

Aspetti cinetici della formazione degli inquinanti: Cinetica di formazione e distruzione degli Nox.

L'azoto è un elemento monovalente, bivalente, trivalente e pentavalente, caratterizzato da una grande capacità di accoppiamento. Questa proprietà gli consente di formare un numero elevato di strutture, inoltre, si ricombina molto facilmente in nuove strutture se quella a cui apparteneva viene scissa.

L'azoto molecolare è molto stabile, infatti ha un'energia di legame di 950 kJ/mol circa. In tabella si riportano altri tipi di legami con le rispettive energie:

| Legame | Energia di legame [kJ/mol] |
|--------------------------------|----------------------------|
| Carbonio- azoto (trivalente) | 770 |
| carbonio- azoto (bivalente) | 715 |
| carbonio – azoto (monovalente) | 270 |
| ossigeno – azoto | 470 |

Quindi è più difficile rompere una molecola N₂ piuttosto che un carbonio all'interno di una qualsiasi struttura organica. Si evince che la reazione di dissociazione di N₂ in 2N non avviene ma tale dissociazione è possibile solo quando N₂ incontra un radicale O secondo la reazione descritta in seguito dal meccanismo di Zel'dovic.

OSSIDI D'AZOTO, NO_x

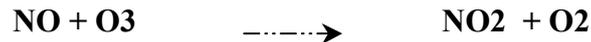
Tra i composti appartenenti a questa classe quelli maggiormente pericolosi sono:

- **NO (monossido d'azoto)** è incolore, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Risulta fatale un'esposizione ad una concentrazione compresa da 200 a 700 p.p.m.
- **NO₂ (diossido d'azoto)** è di colore giallastro-marroncino, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Non da luogo a morte immediata, ma bastano lunghi tempi di permanenza a basse concentrazioni di 100 p.p.m per determinare conseguenze letali.
- **N₂O (protossido d'azoto)** è incolore, ancora più pericolo dei precedenti, è un gas esilarante che porta alla pazzia seguita dalla morte.

Tale pericolosità è dovuta alle seguenti ragioni:

1. sono composti tossici, pericolosi per la salute umana (aspetto “Micro” del problema);
2. possono reagire nella troposfera formando acido nitrico, responsabile del problema delle piogge acide (discorso su scala locale - “Meso”) e formazione dei pan (policiclici azotati) che sono particolati formati a causa della presenza di azoto;
3. **NO₂** è un gas serra;
4. sono responsabile della distruzione dell'ozono nella stratosfera secondo la seguente cinetica (discorso su grande scala - “Macro”):





Nel bilancio globale (sommando le due reazioni) non sia ha né formazione né distruzione di NO e di **NO₂**, invece, si ha la formazione di una molecola di ossigeno a spesa di una di ozono. Per tale motivo la reazione è detta **reazione catalitica** per la distruzione di una molecola di ozono **O₃**.

Per tali ragioni, negli ultimi anni, si è posto l'accento sull'esigenza di contenimento degli **NO_x**. E' necessario studiare i diversi meccanismi di formazione degli **NO_x** per chiarire le condizioni di formazione.

Cinetica degli NO_x

Ci sono tre meccanismi di formazione e a seconda del meccanismo abbiamo tre classi di **NO_x**:

- **Termal NO_x**: che si formano in condizioni di alte temperature e in presenza di eccessi d'aria;
- **Fuel NO_x**: che si formano dall'azoto proveniente della struttura chimica del combustibile;
- **Prompt NO_x**: dipendono dalla stechiometria della reazione, sono così definiti perché hanno una cinetica di reazione molto veloce

MECCANISMI DI FORMAZIONE DEI THERMAL NO_x

Il problema è che in tutti i sistemi di combustione, sfruttando come comburente l'aria, vi è la presenza di azoto ed in alcuni combustibili, come il carbone, è presente nel combustibile stesso. La reazione che si può immaginare essere causa della formazione degli **NO_x** è :

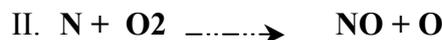


Ma gli atomi di azoto, come anticipato, sono caratterizzati da un'elevata energia di legame per cui la reazione non avviene. La dissociazione dell'azoto molecolare è possibile grazie alla presenza, nei sistemi di combustione, di meccanismi radicali come OH, HO₂.

