

RELAZIONE SCIENTIFICA FINALE

Progetto Short Term Mobility

L'attività di ricerca è stata svolta presso il dipartimento Chemical Sciences Division (CSD) del Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) (CA), nel gruppo di ricerca diretto dal prof. William J. Pitz, sotto la supervisione dell'ing. Marco Mehl.

Il progetto ha previsto la messa a punto e la validazione sperimentale di cinetiche di reazione dettagliate per processi di combustione MILD/FLAMELESS in presenza di ingenti quantità di CO_2 e H_2O . La motivazione di tale lavoro risiede nella necessità di sviluppare strumenti numerici affidabili per la predizione delle caratteristiche dei processi di ossidazione in discussione. Difatti il processo di combustione MILD/FLAMELESS prevede l'uso di miscele combustibile/comburente altamente diluite e preriscaldate. Queste condizioni di lavoro determinano cinetiche di ossidazione sensibilmente diverse rispetto a quelle delle fiamme tradizionali. I modelli cinetici dettagliati, validati su dati sperimentali di fiamme convenzionali, non risultano adatti per la predizione delle caratteristiche principali dei processi MILD/ FLAMELESS. In aggiunta i gas riciclati, per il raggiungimento delle condizioni di lavoro MILD/FLAMELESS, presentano una elevata quantità di CO_2 ed H_2O , che alterano l'evoluzione del processo ossidativo. Il progetto ha dunque previsto il miglioramento dell'affidabilità e della robustezza di modelli cinetici a condizioni MILD sulla base di una intensiva collaborazione tra IRC e LLNL, unendo l'esperienza dell'IRC nell'ambito dello studio dei processi MILD/FLAMELESS con la rinomata esperienza del LLNL nella generazione ed ottimizzazione di meccanismi cinetici dettagliati.

L'attività di ricerca si è svolta secondo i seguenti punti:

- 1) Comparazione di risultati numerici e sperimentali. Verifica delle discrepanze e individuazione degli intervalli dei valori sperimentali nei quali approfondire l'indagine comparativa.
- 2) Mediante codici di calcolo (a disposizione e/o sviluppati dal LLNL) ed analisi numeriche (sensibilità, velocità di reazione delle specie chiave e diagrammi di flusso) si cercherà di individuare i percorsi cinetici critici per l'ottimizzazione del modello cinetico.

Il punto 1) ha dunque previsto una accurata valutazione di meccanismi cinetici dettagliati disponibili in letteratura per la predizione delle caratteristiche principali (conversione, produzione di inquinanti, tempi caratteristici di ignizione ed ossidazione) del processo di ossidazione MILD/FLAMELESS. Le analisi sono state realizzate mediante l'uso di codici di calcolo commerciali a disposizione del LLNL-CSD. In particolare è stato utilizzato il software ChemKin-PRO, sviluppato dal SANDIA National Laboratories. CHEMKIN è un programma sviluppato per la modellazione e la simulazione in fase gas e di superficie di cinetiche complesse per lo sviluppo concettuale dei sistemi di combustione.

Al fine di conseguire gli obiettivi preposti sono stati testati diversi meccanismi cinetici disponibili nella letteratura scientifica. E' stata valutata l'affidabilità di tali meccanismi comparando i risultati numerici con i dati sperimentali a disposizione del IRC-CNR. In particolare sono stati scelti due meccanismi cinetici disponibili in letteratura. Il primo schema cinetico dettagliato è il meccanismo dell'università di Milano "C1C3" [1], il secondo è quello sviluppato dal LLNL-CSD [2], in seguito identificato con il nome "GUI". Questi meccanismi cinetici sono strumenti di riferimento per la modellazione numerica di processi di combustione in ambito scientifico. Essi sono stati validati sulla base di risultati sperimentali ottenuti in reattori modello in ampi campi di condizioni di lavoro (temperatura, pressione, composizione della miscela).

Le analisi preliminari hanno messo in luce delle criticità riguardanti l'affidabilità e la robustezza dei meccanismi cinetici nel riprodurre i dati sperimentali ottenuti in condizioni di lavoro non convenzionali, ovvero in questo caso in condizioni MILD/FLAMELESS. La situazione diventa ancora più critica qualora si considerino sistemi di ossidazione eserciti in condizioni di alta diluizione in vapor d'acqua e CO₂. Tale aspetto è spiegabile sulla base della considerazione che gli schemi cinetici sono comunemente validati in condizioni di combustione in aria.

