

SOMMARIO

LEZIONE 5. COMBUSTIONE OMOGENEA IN FLUSSO/REGIMI

INSTAZIONARI.....	59
<i>FENOMENOLOGIA.....</i>	<i>59</i>
<i>EQUAZIONI GENERALI</i>	<i>61</i>
<i>DIAGRAMMI DI IGNIZIONE</i>	<i>63</i>
<i> Schema cinetico generale per sistema paraffina/aria</i>	<i>65</i>

Autore: Andrea D'Anna

Lezione 5. Combustione omogenea in flusso/Regimi instazionari

Fenomenologia

Nella combustione omogenea in flusso i termini di scambio di massa e di energia del sistema con l'ambiente possono aumentare la complessità del problema sia del punto di vista della fenomenologia sia per la presenza di più stati stazionari di cui alcuni instabili. In quest'ultimo caso, il sistema può essere esercito solo con un efficiente sistema di controllo.

Analizziamo la fenomenologia di un reattore a perfetta miscelazione continuo (Continuous Stirred Tank Reactor - C.S.T.R.), in cui sono presenti sia termini di scambio convettivo che di scambio di calore attraverso le pareti, e di seguito descriviamo le equazioni generali.

Nei sistemi aperti, cioè sistemi in flusso e/o non adiabatici, la fenomenologia di autoignizione che si può osservare è molto simile a quella descritta per i sistemi chiusi con l'aggiunta di fenomenologie di tipo oscillatorio. Tipicamente queste fenomenologie si osservano nei reattori CSTR in cui le correnti di idrocarburo e ossidante sono miscelate per mezzo di uno o più getti o mediante agitazione meccanica. In questi sistemi, per valori di temperatura iniziale maggiori di quelli della combustione lenta, si osservano fenomenologie di tipo oscillatorio note come fiamme fredde. La temperatura in queste situazioni può aumentare anche di alcune centinaia di gradi e in qualche caso i sistemi diagnostici di rilevamento del fenomeno come le termocoppie veloci, non sono in grado di dare un'accurata e veloce misura delle variazioni di temperatura. Le fiamme fredde possono essere periodiche e non smorzate a temperature iniziali basse, oppure possono smorzarsi e raggiungere un valore stazionario. Per temperature iniziali crescenti il fenomeno oscillatorio può smorzarsi così velocemente da non essere osservato ed essere definito come una fenomenologia di tipo "jump". Questa fenomenologia si osserva per temperature iniziali di poco inferiori a quelle dell'ignizione di alta temperatura.

In figura 2.14 sono riportate le fenomenologie di autoignizione che tipicamente si osservano in un CSTR.

E' interessante notare che l'incremento di temperatura (ΔT) che si osserva sperimentalmente in condizioni di stato stazionario all'aumentare della temperatura iniziale mostra un andamento crescente nella regione di combustione lenta, un salto di reattività nel passaggio alla fenomenologia di fiamme fredde seguito da una diminuzione all'aumentare della temperatura nella regione in cui appaiono le fiamme fredde e il jump.

Questo effetto è evidenziato in figura 2.15 dove è riportato l'andamento della velocità di rilascio di calore (Heat Release Rate) in funzione della temperatura iniziale. Solo alle alte temperature iniziali si osserva il forte aumento di reattività tipico dell'ignizione di alta temperatura. La regione in cui per un aumento della temperatura iniziale si osserva una diminuzione della reattività del sistema è definita regione a coefficiente negativo di temperatura (NTC) poiché un aumento di temperatura causa una diminuzione di reattività.