Meccanismo di Zel'dovic



La reazione è caratterizzata da un'elevata energia d'attivazione $E = 70000 / 80000 \text{ kcal/molK}$, doppia di un'altra qualsiasi reazione di combustione, il che comportano che la reazione richiede alte temperature per attivarsi.



L'energia d'attivazione $E = 4000 \text{ kcal/molK}$.

Quindi queste sono reazioni che comportano la formazione di NO_x.

In seguito è stata introdotta una terza reazione :



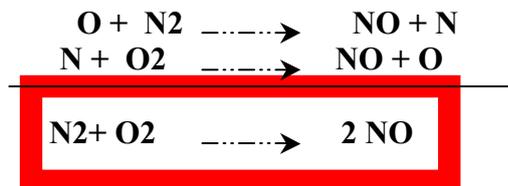
questo meccanismo globale è detto **meccanismo di Zel'dovic esteso**. Ci sarebbe tante altre reazioni di secondaria importanza presenti all'interno del meccanismo di formazione dell'ossido d'azoto

termici che non sono presi in considerazione in questa trattazione.

Dalla prima reazione, la formazione degli NO nel tempo:

$$d[\text{NO}]/dt = K_1 [\text{O}] [\text{N}_2]$$

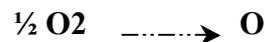
Essendo difficile considerare la concentrazione dell'ossigeno atomico, mentre, è più semplice considerare la concentrazione dell'ossigeno molecolare si fa riferimento alla seguente reazione:



$$d[\text{NO}]/dt = 2 K_1 [\text{O}_2] [\text{N}_2] = K_2 [\text{O}_2] [\text{N}_2]$$

n.b. Si è scelto $2 K_1$ poiché lo stato limitante è la prima reazione, avvenuta la quale le altre avvengono tranquillamente in quanto la loro energia d'attivazione è minore.

Questa reazione è importante poiché nota la concentrazione di ossigeno molecolare all'interno di un reattore possiamo conoscere la velocità di formazione di NO. Infatti ci consente di superare il problema di conoscere la concentrazione di ossigeno atomico ipotizzando che esso è in equilibrio con quello molecolare:



$$d[\text{O}] = K_t [\text{O}_2]^{1/2}$$

dove:

$K_t = \exp(\dots)$ (vedi nota fine appunti)

Fattori che influenzano la formazione degli NO_x termici:

1. Temperatura massima del sistema, necessaria per attivare la prima reazione
2. Eccesso d'aria dove si trova la massima temperatura

Infatti la temperatura entra in gioco non solo relativamente solo alla prima reazione, ma da essa dipende anche la presenza di radicali infatti ad alta temperatura di ha il "brANDY" radicalico con la formazione di molti radicali O.

Diagramma: *Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare della temperatura*

Raggiunta 1600°C si ha una crescita esponenziale della temperatura

Diagramma: *Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare dell'eccesso d'aria*

All'aumentare dell'ossigeno, aumenta quella dell'azoto, poiché di fatti sto aumentando il comburente (aria) presente nel sistema. Il diagramma presenta un massimo in presenza delle condizioni stechiometriche, in cui tutto l'ossigeno va ad ossidare il combustibile e quindi sia il massimo rilascio di calore con il raggiungimento della massima temperatura adiabatica di fiamma. Infine,

aumentando l'aria aumenta la capacità termica del sistema, contenendo così la temperatura.

Tecniche per diminuire la formazione degli NO_x :

- **Stream** : consiste nell'iniettare all'interno della camera di combustione uno spray e in particolare proprio nella zona dove sta avvenendo la reazione, in maniera tale che parte del calore sprigionato dalla reazione di combustione venga utilizzata per vaporizzare le particelle d'acqua (calore latente di evaporazione) e che la restante parte di calore venga ad essere distribuita su di una massa maggiore comportando un abbassamento della temperatura adiabatica di fiamma;
- **Ricircolo dei gas di scarico(Exhaust Gas Recirculation-EGR)** = dove tale metodologia permette un ricircolo dei gas esausti, dove per esausti si intende tutti i gas a valle di qualsiasi scambiatore di calore e di turbina. Andando a ricircolare avremo un abbassamento della temperatura adiabatica di fiamma in quanto il calore sprigionato dovrà essere distribuito su di una massa maggiore;
- **Stratificazione della carica**= è un processo che di solito non è realizzato solo per abbassare gli ossidi di azoto, molto spesso si realizza per abbassare gli scambi termici con le pareti, per aumentare l'efficienza, etc.;
- **Diluizione con aria**= è una metodologia che prevede la realizzazione di una combustione molto lean (aumenta la concentrazione di ossigeno) , con eccessi d'aria che arrivano addirittura a valori di 30÷50%. Con tali valori così alti dell'eccesso d'aria le temperature si abbassano drasticamente, comportando un abbattimento degli NO_x prodotti (tecnica adottata sia nei motori a benzina super lean che nelle turbine a gas). Oltre i valori indicati sull'eccesso di aria di solito non si va per una questione sul limite di infiammabilità della fiamma, dove, come si ricorda certamente dal corso di combustione, la propagazione della fiamma è funzione di un ΔT :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

