

SOMMARIO

LEZIONE 6. COMBUSTIONE OMOGENEA IN FLUSSO / REGIMI

STAZIONARI.....	72
<i>INTRODUZIONE</i>	<i>72</i>
<i>RESE ED ANALISI DEI SISTEMI STAZIONARI.....</i>	<i>72</i>
<i>EPTANO</i>	<i>75</i>
<i>ISO-OTTANO.....</i>	<i>76</i>
<i>ADDITIVI.....</i>	<i>78</i>

Autore: Andrea D'Anna

Lezione 6. Combustione omogenea in flusso / Regimi stazionari

Introduzione

In condizioni stazionarie e per valori della temperatura iniziale e della portata volumetrica maggiori e minori rispettivamente di quelli di estinzione il sistema presenta più soluzioni. Analizziamo il caso in cui la retta di scambio interseca quella di produzione del calore. Delle tre soluzioni quella a bassa e alta temperatura sono stabili in quanto per una variazione della temperatura intorno al punto di stato stazionario il sistema si riporta alla condizione di partenza. La condizione stazionaria a temperatura intermedia è instabile in quanto un aumento di temperatura porta il sistema nel punto di reattività di alta temperatura mentre una diminuzione porta il sistema alla condizione di stato stazionario a bassa temperatura.

In condizioni di stato stazionario, ponendo nulle le derivate temporali, è possibile correlare la frazione di massa con la temperatura di stato stazionario:

$$\rho' = -\rho V' (Y_A - Y_{A0}) \quad (2.40)$$

$$\rho'(-\Delta H) = -\rho V' C_p (T - T_o) + K_T S (T - T_o) \quad (2.41)$$

da cui si ottiene:

$$Y_A = Y_{A0} - \frac{(\rho V' C_p - K_T S)(T - T_o)}{\rho V'(-\Delta H)} \quad (2.42)$$

E nel caso di conversione completa ($Y_A = 0$)

$$T_f = T_o + \frac{\rho V'(-\Delta H) Y_{A0}}{(\rho V' C_p - K_T S)} \quad (2.43)$$

A questo punto dalle ultime due relazioni è possibile correlare la frazione di massa alla temperatura di stato stazionario:

$$\frac{Y_A - Y_{A0}}{Y_{A0}} = \frac{T - T_o}{T_f - T_o} \quad (2.44)$$

Rese ed analisi dei sistemi stazionari

Un sistema stazionario può essere facilmente analizzato anche dal punto di vista sperimentale. L'analisi del sistema in termini di grado di conversione dei reagenti e rese

nei prodotti di ossidazione al variare dei principali parametri di funzionamento quali il tempo di residenza, la pressione e la temperatura di alimentazione al reattore permettono di stabilire l'importanza dei differenti cammini di reazione nel meccanismo di ossidazione a bassa temperatura.

In particolare in questa lezione analizzeremo l'ossidazione a bassa temperatura del n-pentano (nC5) in aria in un CSRT a pressione atmosferica con tempo di residenza costante di 200ms e differenti temperature di alimentazione al reattore. L'intervallo di temperatura analizzato va da condizioni in cui il sistema mostra una fenomenologia di combustione lenta per passare attraverso una regione di temperature iniziali in cui la reattività del sistema diminuisce all'aumentare della temperatura (regione di NTC) fino alla condizione di ignizione di alta temperatura.

