



POLITECNICO
MILANO 1863

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
E DELL'INFORMAZIONE

Modellazione Cinetica dei Limiti di Infiammabilità dell'Ammoniaca

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DELLA PREVENZIONE E SICUREZZA
NELL'INDUSTRIA DI PROCESSO

Autore: **Beatrice Mignani**

Student ID: 945614

Advisor: Alessio Frassoldati

Academic Year: 2023-24

Abstract

In recent years there has been growing interest in ammonia in the energy sector: thanks to the 17.8% weight of hydrogen and its carbon-free structure, it is an excellent alternative both to traditional fuels and to hydrogen for the storage and transport of energy over long distance. For safe ammonia storage and transport, it is essential to know the relative flammability limits, not only at ambient temperature and pressure. In the industrial sector, flammability limits are more and more relevant, due to the fact that the use of ammonia as a fuel is becoming increasingly widespread. The aim of this work is to investigate a predictive model for determining flammability limits, after having validated the kinetics used in the modeling. From the results obtained, it can be seen that the model used overestimates the upper flammability limits, this depends on the kinetics used, which will need to be further investigated in the future.

Key-words: Ammonia, Flammability Limits, Combustion, Predictive Model

Abstract in italiano

Negli ultimi anni si sta riscontrando un crescente interesse nei confronti dell'ammoniaca in ambito energetico: grazie al 17.8% in peso di idrogeno e la sua struttura priva di carbonio, risulta essere un'ottima alternativa sia ai combustibili tradizionali, che all'idrogeno per lo stoccaggio e il trasporto di energia su lunghe distanze. Per uno stoccaggio e trasporto sicuri dell'ammoniaca è fondamentale conoscere i relativi limiti di infiammabilità, non solo a temperatura e pressione ambiente. Indagare e conoscere i limiti di infiammabilità risulta essere d'interesse anche in ambito industriale, dove l'utilizzo dell'ammoniaca come combustibile si sta diffondendo sempre più. Lo scopo di questo lavoro è indagare un modello predittivo per la determinazione dei limiti di infiammabilità, dopo aver validato la cinetica utilizzata nella modellazione. Dai risultati ottenuti, si evince che il modello utilizzato sovrastima i limiti superiori di infiammabilità, questo dipende dalla cinetica utilizzata, che dovrà essere ulteriormente indagata in futuro.

Parole chiave: Ammoniaca, Limiti di Infiammabilità, Combustione, Modello Predittivo

Contenuti

Abstract	i
Abstract in italiano	iii
Contenuti	v
1 Introduzione	1
2 Le potenzialità dell'Ammoniaca	3
2.1. Ammoniaca: produzione e impatto ambientale	3
2.2. Green Ammonia : energy carrier	6
2.2.1. Stoccaggio e trasporto di energia sostenibile	7
2.2.2. Ammoniaca per il trasporto e approvvigionamento di idrogeno	8
2.2.3. Ammoniaca per l'approvvigionamento di idrogeno	9
2.3. Ammoniaca: inibitore della formazione di soot	9
2.4. Ammoniaca: tossicità	9
3 Introduzione ai limiti di infiammabilità	11
3.1. Proprietà di Infiammabilità	11
3.2. Diagramma di infiammabilità	12
3.3. Process Safety e Limiti di Infiammabilità	15
3.3.1. FERA (Fire and Explosion Risk Assessment)	15
3.3.2. QRA (Quantitative Risk Assessment).....	15
3.3.3. HAC (Hazardous Area Classification)	15
3.3.4. Fire & Gas Mapping Study	15
4 Fattori che influenzano i limiti di infiammabilità	16
4.1. Variabili fisiche	16
4.1.1. Temperatura	16
4.1.2. Pressione	21
4.1.3. Galleggiamento	22
4.1.4. Additivi	26
4.2. Variabili legate alla strumentazione	29
4.2.1. Energia di ignizione	29
4.2.2. Turbolenza	30
4.2.3. Dimensione e forma del vessel	33