Al fine di comprendere le cinetiche di ossidazione di miscele altamente diluite e preriscaldate sono state effettuate analisi di sensitività, velocità di reazione delle specie chiave e diagrammi di flusso delle reazioni elementari.

In prima istanza si sono considerate miscele di propano ed ossigeno altamente diluite in azoto al fine di valutare l'effetto dell'elevata diluizione e delle temperature di preriscaldamento in una specie inerte sulle cinetiche di ossidazione.

I risultati sperimentali hanno messo in luce che le cinetiche di estrazione del radicale H sul propano sono molto sensibili al parametro temperatura. Nel caso del meccanismo C1C3 le velocità delle reazioni di beta-estrazione espresse secondo la legge di Arrhenius

modificata non risultavano propriamente descritte. Di conseguenza le costanti cinetiche sono state rivisitate sulla base di una attenta valutazione delle cinetiche proposte in letteratura da studi recenti e consultando il database del NIST (National Institute of Standards and Technology).

Sono state dunque effettuate nuove simulazioni aggiornando le costanti cinetiche delle reazioni in discussione. I risultati numerici hanno dato risultati soddisfacenti in quanto il meccanismo cinetico aggiornato è riuscito a predire correttamente i tempi di auto-ignizione al variare della temperatura per miscele stechiometriche, ricche e povere di combustibile.

Le figure 1, 2 e 3 riportano i tempi di auto-ignizione sperimentali e i risultati numerici ottenuti con il meccanismo GUI, C1C3 originale e C1C3 modificato. I tempi di auto-ignizione sono riportati nel tipico diagramma di Arrhenius per miscele di propano e ossigeno diluite in N₂ fino al 90% per diversi rapporti combustibile/comburente.

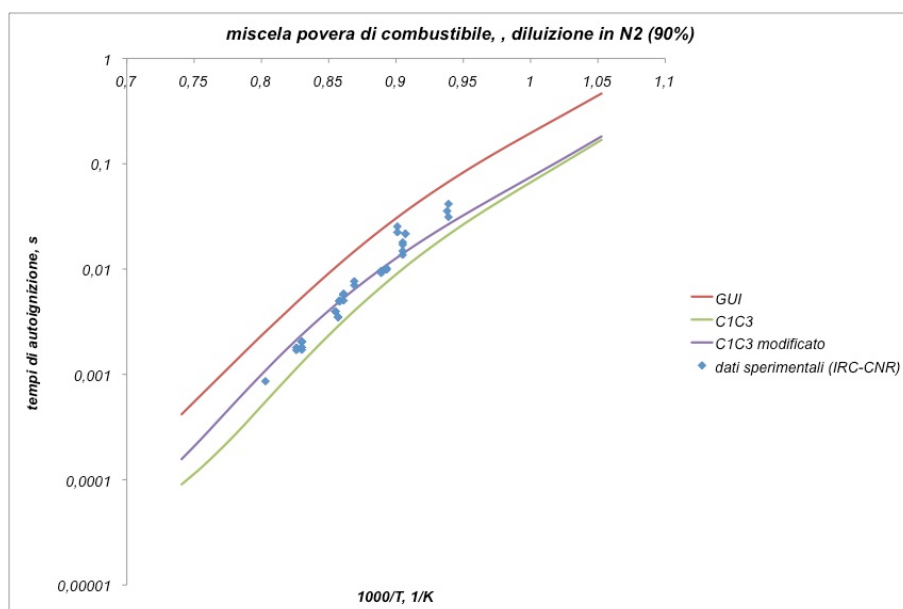


Fig.1 Confronto tra tempi di auto-ignizione sperimentali e simulazioni numeriche, miscela povera in combustibile.

La figura 1 è relativa a miscele povere di combustibile. E' possibile notare che i meccanismi cinetici originali per le stesse condizioni di lavoro predicono tempi di auto-ignizioni diversi di un ordine di grandezza e che il meccanismo C1C3 predice con migliore approssimazione i dati sperimentali.

I risultati ottenuti mediante lo schema cinetico modificato, intervenendo sulle reazioni di beta estrazione dell'idrogeno radicalico sul propano, mostrano un netto miglioramento della performance del meccanismo nella predizione dei risultati sperimentali.

Le stesse considerazioni si possono applicare alle figure 2 e 3. In tali casi, sono state

analizzate miscele stechiometriche e ricche in combustibile.