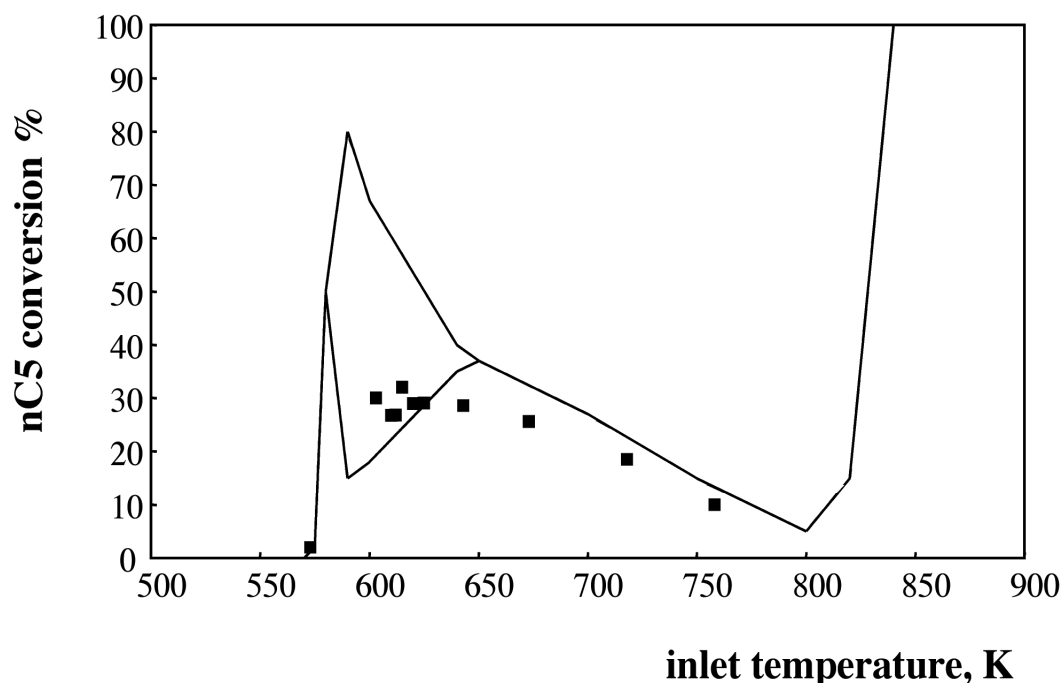


Figura 2.20 Andamento della conversione del nC5 in un CSTR

Il primo dato sperimentale ricavabile in condizioni di stato stazionario è il grado di conversione che è riportato in Fig. 2.20. E' interessante notare che la reattività del sistema salta da una condizione di reattività molto bassa a circa 570K (combustione lenta) ad una reattività apprezzabile a 600K (conversione del 30%). La reattività a 600K si manifesta con una serie di fiamme fredde periodiche fino a temperature iniziali di 650K dopodiché la fenomenologia del sistema è di fiamme fredde smorzate. La conversione del nC5 diminuisce nella regione di NTC e per temperature superiori a 760K il sistema si porta verso una conversione unitaria in un regime di ossidazione ad alta temperatura. Nella stessa figura è riportato il risultato di una simulazione effettuata utilizzando uno schema

cinetico messo a punto presso il Politecnico di Milano che è costituito da circa 3000 reazioni che coinvolgono 200 specie. Numericamente è possibile prevedere anche l'ampiezza delle fiamme fredde periodiche nell'intervallo 560-650K e riprodurre bene sia il grado di conversione e la regione di NTC che la transizione verso un meccanismo di alta temperatura.

Nelle figure da 2.21 a 24 sono invece riportate le selettività in carbonio delle specie misurate allo stato stazionario in funzione della temperatura iniziale (moli di carbonio di una specie/moli di carbonio totale reagito). E' evidente che alle basse temperature iniziali è favorita la formazione di prodotti parzialmente ossidati come aldeide, chetoni, CO e CO₂ (figg. 2.21 e 24) che derivano dalla decomposizione dell'agente di ramificazione di catena, il radicale idroperossi-pentil perossi, che si forma per addizione di due molecole di ossigeno sui radicali pentilici. Alle alte temperature sono invece favorite le specie olefiniche di bassa massa molecolare (fig. 2.23) e quelle che conservano la struttura del nC₅ (olefine parenti fig. 2.22) che derivano o dalla β-scissione dei radicali pentilici o dalla estrazione di un atomo di H da parte dell'ossigeno sul carbonio adiacente al sito radicalico del pentile.