5	Duecento anni di misure.....	36
5.1.	Bureau de Mines : Tubo Verticale di 1.5 m.....	37
5.2.	Standard DIN 51649 & prEN1839	40
5.3.	ASTM : Cono di fiamma.....	41
5.4.	ASTM : Test in vessel chiuso	42
5.5.	Chemiluminescenza e Analisi spettrale	44
6	Modelli predittivi per il calcolo dei limiti d'infiammabilità	47
6.1.	La regola di Le Chatelier	47
6.2.	Il metodo CAFT	50
6.3.	Metodo della velocità laminare di fiamma.....	53
7	Convalida della cinetica.....	59
7.1.	Modello cinetico	59
7.2.	Validazione del modello cinetico	61
8	Limiti di Infiammabilità.....	96
9	Conclusioni e sviluppi futuri.....	107
	Bibliografia	109
A	Appendice A.....	113
A.1.	NH ₃ + ARIA.....	113
A.2.	NH ₃ + H ₂ + ARIA	120
A.3.	NH ₃ + CO + ARIA.....	137
A.4.	NH ₃ + H ₂ + CO + ARIA	139
A.5.	NH ₃ + CH ₄ + ARIA	140
A.6.	NH ₃ + C ₂ H ₆ + ARIA	152
A.7.	NH ₃ + C ₃ H ₈ + ARIA	153
A.8.	NH ₃ + CH ₃ OH + ARIA	154
A.9.	NH ₃ + C ₂ H ₅ OH + ARIA.....	159
A.10.	NH ₃ + O ₂ + He + Ar.....	164
	Indice delle Figure.....	165
	Indice delle Tabelle.....	171
	Ringraziamenti.....	173

1 Introduzione

L'ammoniaca (NH_3) è la seconda sostanza chimica più prodotta a livello globale con 150 milioni di tonnellate all'anno.

Circa l'80% dell'ammoniaca prodotta, viene utilizzata come fonte fissa di azoto nell'industria dei fertilizzanti azotati, che ad oggi permettono di nutrire circa il 70% della popolazione mondiale.

Il restante 20% dell'ammoniaca prodotta viene impiegato in una vasta gamma di applicazioni industriali: come intermedio nella produzione di sostanze chimiche contenenti azoto, per ammorbidire il cotone e produrre fibre sintetiche, nella formulazione di esplosivi, come refrigerante e nell'industria farmaceutica grazie alla struttura anti-microbica del nitrato.

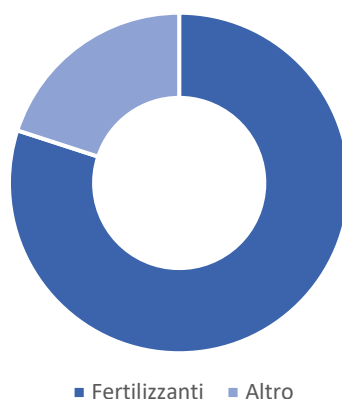


Figura 1-1: Impiego dell'ammoniaca globale prodotta

Negli ultimi anni l'ammoniaca è stata oggetto di crescente interesse da parte della Comunità Scientifica e del mondo industriale, per le sue applicazioni nel campo dei combustibili per imbarcazioni e come materia prima nella produzione di energia. A oggi l'impiego dell'ammoniaca come fonte energetica è circa l'1% su scala globale e necessita di maggiori studi e approfondimenti, ma con il suo contenuto del 17.8% in peso di idrogeno e la sua struttura priva di carbonio, è un ottimo candidato per essere un vettore di energia rinnovabile.