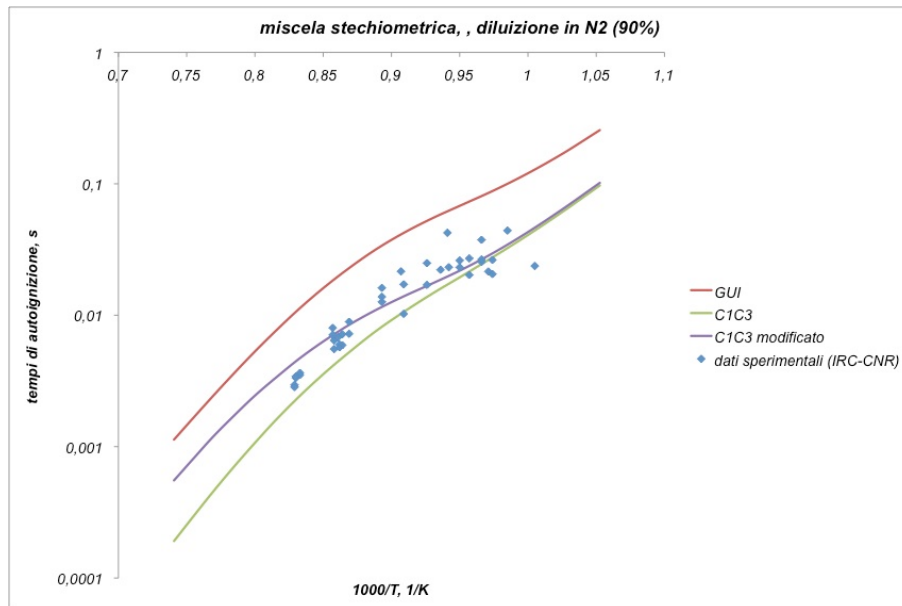


Fig.2 Confronto tra tempi di auto-ignizione sperimentali e simulazioni numeriche, miscela stechiometrica.

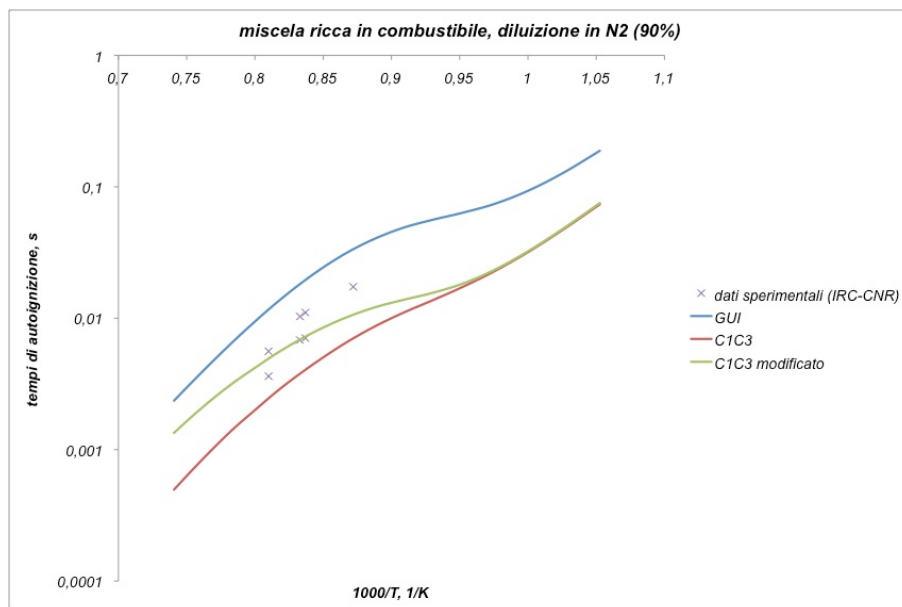


Fig.3 Confronto tra tempi di auto-ignizione sperimentali e simulazioni numeriche, miscela ricca in combustibile.

Successivamente l'attenzione è stata rivolta agli effetti che specie non inerti come H₂O e CO₂ hanno sulle cinetiche di ossidazione del propano.

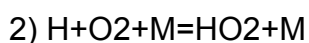
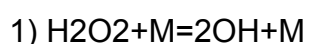
In quest'ambito è importante sottolineare come i meccanismi cinetici utilizzati non siano in

gradi di riprodurre i dati sperimentali proposti dal IRC-CNR.