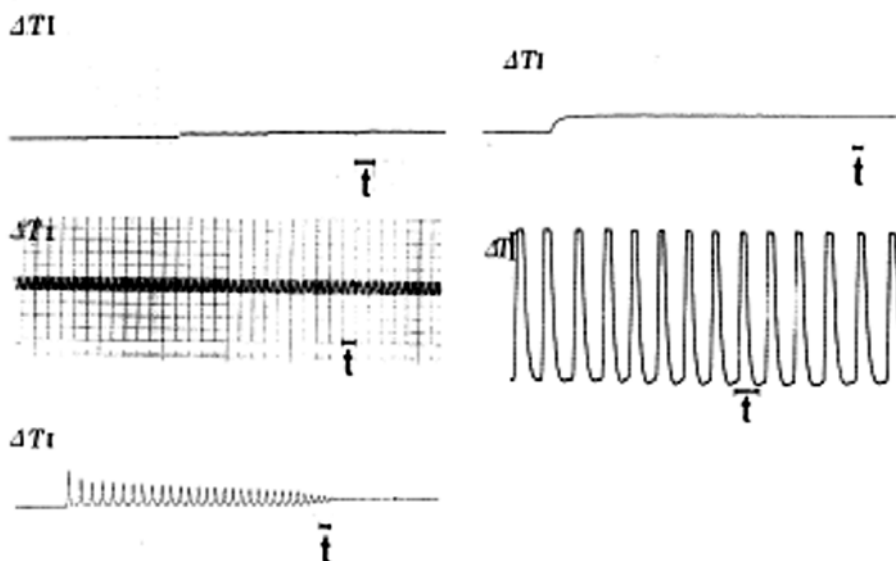


Figura 2.14 Fenomenologia di autoignizione in un CSTR

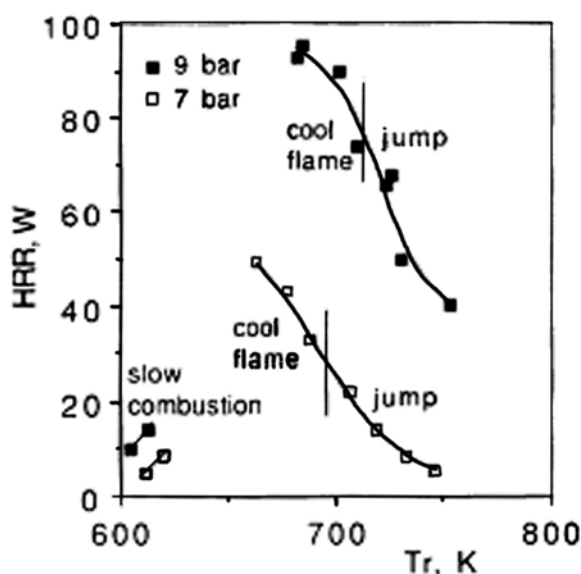


Figura 2.15 Velocità di rilascio del calore in funzione della temperatura iniziale in un CSTR a 7 e 9 bar.

Equazioni generali

In un reattore continuo a perfetta miscelazione in cui l'unico scambio con le pareti è quello di calore, i flussi convettivi e diffusivi riferiti all'unità di volume possono essere riscritti facendo riferimento alle equazioni di bilancio:

$$F_{\rho_i} = -\rho V'(Y_i - Y_{i0}) \quad (2.19)$$

$$F_{\rho h_s} = \rho V' C_p (T - T_o) + K_T S (T - T_o) \quad (2.20)$$

Nel caso di una reazione bimolecolare irreversibile del tipo $A + B \rightarrow P$ la velocità di reazione per unità di volume ρ' si può scrivere:

$$\rho' = A e^{-E_a/RT} M_A C_A^{v_A} C_B^{v_B} \quad (2.21)$$

in cui A è il fattore preesponenziale della velocità di reazione, E_a è l'energia di attivazione, C_A e C_B sono le concentrazioni molari dei due reagenti e v_A e v_B sono gli ordini della reazione.

La concentrazione C può essere espressa in funzione della frazione di massa Y attraverso la relazione:

$$C_A = \frac{p Y_A M}{R T M_A} \quad (2.22)$$

Dove p è la pressione del sistema, M il peso molecolare della miscela reagente, M_A quello del componente A e R la costante universale dei gas.

