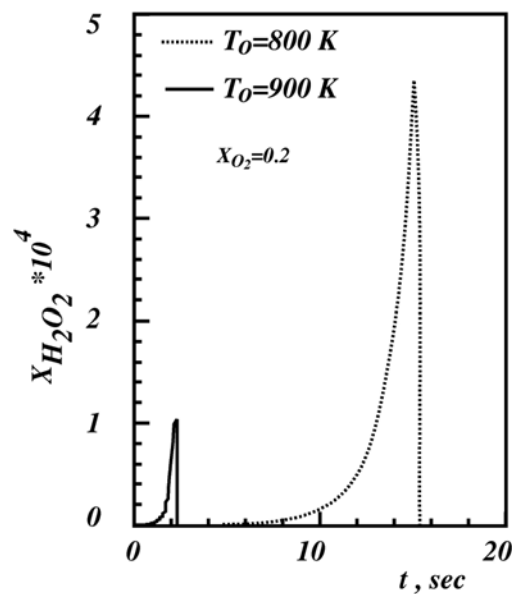


Fig.2.13 Profilo temporale della frazione molare di H_2O_2 .

Il profilo temporale di $X_{\text{H}_2\text{O}_2}$ presenta un massimo nell'istante in cui il radicale OH comincia a formarsi. Ciò significa che la concentrazione di H_2O_2 raggiunge un valore tale da dare il via alla reazione di dissociazione 2.10.

Dai profili temporali di figura 2.13 è possibile notare come la temperatura iniziale della miscela reagente influisca sulla quantità di H_2O_2 che si forma. La sensibile diminuzione dei valori massimi raggiunti dalle frazioni molarie di H_2O_2 all'aumentare della temperatura da 800 a 900 K, dimostra che la velocità di scomparsa di H_2O_2 cresce al crescere della temperatura. In questo caso, quindi, le reazioni che determinano la formazione dei radicali di ramificazione di catena sono più veloci e causano una diminuzione del ritardo all'ignizione.

La dipendenza del ritardo all'ignizione dalla concentrazione di H_2O_2 , dalla temperatura e dalla pressione può essere ottenuta formalmente esprimendo la velocità della reazione 2.10 come:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}] \quad (2.17)$$

dove k è la costante di velocità ($k = A \exp(-E/RT)$), $[\text{H}_2\text{O}_2]$ è la concentrazione di H_2O_2 ed $[\text{M}]$ la concentrazione molare totale. La presenza di $[\text{M}]$ nella 2.17 vuol significare che tutte le specie presenti nel sistema possono contribuire alla dissociazione di H_2O_2 . La 2.17 può essere riscritta mettendo in evidenza la quantità $[\text{H}_2\text{O}_2]/(d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt)$ che rappresenta un tempo caratteristico di dissociazione:

$$t = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt} = \frac{1}{[\text{M}] k} = [\text{M}]^{-1} \frac{\exp(E/RT)}{A} \quad (2.18)$$

Dalla 2.18 è possibile vedere che t diminuisce al crescere della temperatura e della concentrazione molare totale (o, in modo equivalente, della pressione totale). Pertanto, si può concludere che la reazione subirà un'accelerazione di tipo esponenziale con la temperatura e segue il comportamento delle esplosioni termiche con una caratteristica di "run-away".

Riferimenti e note

- Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M.: "Methane oxidation: Experimental and kinetic modeling study" *Combust. Sci. And Tech.*, 77, 127-148, 1991.
- Seery D., Bowman C.: "An experimental and analytical study of methane oxidation behind shock waves", *Combust. Flame*, 14, 37-48, 1970.
- Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., C. Bowman T. , Hanson R. , Song S., Gardiner W.C., Lissianski Jr.V., Zhiwei Qin
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- Westbrook C.K., Dryer F.: "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion"
Progr. Energy Comb Sci., 10, pp1-57, 1984

Testi consigliati

- Glassman I.: *Combustion*, Academic Press N.Y. 1977
- Westbrook C.K., Dryer F.: "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion"
Progr. Energy Comb Sci., 10, pp1-57, 1984