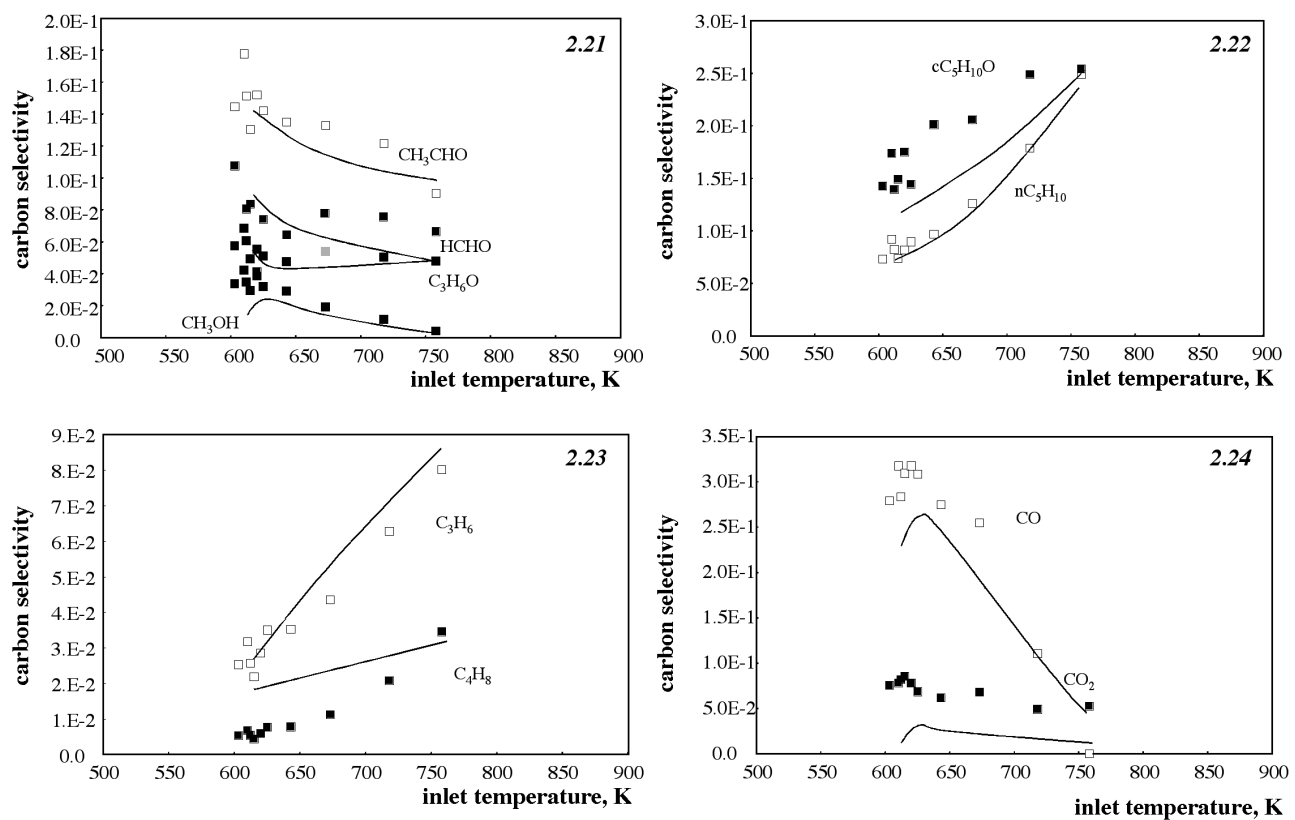


Figure 2.21-24 Selettività in carbonio delle specie misurate allo stato stazionario.

La diminuzione della selettività dei composti ossigenati e il contemporaneo aumento della selettività delle olefine è legato allo spostamento verso i reagenti dei due equilibri di addizione di ossigeno molecolare ai radicali pentilici e pentil-idroperossidi alle più alte temperature di alimentazione al reattore. In particolare lo spostamento verso i radicali pentil-idroperossidi dell'equilibrio della seconda addizione di ossigeno è anche responsabile della formazione di eteri ciclici. Infatti alle alte temperature i radicali pentil-idroperossidi non potendo addizionare ossigeno possono solo dare reazioni di ciclizzazione che portano agli eteri ciclici.