La velocità di reazione per unità di volume si può quindi riscrivere:

$$\rho' = A e^{-E_a/RT} \left(\frac{pM}{RT} \right)^{v_A + v_B} \frac{Y_A^{v_A} Y_B^{v_B}}{M_A^{v_A - 1} M_B^{v_B}} \quad (2.23)$$

e se i due reagenti A e B sono nel rapporto di alimentazione $\phi = \frac{Y_{A0}}{Y_{B0}}$ si ottiene:

$$\rho' = A e^{-E_a/RT} \left(\frac{pM}{RT} \right)^{v_A + v_B} \phi \frac{Y_A^{v_A + v_B}}{M_A^{v_A - 1} M_B^{v_B}} \quad (2.24)$$

L'equazione di bilancio di energia può essere riscritta nell'ipotesi di densità e calore specifico costante:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H A e^{-E_a/RT} \left(\frac{pM}{RT} \right)^{v_A + v_B} \phi \frac{Y_A^{v_A + v_B}}{M_A^{v_A - 1} M_B^{v_B}} + -\rho V C_p (T - T_o) + K_T S (T - T_o) \quad (2.25)$$

Posto:

$$Q_P = -\Delta H A e^{-E_a/RT} \left(\frac{pM}{RT} \right)^{v_A + v_B} \phi \frac{Y_A^{v_A + v_B}}{M_A^{v_A - 1} M_B^{v_B}} \quad (2.26)$$

$$Q_S = -\rho V C_p (T - T_o) + K_T S (T - T_o) \quad (2.27)$$

cioè il calore prodotto e quello scambiato, è possibile diagrammare i due termini in funzione della temperatura come riportato in Fig.2.16.

Il termine Q_S è lineare con la temperatura ed è quindi una retta nel nostro diagramma, mentre il termine Q_P ha una dipendenza più complessa in quanto aumenta con la temperatura con una dipendenza esponenziale e dipende con una legge di potenza dalle frazioni di massa di A e B. Queste ultime dipendono dalla temperatura di reazione: alte temperature implicano un'alta conversione dei reagenti e quindi basse concentrazioni di A e B mentre basse temperature comportano un'alta concentrazione dei reagenti.

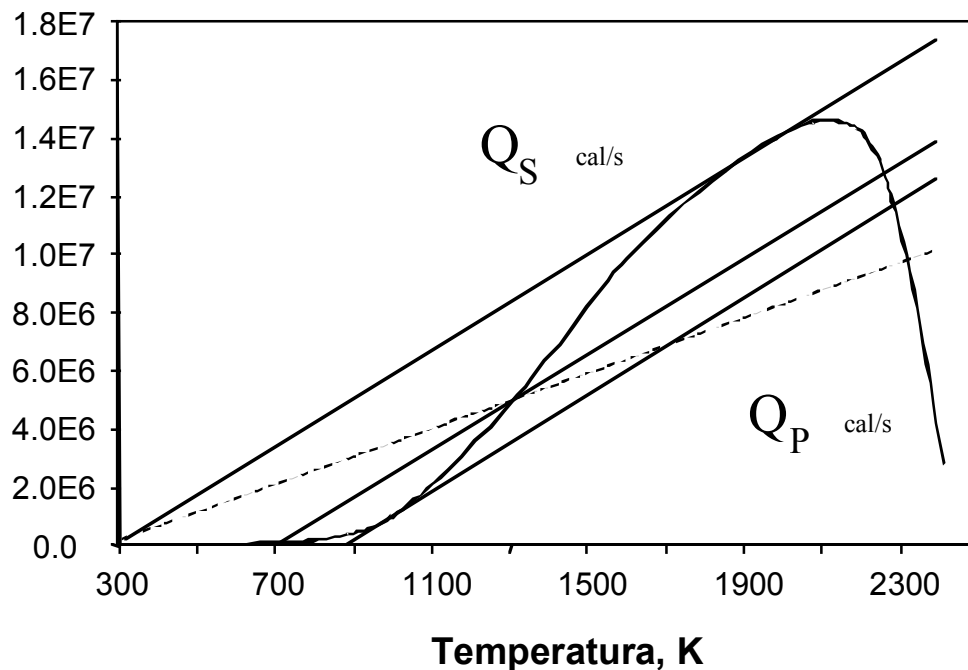


Figura 2.16 Quantità di calore scambiato e prodotto in un CSTR in funzione della temperatura di alimentazione al reattore

Quando la temperatura è bassa il termine esponenziale in Q_p è basso e le concentrazioni dei reagenti sono alte. Alle alte temperature la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre il contributo del termine esponenziale aumenta. Valutando i due termini Q_s e Q_p si ottengono i diagrammi in figura se consideriamo $A=1 \cdot 10^{14}$ cm³/moli s, $E_a=30000$ cal/mole K, $p=1$ bar, $M=30$, $\phi=1.14$, $M_A=28$, $M_B=32$, $V'=100$ cm³, $\rho=1E-3$ g/cm³, $Y_{A_0}=0.47$, $K_T=0$, $-\Delta H=68000$ cal/mole. Questi valori sono tipici della reazione tra CO e O₂ per formare CO₂ e O. La portata volumetrica è stata variata da $1.67 \cdot 10^7$ a $1 \cdot 10^7$ cm³/s.