Dove T_f è la temperatura adiabatica di fiamma (intorno 2300K) e T_i quella di ignizione (intorno ai 600÷700K), per cui al di sopra di certi valori di eccesso di aria non possiamo andare in quanto finirei con l'abbassare troppo la $T_{ad,f}$ diminuendo il ΔT e rischiando una non propagazione della fiamma stessa;

- **Combustione a stadi** = per la quale ci possono essere delle condizioni per le quali realizzando una combustione ricca (la cui temperatura risulti essere più bassa della $T_{ad,f}$), all'interno della camera di combustione faccio passare dei tubi generatori di vapore che sottraggono calore alla reazione (fase di estrazione del calore) abbassando la temperatura (intorno ai 1300 K). Dopo tale fase si realizza, di solito, una post-combustione nella quale aggiungendo la restante parte del combustibile, si lascia avvenire un'altra combustione, con la quale la temperatura si riporta a valori di circa 1700K (ben lontani dai valori di 2300K della $T_{ad,f}$). Questa combustione a stadi può essere realizzata anche quando la combustione è povera (con temperatura massima sempre intorno ai 1800K), facendo il discorso analogo, cioè togliendo un po' di calore e buttandoci un po' di combustibile per raggiungere nuovamente le condizioni stechiometriche;

Esistono poi altre metodologie di approccio al problema che però trovano difficoltà nella loro applicazione impiantistica:

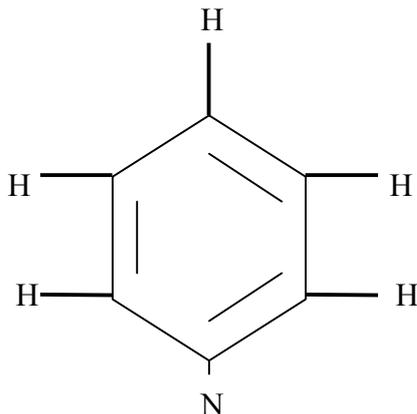
- **Scambio raditivo**= Cercare di fare in modo che la fiamma irradi quanto più possibile in maniera da abbassare la $T_{ad,f}$, questo lo si può realizzare inserendo ad esempio delle particelle solide di materiale non riflettente sulle pareti e molto assorbenti che aumentano l'irraggiamento della fiamma stessa (si incrementa lo scambio raditivo);
- Nella TG siamo limitati dalla temperatura massima che si realizzano sulle palette (problema dell'hot spot, pacchetto diaria calda, che passando sulla palette la distrugge), quanto più il processo è turbolento e si verificano oscillazioni sia in termini di velocità che di temperatura, tanto più bisognerà tenere bassa la temperatura media. Dal punto di vista della produzione degli NOx termici a parità di temperatura media, quanto più alta è l'oscillazione tanto maggiore sarà la temperatura massima raggiunta, e siccome la produzione degli ossidi di azoto va con l'esponenziale della temperatura, anche se per poco tempo, quel picco di temperatura fa molti più danni di una temperatura mediamente più alta.

I Fuel Nox

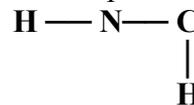
I fuel Nox sono gli ossidi di azoto presenti nel combustibile. L'azoto all'interno di un materiale organico, generalmente si presenta così:



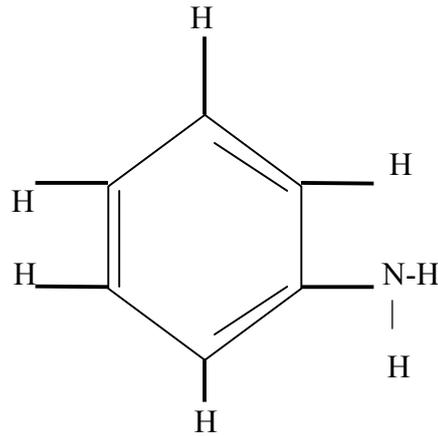
è trivalente, e in questa configurazione lo si ritrova spesso negli aromatici, infatti sono comuni le seguenti strutture:



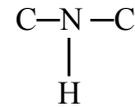
al posto di un carbonio nell'anello benzenico, ritroviamo l'azoto, che forma, da un lato un doppio legame e dall'altro un singolo legame con il carbonio; questo legame trivalente dell'azoto viene detto piridilico. Esiste poi, il legame amminico in cui l'azoto è sempre trivalente, ma è legato da un lato al carbonio e dall'altro a due atomi di idrogeno:



Anche questo tipo di configurazione la si ritrova in molte strutture aromatiche come la seguente:

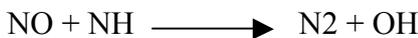


Oltre al legame amminico e a quello piridilico ci sono altri tipi di legame che caratterizzano l'azoto ma che sono secondari rispetto a questi due, un esempio è il



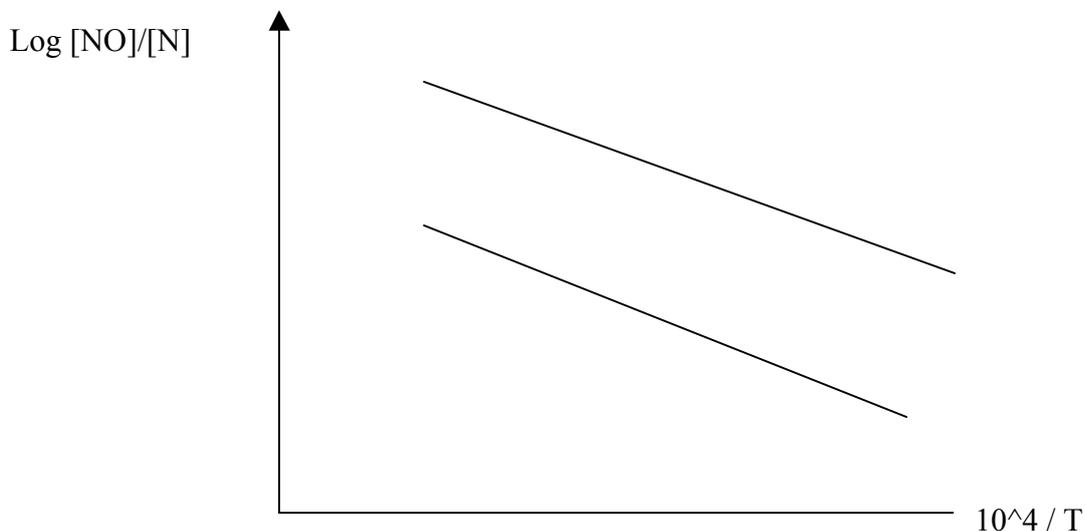
dove il primo carbonio fa parte dell'anello benzenico, poi c'è l'azoto, che da un lato è legato a un altro carbonio e dall'altro a un idrogeno. Questi sono i modi più comuni in cui si ritrova l'azoto sia nei liquidi che nei carboni.

Tutto questo azoto, man mano che il processo di combustione avanza e il carbonio si riduce, si presenta sottoforma di azoto atomico, e quindi, facilmente potrebbe dare luogo all' NO₂, però, grazie a delle reazioni di riduzione come :



si riesce ad ottenere una minore conversione dell'azoto in NO. In definitiva si può dire che in condizioni ricche quanto maggiore è la concentrazione dell'azoto nel combustibile tanto minore sarà la sua conversione in NO.

Inoltre, sperimentalmente, si dimostra che i fuel NO_x, sono invarianti con la temperatura di combustione in un campo che varia tra i 1500 e i 2500 gradi, infatti, se riportiamo l'efficienza di conversione η , definita come il rapporto tra la concentrazione di ossido di azoto allo scarico [NO], e la concentrazione di azoto nel combustibile [N], in funzione di $1/T$ si ha il seguente andamento:



Sempre sperimentalmente si sa che in vari sistemi di combustione, premiscelati e a diffusione, quanto maggiore è la ricchezza di combustibile durante il processo ovvero quanto più siamo in condizioni di difetto d'aria tanto minore è la conversione di N in NO e questo fatto vale sia se al combustibile aggiungo l'azoto come ammina, sia (cosa clamorosa) quando aggiungo l'azoto al combustibile come NO. In condizioni ricche la formazione di NO precipita. Questo è il motivo per il quale nelle fiamme a diffusione ci sono meno NOx rispetto alle fiamme premiscelate, infatti, anche se la temperatura adiabatica di fiamma è più alta, nella fiamme a diffusione si formano delle zone ricche in corrispondenza delle quali gli NOx precipitano. Nella zona stratificata della fiamma l'effetto della riduzione degli NOx è predominante rispetto all'effetto della temperatura che anche se alta, non influenza la formazione di NOx come osservato nel diagramma precedente. Per abbattimento degli NOx si intende la loro riduzione a N₂.

I metodi di riduzione dei fuel NOx sono:

1) Post combustione

Immetto un po' di combustibile in quella zona della camera di combustione che si trova subito dopo la zona in cui è avvenuta l'ossidazione. Avrò di nuovo una zona molto ricca e tutti gli NOx che si sono formati vengono ridotti, inoltre, siccome ho immesso del combustibile in più, avrò sicuramente degli ossidi di carbonio, perciò immetto dell'altro ossigeno e completo la combustione riducendo la formazione di questi ultimi.

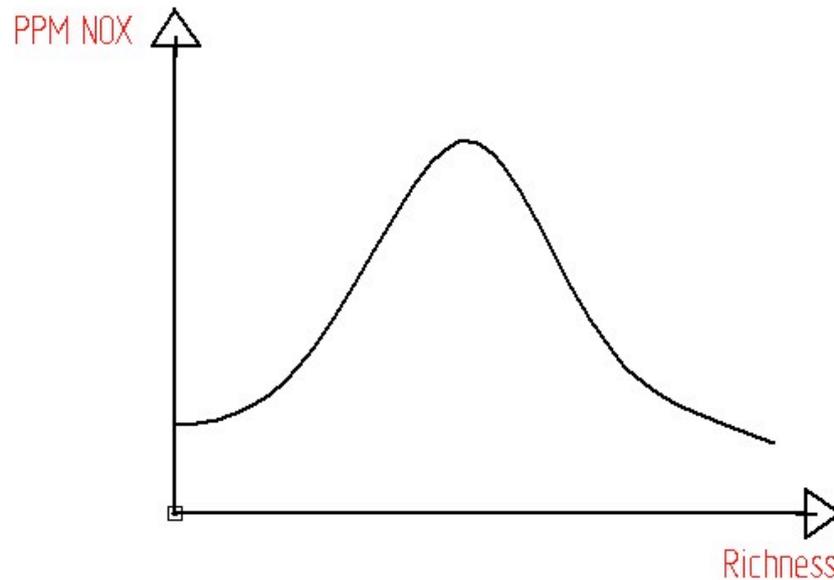
2) Immissione di ammoniaca (selectiv non catalitic reaction)

Durante il processo di combustione viene immessa ammoniaca all'interno della camera, la quale, in determinati campi di temperatura da origine a reazioni di riduzione che rompono i legami sia del carbonio che dell'NO e provocano la riduzione degli NOx. Si è scoperto, che, questo effetto viene esaltato se l'ammoniaca viene iniettata alla temperatura di 1000-1200 gradi centigradi.

Queste due tecniche sono tecniche di abbattimento dei fuel NOx all'interno del sistema di combustione, non sono tecniche di non formazione.

I Prompt NOx

I tempi di formazione degli NOx sono molto brevi, si tratta di un meccanismo veloce di formazione degli NOx (prompt = veloce). In questo caso, l'N₂ viene attaccato da radicali di natura organica come il CH, il CH₂, il CH₃ e si ha la formazione di HCN (acido cianidrico). La formazione di NOx è veloce ma i livelli di conversione in NO sono bassi, sia perché i radicali sono bassi sia perché non si accoppiano bene a livello chimico con l'N₂. Anche se rappresentano una piccolissima parte degli NOx che si formano, sono di difficile abbattimento. Il problema dei prompt NOx è proprio il fatto che sono di difficile abbattimento. La formazione di prompt NOx è maggiore in condizioni ricche.

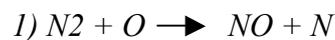


Questi diagrammi valgono per una certa temperatura di combustione; le ppm variano tra 10 e 40, la richness tra 0,9 e 1,6. Il massimo, corrispondente a 20ppm per una t di 2000K lo si ha per una richness di 1,3.