Di conseguenza sono state realizzate analisi numeriche dettagliate utilizzando strumenti quali analisi di velocità delle reazioni e di sensitività, assieme a diagrammi di flusso delle reazioni al variare della composizione della miscela e delle temperature iniziali, al fine di comprendere le cinetiche di ossidazione promosse dalle specie diluenti in discussione.

Le analisi hanno messo in luce che l'entità dell'effetto di CO₂ e di H₂O dipende dalla temperatura di lavoro e dal rapporto di alimentazione combustibile/comburente.

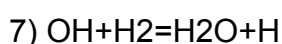
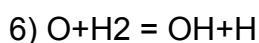
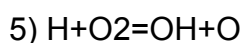
In particolare, analizzando i risultati ottenuti per miscele stechiometriche di propano e ossigeno al variare della temperatura per $T < 950\text{K}$, tali specie interagiscono principalmente sulle reazioni



in qualità di specie di terzo corpo con efficienze molto elevate rispetto all'azoto. In particolare l'efficienza di terzo corpo dell'acqua e della CO₂ nella reazione 2) risultano essere rispettivamente 18 e 2 volte più grande di quella dell'azoto.

Per $T > 1050\text{K}$, esse interagiscono nuovamente come specie di terzo corpo nella reazione termolecolare 3) $2\text{CH}_3 + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$ modificando la competizione tra le reazioni di ossidazione e ricombinazione del radicale CH₃.

Per temperature $T > 1200\text{K}$, la CO₂ si decompone mediante la reazione 4) $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$, interferendo con le reazioni di ramificazione radicalica a catena di alta temperatura. Infatti tali reazioni evolvono secondo il seguente schema:



La specie CO₂ quindi sottrae radicali H alla reazione 5) rallentando la reattività del sistema.

La specie H₂O inibisce il canale di ramificazione radicalica a catena promuovendo la reazione $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ a discapito della reazione 5). Essa dunque favorisce la formazione dei radicali HO₂ meno reattivi dei radicali OH riducendo drasticamente la reattività del sistema. Inoltre essa altera sensibilmente l'equilibrio della reazione 7) consumando nuovamente radicali H e producendo idrogeno e radicali OH.

La presenza di ingenti quantità di H₂O comporta una riconversione del radicale metilico a metano, secondo la reazione $\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{OH}$. Questa reazione interagisce con le cinetiche di ossidazione/ricombinazione del radicale CH₃.

A valle dello studio effettuato, sono state dunque identificate le reazioni chiave che risentono della presenza delle specie CO_2 e H_2O .

In definitiva i risultati suggeriscono che le efficienze di terzo corpo delle specie CO_2 ed H_2O sono da rivisitare nelle reazioni identificate.

Si è dunque effettuato uno studio di letteratura mirato alla identificazione delle efficienze di terzo corpo delle specie in considerazione. Lo studio ha suggerito che vi è molta incertezza sul valore di queste costanti.

Il calcolo di questi parametri risulta dunque essere di importanza cruciale per la corretta predizione dell'evoluzione del processo di ossidazione in condizioni MILD/FLAMELESS.

Dunque gli obiettivi previsti sono stati raggiunti. In particolare il meccanismo cinetico C_1C_3 è stato opportunamente adattato alle condizioni di lavoro MILD in ambienti inerti.

Nel caso di miscele di propano/ossigeno diluite in H_2O e CO_2 , sono state identificate le reazioni che controllano il processo di auto-ignizione delle miscele. In quest'ambito è da sottolineare che l'adattamento dei meccanismi cinetici alle condizioni MILD, non è stato opportunamente realizzato, ma che in ogni caso, le reazioni più importanti sulle quali intervenire al fine di migliorare le prestazioni del meccanismo sono state individuate. Viste le numerose reazioni in cui H_2O e CO_2 partecipano, in qualità di reagenti o semplicemente di terzi corpi, tale studio richiede una maggiore attenzione.

In ogni caso, l'esperienza maturata presso la struttura ospitante nell'ambito del progetto STM ha permesso all'Ing. Sabia di acquisire conoscenze e l'uso di strumenti importanti per lo studio delle cinetiche di reazione di processi di combustione.

Il progetto STM ha promosso un rapporto di collaborazione tra i due istituti di riferimento, che ha ottime possibilità di consolidarsi in futuro.