La retta di scambio di calore può assumere diverse posizioni rispetto alla curva di produzione del calore al variare della temperatura iniziale e della portata volumetrica. Lo scambio termico può risultare sempre maggiore del calore prodotto per alte portate volumetriche o basse temperature iniziali facendo sì che il sistema non ignisca mai. Per portate volumetriche più basse a parità di temperatura iniziale (retta tratteggiata) o per temperature iniziali più alte la retta del calore scambiato interseca quella del calore prodotto in uno o più punti che rappresentano le condizioni di stato stazionario del sistema

Diagrammi di ignizione

L'analisi della fenomenologia del processo di autoignizione al variare dei parametri operativi come pressione, temperatura, rapporto di alimentazione, caratteristiche del reattore, tempo di residenza, etc. permette di individuare le regioni nello spazio dei parametri in cui avvengono determinate fenomenologie. Questi diagrammi, definiti diagrammi di ignizione, sono quindi relativi a determinate condizioni operative anche se in maniera qualitativa possono essere applicati a più situazioni.

Di seguito presentiamo i diagrammi di ignizione di due idrocarburi: n-eptano (*nC7*) e iso-ottano (*iC8*) scelti in quanto estremi di riferimento nella scala di definizione della tendenza all'autoignizione di benzine commerciali (numero di ottano).

Questi diagrammi sono stati ottenuti in un reattore in flusso agitato mediante getti in grado di sostenere autoignizioni ad alte pressioni fino a 10bar nell'intervallo di temperatura fino a 800K. La scelta del CSTR è legata alla possibilità di scindere effetti di cinetica chimica da effetti fluidodinamici e di sostenere condizioni di combustione parziale in quanto il sistema è in flusso. Il CSTR comunque è una idealizzazione e può essere ottenuto sperimentalmente solo se il tempo caratteristico di miscelamento è molto inferiore rispetto agli altri tempi caratteristici del processo. Nel caso del processo di autoignizione i tempi caratteristici del processo di ossidazione sono dell'ordine dei

millisecondi e quindi superiori a quelli caratteristici di miscelazione che si possono ottenere per agitazione a getti (O.G. $1 \cdot 10^{-4}$ s) e quindi la cinetica chimica di questo processo può essere studiata in un CSTR. Al contrario, nel caso di meccanismi di ossidazione ad alta temperatura i tempi caratteristici del processo sono dell'ordine di $1 \cdot 10^{-5}$ s e quindi per lo studio di tali cinetiche abbiamo bisogno di altri tipi di reattori.

In figura 2.17 e 18 sono riportati i diagrammi di ignizione di miscele stechiometriche di *nC7* e *iC8* in aria per un tempo di residenza in un CSTR di 200 e 400 ms, rispettivamente. Come già accennato, questi due idrocarburi sono scelti in quanto estremi nella scala di definizione del numero di ottano ossia della tendenza all'ignizione di idrocarburi essendo il *nC7* (numero di ottano 0) facilmente ignibile mentre l'*iC8* (numero di ottano 100) con una bassa tendenza all'ignizione.