Eptano

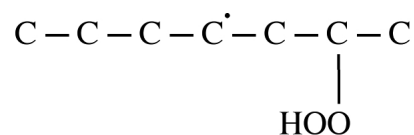
E' interessante ripercorrere lo schema cinetico generale dell'ossidazione a bassa temperatura di una paraffina anche nel caso specifico delle due paraffine, estremi del campo di definizione del numero di ottano delle benzine: n-eptano (nC7) e cioè di una paraffina che ha una alta tendenza all'ignizione con numero di ottano pari a 0 e iso-ottano (iC8) e cioè di un composto con bassa tendenza all'autoignizione e quindi con numero di ottano 100.

Il n-eptano è un idrocarburo lineare con 7 atomi di carbonio avente formula C_7H_{16} che può essere così schematizzata:

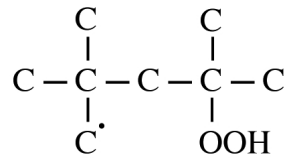


L'estrazione di un atomo di H per mezzo di una specie X può portare alla formazione di 6 radicali primari e 10 radicali secondari nel rapporto approssimativo 1:9 nell'intervallo di temperatura da 500 a 1000K. Di conseguenza l'evoluzione dei radicali eptilici secondari è sufficiente a descrivere l'ossidazione del nC7.

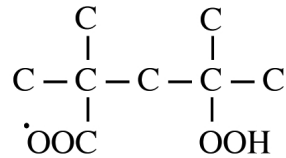
I radicali secondari, nel caso specifico il 2 eptil, possono addizionare O_2 formando radicali eptilperossidi $C_7H_{15}O_2^{\cdot}$ che per isomerizzazione interna formano, attraverso estrazione in posizione β , radicali eptilidroperossidi:



La seconda addizione di O_2 e l'ulteriore isomerizzazione interna portano alla formazione di radicali 2-eptil-2.4diidroperossidi:



Questi ultimi possono addizionare ulteriormente O₂ formando radicali perossiditert-isooctilidroperossidi:



Questi ultimi radicali non hanno la possibilità di estrarre l'H sul carbonio già legato all'O₂ così come è avvenuto per il nC₇ e quindi l'ossidazione di iC₈ a bassa temperatura è bloccata alla formazione di radicali perossiditert-isooctilidroperossidi. Questo si manifesta con una minore tendenza all'ignizione di iC₈ rispetto a nC₇ e ad uno spostamento della regione di fiamme fredde verso pressioni e temperature più elevate.

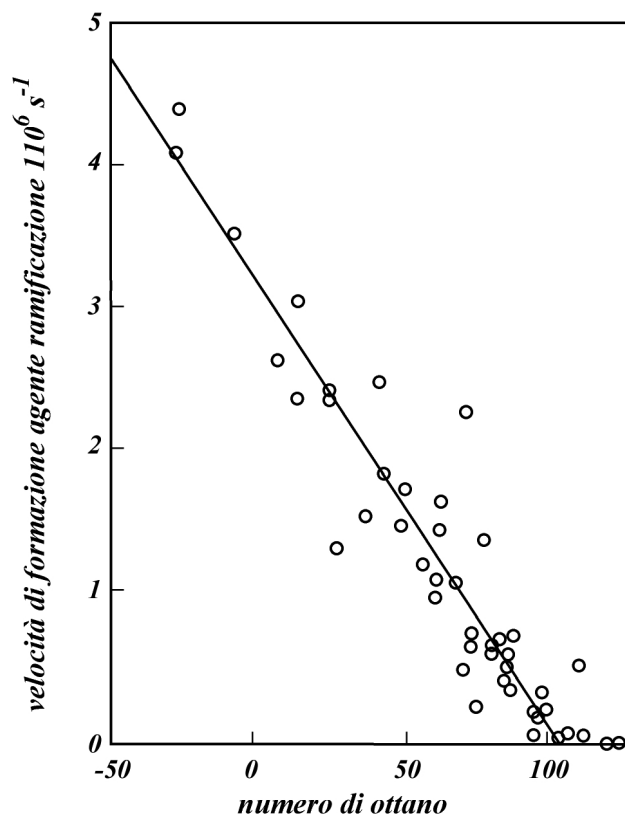


Figura 2.25 Andamento della velocità di formazione dell'agente di ramificazione al variare del numero di ottano dell'idrocarburo

Solo alle più alte temperature infatti, quando la frazione di radicali primari e secondari diventa significativa anche l'iC₈ è in grado di percorrere per intero il meccanismo di

ramificazione di catena degenerare e portare ad un significativo grado di ossidazione dell'iC8.