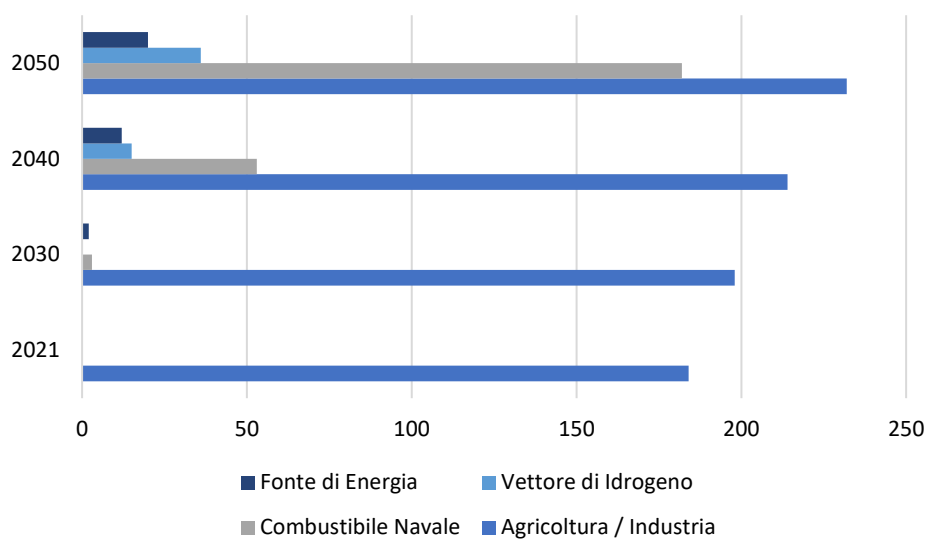


Figura 1-2: Previsioni sull'utilizzo dell'ammoniaca nei prossimi 30 anni

Considerando gli attuali impieghi dell'ammoniaca e le sue applicazioni future, secondo uno studio dell'IEA (International Energy Agency) [1], entro il 2050 la domanda di ammoniaca triplicherà rispetto al 2022.

2 Le potenzialità dell'Ammoniaca

2.1. Ammoniaca: produzione e impatto ambientale

L'ammonica è tradizionalmente prodotta attraverso il processo Haber-Bosh, sviluppato nel XX secolo, che oltre ad essere molto costoso, comporta un alto consumo di energia: azoto e idrogeno vengono fatti reagire in fase gassosa in rapporto 1:3 a temperature tra 350-500°C e pressione di 150-300 atm, utilizzando come catalizzatore la magnetite, per promuovere la catalisi.

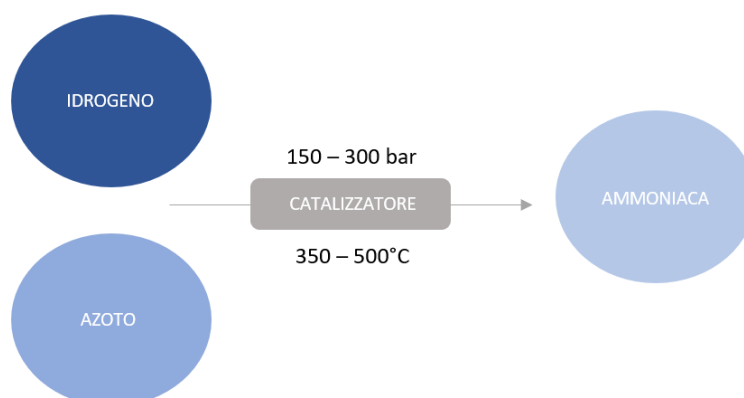


Figura 2-1: Schematizzazione del processo Haber-Bosch

A oggi i tradizionali impianti Haber-Bosch producono ammoniaca utilizzando come materia prima gas naturale (50%), petrolio (31%) o carbone (19%). Nell'ultimo secolo il processo è stato continuamente ottimizzato, aumentando l'efficienza energetica totale grazie soprattutto alla sostituzione del carbone con il metano per produrre idrogeno, preferendo lo steam reforming del metano, alla gassificazione del carbone. L'introduzione di compressori centrifughi ha migliorato ancor di più l'efficienza. Tuttavia dal 1990 non sono stati registrati progressi significativi relativi a questo aspetto.