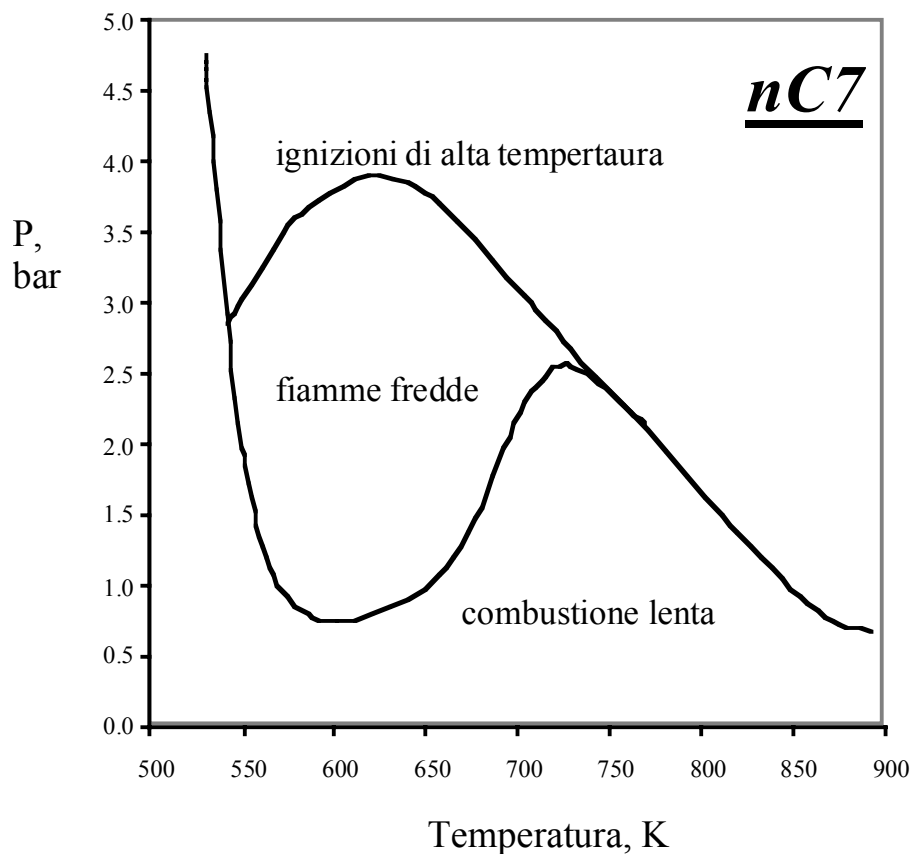


Figura 2.17 Diagramma di ignizione del *nC7* in un CSTR con tempo di residenza di 200ms

A differenza di quanto visto per il sistema H_2/O_2 , i diagrammi di ignizione per miscele idrocarburo/aria sono molto più complessi specialmente nella regione del terzo limite di esplosione.

Il terzo limite è controllato dalla prevalenza di reazioni di ramificazione di catena e a causa della complessità dello schema cinetico esso mostra una regione di reattività intermedia tra la combustione lenta e il regime di ignizioni di alta temperatura caratterizzata dalla fenomenologia di fiamme fredde.