E' evidente dall'analisi dello schema cinetico di ossidazione a bassa temperatura di nC7 e iC8 che la velocità di isomerizzazione interna è lo stadio controllante la tendenza all'ignizione di un idrocarburo. Questo è mostrato in figura 10 dove è riportata la velocità di isomerizzazione interna in funzione del numero di ottano dell'idrocarburo. Le velocità misurate per i singoli idrocarburi sono linearmente correlate con il numero di ottano e quindi con la tendenza all'ignizione.

Additivi

Ci sono alcune sostanze che vengono usate quali antidetonanti nelle benzine commerciali. E' il caso dei composti aromatici e di quelli ossigenati. Analizziamo l'effetto di diverse concentrazioni di un composto ossigenato il metilertbutiletere (MTBE) sull'ossidazione del nC5.

La figura riporta il grado di conversione dell'nC5 puro e di miscele ottenute aggiungendo al nC5 il 10% e il 30% volumetrico di MTBE. E' evidente che l'aumento della concentrazione dell'MTBE riduce la reattività del nC5.

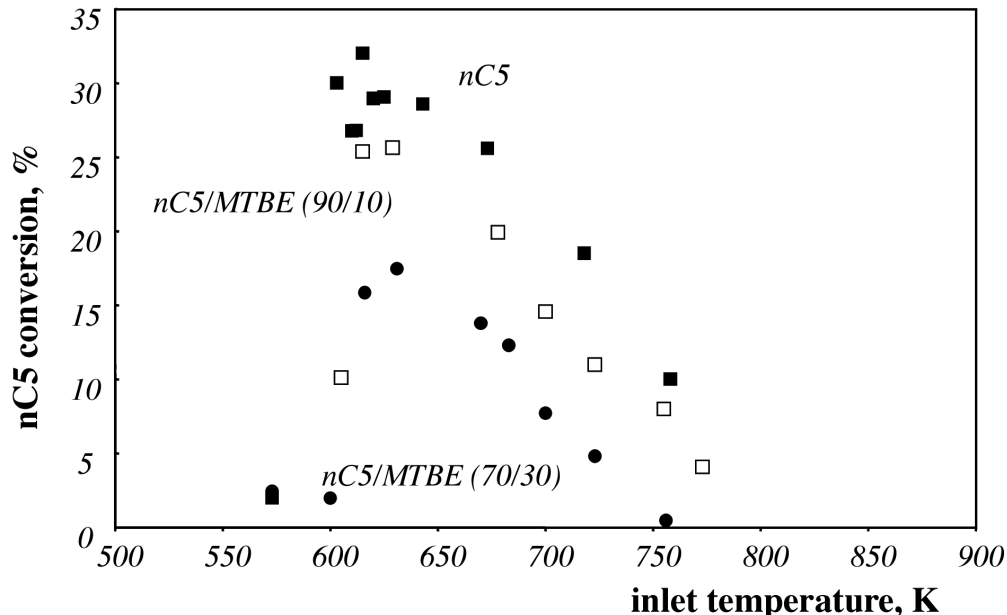
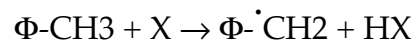


Figura 2.26 Conversione di miscele di nC5/MTBE

L'MTBE si decompone sia in condizioni ossidative che pirolitiche formando isobutene, formaldeide e metanolo. L'isobutene è un composto che rallenta l'ossidazione in quanto facilmente reagisce con atomi di H formando un radicale, il metilallenile, che è fortemente stabilizzato da strutture di risonanza.

Un effetto analogo è mostrato dal toluene che facilmente forma radicali benzilici per estrazione di un atomo di H sul gruppo metilico:



Il radicale benzilico $\Phi\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ è molto stabile in quanto può formare strutture di risonanza con gli elettroni dell'anello benzenico (Φ). Di conseguenza il toluene agisce da antidetonante sia formando radicali poco reattivi che riducono il grado di ossidazione del sistema, sia bloccando l'ossidazione di radicali molto reattivi cedendo H per la loro disattivazione.