Un processo Haber-Bosch ad alta efficienza ottimizzato e alimentato a metano, emette $1.5 - 1.6 \text{ tCO}_2 \text{ eq tNH}_3^{-1}$ facendo sì che la produzione di ammoniaca contribuisca per 1.2% alle emissioni antropogeniche di CO₂.

Al fine di raggiungere l'obiettivo di zero emissioni di carbonio entro il 2050, è necessario venga sviluppato e implementato un piano di decarbonizzazione nell'industria dell'ammoniaca.

Circa il 90% delle emissioni di CO₂ durante il processo Haber-Bosch, derivano dalla produzione di idrogeno attraverso lo steam reforming.

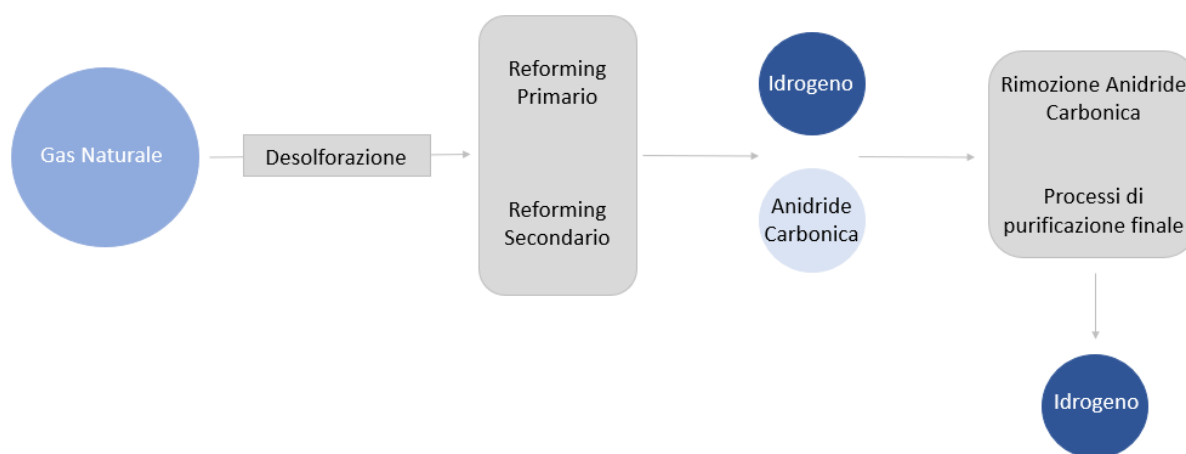


Figura 2-2: Produzione di Idrogeno attraverso lo Steam Reforming

Per limitare le emissioni di anidride carbonica, si possono applicare tecnologie per la cattura e l'immagazzinamento della stessa (carbon capture and storage – CCS). Tuttavia, sebbene il 90% delle emissioni di CO₂ possano essere catturate, considerando quelle nelle fasi a monte del processo di produzione, come l'estrazione e il trasporto di gas naturale, il totale della riduzione delle emissioni sarebbe del 60-85%. Questa quindi risulta una soluzione transitoria, per un futuro dove l'obiettivo da raggiungere sono emissioni di carbonio nulle.

Utilizzando energia derivante da fonti rinnovabili e l'elettrolisi dell'acqua per la produzione di idrogeno, è possibile produrre ammoniaca a impatto zero attraverso il processo Haber-Bosch. L'ammoniaca così prodotta viene chiamata Green Ammonia.