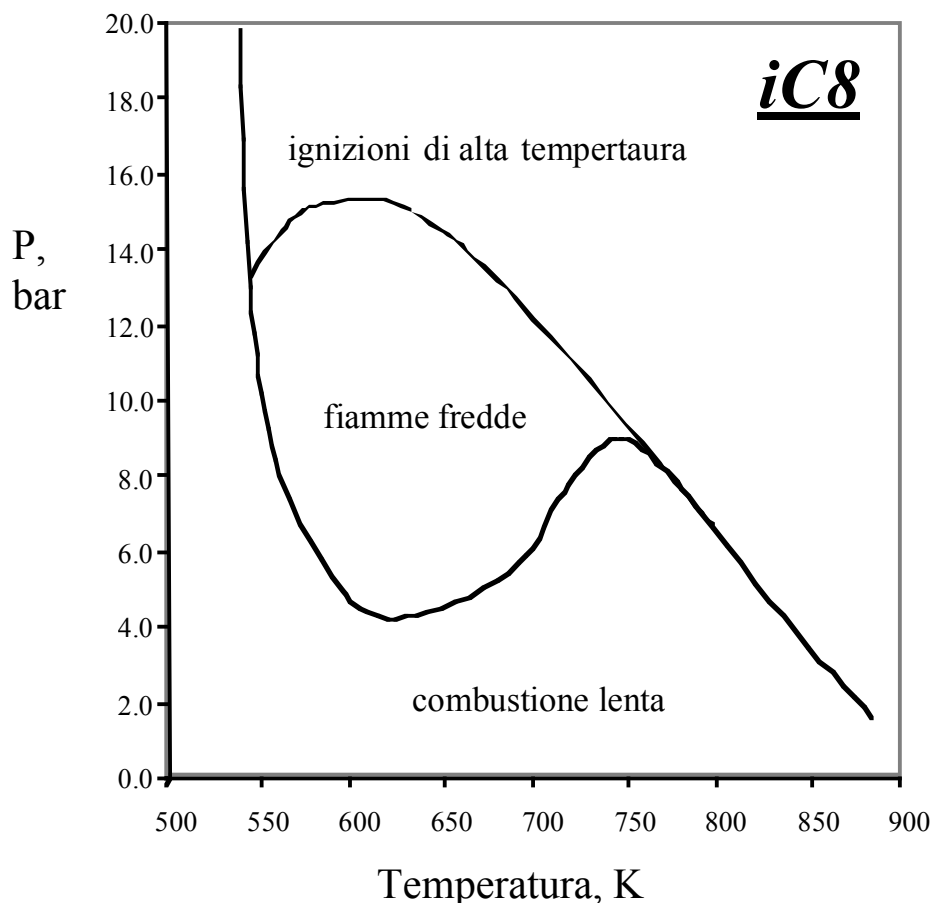


Figura 2.18 Diagramma di ignizione dell'*iC8* in un CSTR con tempo di residenza di 400ms

I diagrammi di ignizione per i due idrocarburi sono molto simili; entrambi mostrano la zona di fenomenologia di fiamme fredde, ma in differenti intervalli di pressione. Il *nC7* mostra la fenomenologia di fiamme fredde e il terzo limite di ignizione già a pressioni prossime a quella atmosferica in accordo con la sua alta tendenza all'autoignizione. Al contrario l'*iC8* ha una bassa tendenza all'autoignizione come dimostrato dalla necessità di raggiungere alte pressioni per trovare la regione di fiamme fredde e il terzo limite di ignizione.

Schema cinetico generale per sistema paraffina/aria

Analizziamo il meccanismo di ossidazione di un idrocarburo alifatico con particolare attenzione alla regione di bassa temperatura. L'obiettivo è quello di comprendere le

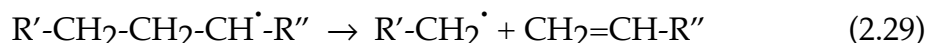
ragioni che portano alle diverse fenomenologie di autoignizione e di ignizione nonché la diversità di comportamento degli idrocarburi alifatici in funzione della loro struttura chimica.

La reazione di ossidazione di un idrocarburo R-H a bassa e alta temperatura è iniziata dall'estrazione di un atomo di idrogeno (H) dalla catena alifatica mediante una specie X:



La specie X è costituita da O₂ nelle primissime fasi del processo ed è rapidamente sostituita da OH, H, HO₂ appena questi radicali si sono formati mediante le altre reazioni che adesso esamineremo.

Il radicale alchilico R[·] così formato può seguire tre cammini di reazione in dipendenza della temperatura per una fissata pressione. Per temperature maggiori di circa 1000K e per qualsiasi pressione, il radicale alchilico può decomporsi in posizione β rispetto al sito radicalico formando un altro radicale alchilico più piccolo ed una olefina:



In quest'intervallo di temperatura il radicale alchilico è subito decomposto in specie radicaliche più piccole che successivamente reagiscono con grosso sviluppo di energia. Queste reazioni sono tipiche della regione di combustione ad alta temperatura al di sopra del terzo limite di esplosione.

Per temperature molto basse o nell'intorno della regione di fiamme fredde invece il radicale alchilico può reagire con l'ossigeno molecolare e attraverso una reazione di estrazione di H in posizione α rispetto al sito radicalico formare una olefina avente la stessa struttura dell'idrocarburo di partenza (olefina parente) e HO₂:



In queste condizioni l'ossidazione dell'idrocarburo è molto limitata così come è limitato lo sviluppo di calore. Queste reazioni sono tipiche del regime di combustione lenta.