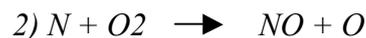
NOTA

Meccanismo di Zeldovitch

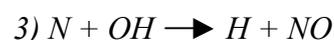
Quando N_2 incontra l'ossigeno atomico accade che :



Che rappresenta la vera reazione che avviene all'interno di un processo di combustione, dove, infatti, l'ossigeno si presenta in forma atomica. Da questa reazione poi ne consegue un'altra :



A queste due reazioni che rappresentano il meccanismo di **Zeldovitch** semplice se ne aggiunge una terza che rappresenta la formulazione del meccanismo di **Zeldovitch** esteso:



Dove questa ultima reazione ha una influenza molto minore delle altre due nel meccanismo di formazione termica, perciò diremo in generale che oltre alle reazioni 1) e 2) ce ne sono molte altre la cui rilevanza è così piccola da renderle trascurabile rispetto a queste reazioni principali.

La prima reazione ha una energia di attivazione paurosa del tipo che

$$E/R = 38370 \text{ [k]}$$

Cioè questa reazione ha una energia di attivazione intorno alle 70000÷80000 kcal mol/ K, valore davvero molto elevato visto che le reazioni di combustione di solito hanno energie di attivazione dell'ordine dei 40000 kcal mol/ K, cioè la reazione 1) ha una energia di attivazione doppia rispetto ad una qualsiasi reazione di combustione.

La 2) reazione invece ha una energia di attivazione che è praticamente trascurabile rispetto alla 1), intorno alle 4000 kcal mol/ K, cioè 20 volte più bassa della reazione 1).

Ciò comporta che ogni volta che compare un N questo si tramuta magicamente in NO seguendo la reazione 2) è facile capire, quindi, che la reazione di formazione dell' NO è regolata dalla formula :

$$\frac{d \text{CNO}}{dt} = k_1 * \text{CN}_2 * \text{Co}$$

dove CN₂ è la concentrazione di ossigeno atomico, CN₂ è la concentrazione di azoto molecolare e dove k₁ la costante di velocità di reazione. Visto che però per ogni reazione 1) si realizza una reazione 2) gratis in termini di energia di attivazione avremo che la reazione che regola tutto il processo di formazione segue la relazione:

$$\frac{d \text{CNC}}{dt} = 2k_1 * \text{CN}_2 * \text{Co}$$

Questa relazione è molto importante, se ad esempio consideriamo mediante un programma di calcolo la distribuzione della concentrazione di ossigeno all'interno di un reattore, nota la concentrazione di ossigeno siamo in grado di conoscere qual è la velocità di formazione dell' NO. Ciò che si può dire è che la CN₂ assume sempre lo stesso valore (frazione molare dell'azoto è circa 0,8), mentre non conosciamo la concentrazione dell'ossigeno atomico però se conosciamo la concentrazione di ossigeno molecolare possiamo fare l'approssimazione che l'ossigeno atomico sta in equilibrio con l'ossigeno molecolare:



Allora si può scrivere che la concentrazione dell'ossigeno atomico è uguale alla concentrazione dell'ossigeno atomico elevato al quadrato per una costante di equilibrio K_p:

$$\text{CO} = K_p * (\text{CO}_2)^{(1/2)}$$

Dove K_p è pari a :

$$K_p = 3.97 * 10^5 * T^{(-0,5)} * \exp(-31090/T)$$

Per cui nota la concentrazione dell'ossigeno molecolare e nota la distribuzione di temperatura in ogni punto ho un'equazione che mi permette di conoscere la velocità di formazione dell'N₂.

Così facendo tale metodologia ci permette di conoscere anche i valori che stanno allo scarico di un processo di combustione, la cui composizione è molto sensibile alla temperatura massima presente nel sistema e all'eccesso d'aria dove sta la temperatura massima. Per cui nella fiamma premiscelata, dove l'ossigeno è sempre lo stesso, si sa che l'eccesso d'aria è uguale ovunque. In

una fiamma premiscelata si può fare l'ipotesi di avere la temperatura massima pari alla temperatura adiabatica di fiamma, lì dove si realizza la massima temperatura tutto l'ossigeno si sarà convertito in anidride carbonica e acqua, di ossigeno rimarrà quell'1%÷3% funzione dell'eccesso d'aria considerato