Nel regime di temperatura intermedio, il radicale alchilico addiziona ossigeno molecolare formando radicali alchilperossidi (RO₂[·]) mediante una reazione di equilibrio che è spostata verso i reagenti all'aumentare della temperatura di reazione:



I radicali alchilperossidi possono estrarre un atomo di idrogeno da altre molecole di idrocarburi e formare radicali alchilici e alchilidroperossidi ROOH:



Questi ultimi sono strutture particolarmente instabili e si decompongono per effetto della temperatura per formare OH e RO \cdot :



Questa è una reazione di ramificazione di catena che porta all'ignizione della miscela. La reazione di estrazione di un atomo di H da una molecola di idrocarburo (estrazione esterna) è una reazione bimolecolare la cui velocità dipende fortemente dalla pressione del sistema e dalla concentrazione del combustibile oltre che dalla temperatura. L'estrazione esterna di un atomo di H è in competizione con la possibilità di estrarre, da parte di un radicale alchilperossido, un atomo di H all'interno della sua stessa molecola (estrazione interna):



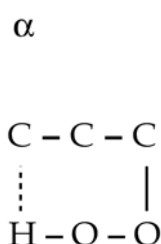
Questa reazione, detta di isomerizzazione interna, ha come prodotto la formazione di radicali alchilidroperossidi ed è tanto più veloce quanto più favoriti sono gli stadi intermedi coinvolti nella reazione di estrazione di H. Appare infatti evidente che per molecole abbastanza grosse, generalmente con più di 4 atomi di carbonio, lo stadio intermedio di trasposizione dell'atomo di H passa attraverso intermedi ciclici con basse tensioni interne.

Per esempio nel caso del nC₇, l'aggiunta di O₂ al radicale 2-eptile forma il radicale 2-eptilperossido che può estrarre un H in posizione β o γ rispetto al C su cui è legato l'O₂ formando intermedi ciclici a 6 e 7 atomi, rispettivamente:





Nel caso invece del propano, il radicale 2-propilperossido può estrarre H solo in posizione α formando una struttura ciclica a 5 atomi che ha grosse tensioni interne e quindi è meno favorita:



Per molecole con più di 4 atomi di carbonio, l'isomerizzazione interna prevale su quella esterna per cui i radicali alchilidroperossidi sono le specie più abbondanti nel regime di temperature intermedio.

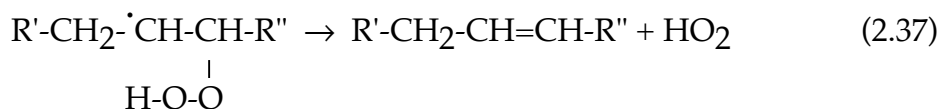
I radicali alchilidroperossidi possono reagire seguendo quattro strade di reazione. A bassa temperatura essi possono decomporsi a composti ciclici contenenti ossigeno (QO) e OH:



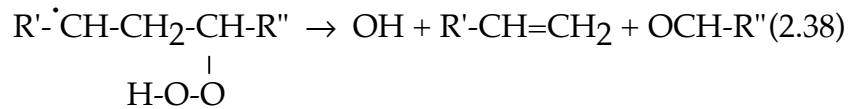
oppure a olefine parenti e HO_2 :



La formazione di olefine parenti è sfavorita rispetto a quella degli O-eterociclici in quanto l'olefina parente si forma solo se l'estrazione interna di H avviene in posizione α rispetto al carbonio legato ad O_2 :



A temperature più alte, i radicali alchilidroperossidi possono decomporsi in posizione β rispetto al sito radicalico formando OH, un'olefina e un'aldeide:



oppure aggiungere un'altra molecola di O_2 e formare radicali idroperossidialchilperossidi

$\cdot\text{OOQOOH}$:



attraverso una reazione di equilibrio che è spostata verso i reagenti alle più alte temperature.

I radicali idroperossidialchilperossidi possono isomerizzare internamente formando radicali alchildiidroperossidi $\text{HOO}\cdot\text{QOOH}$ la cui decomposizione porta alla formazione di due radicali OH, di un radicale di tipo aldeidico o chetonico $R''\text{C}\cdot\text{O}$ e un chetone o una aldeide. Quest'ultimo stadio è uno stadio di ramificazione di catena che porta all'innescio della reazione.

La presenza di due stadi di equilibrio di addizione di O_2 rende questa ramificazione degenerare e causa la manifestazione di fenomeni oscillatori come le fiamme fredde. Infatti l'aumento di temperatura legato all'avanzamento della reazione di ossidazione per effetto della ramificazione di catena sposta verso i reagenti le reazioni di addizione di O_2 . Di conseguenza la reazione di ossidazione è bloccata alla formazione di radicali alchilici ($R'\cdot$ prima addizione) e di radicali alchilidroperossidi ($\cdot\text{QOOH}$ seconda addizione) riducendo la formazione dell'agente di ramificazione di catena (radicale alchildiidroperossido) e quindi degenerando il processo di ramificazione di catena. La temperatura di reazione quindi diminuisce per effetto dello scambio di calore legato sia alla convezione che allo scambio di parete. Di conseguenza le due reazioni di equilibrio procedono di nuovo verso i prodotti e cioè verso la produzione dell'agente di ramificazione con conseguente aumento della temperatura. L'effetto della temperatura sui due equilibri provoca l'instaurarsi di meccanismo oscillatorio nella concentrazione dell'agente di ramificazione di catena e conseguentemente sul profilo della temperatura di reazione.

Il meccanismo cinetico illustrato è schematizzato in figura 2.19.

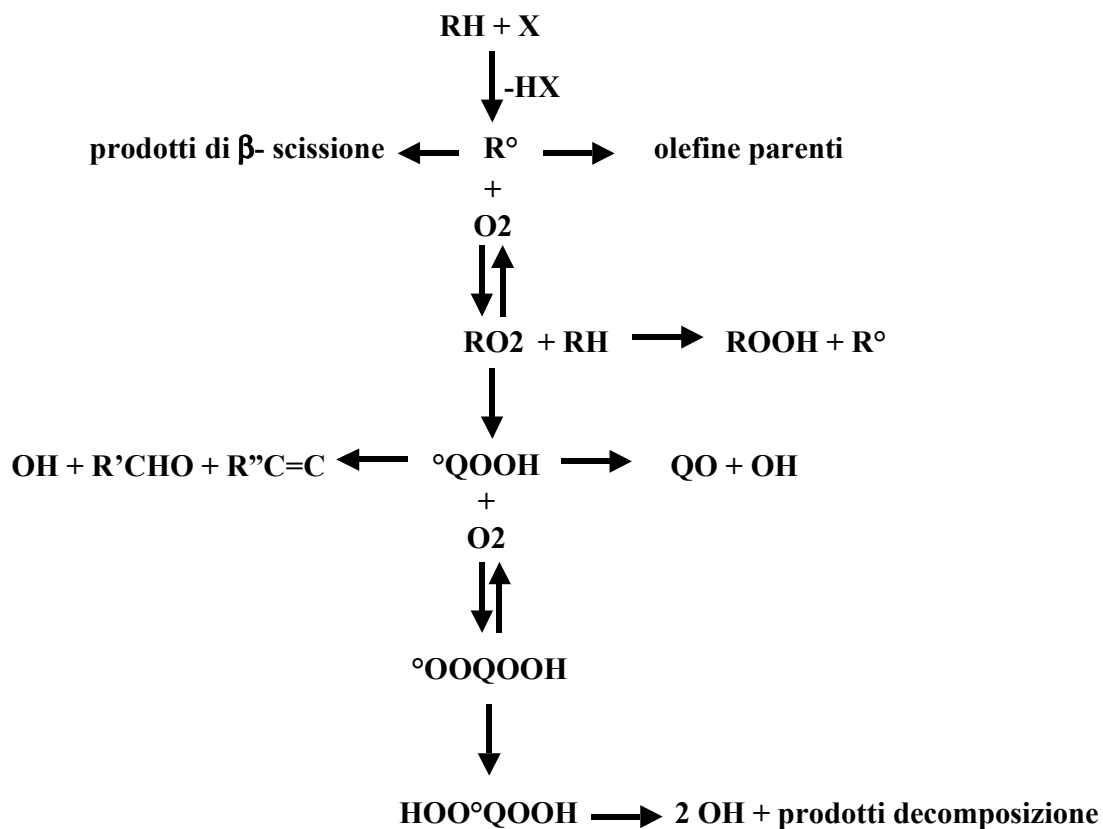


Figura 2.19 Meccanismo di ossidazione a bassa temperatura di paraffine