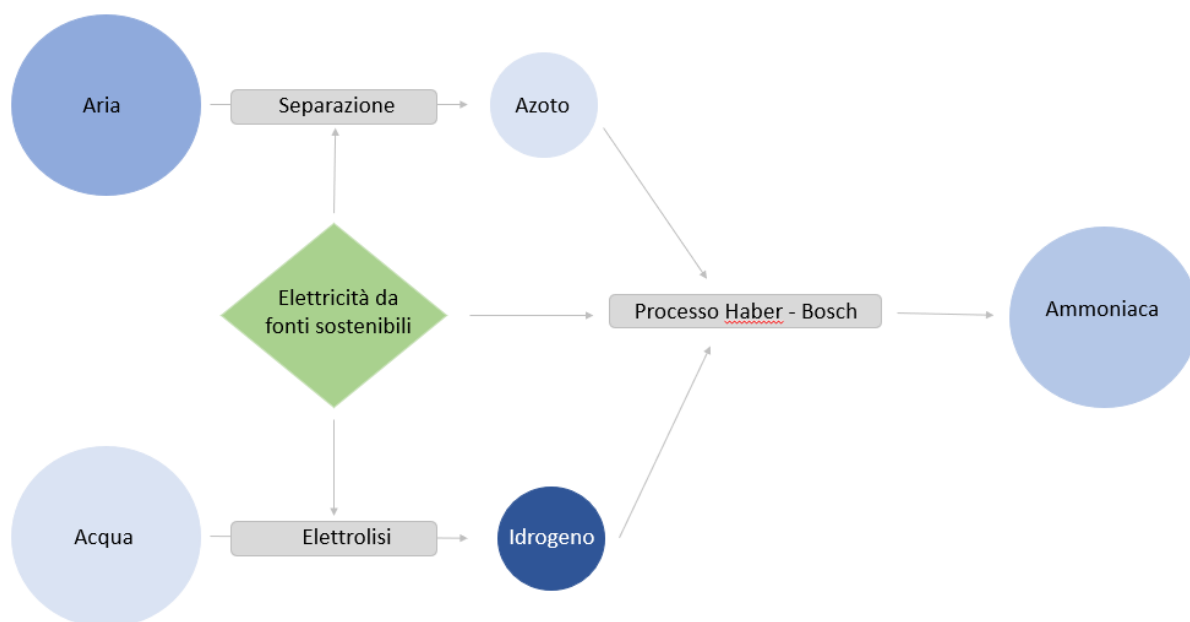


Figura 2-3: Produzione di Ammoniaca Green

Utilizzare elettricità al posto di gas naturale è nettamente più dispendioso, tuttavia in aree in cui si è investito fortemente nelle fonti di energia rinnovabile, i costi sono drasticamente diminuiti negli ultimi anni, il che rende competitiva sul mercato l'elettrolisi dell'acqua rispetto allo steam reforming del metano con tecnologia CCS.

Nei prossimi anni entreranno in funzione sempre più impianti che sfrutteranno l'elettrolisi dell'acqua per la produzione di ammoniaca. In Cina nel 2024 avrà inizio la prima fase del Da'an Wind and Solar Green Hydrogen Synthesis Ammonia Integration Demonstration Project, che produrrà 32000 tonnellate di idrogeno e 180000 tonnellate di ammoniaca all'anno. Il Neom Green Hydrogen and Ammonia complex in Arabia Saudita produrrà 1.2 milioni di tonnellate all'anno di ammoniaca entro la fine del 2026, mentre il progetto di Unigel in Brasile ambisce ad incrementare la produzione a 240000 tonnellate di ammoniaca all'anno entro il 2025.

2.2. Green Ammonia : energy carrier

Lo sviluppo di tecnologie legate alla produzione di Green Ammonia, ha fatto sì che potesse essere ampliato il ventaglio di possibilità per il suo utilizzo:

- Mezzo per lo stoccaggio e il trasporto di energia, che può essere rilasciata sia direttamente (Paragrafo 1.3.1.), sia attraverso la sua totale o parziale dissociazione a dare idrogeno (Paragrafo 1.3.2.). In un secondo momento idrogeno e miscele ammoniacale/idrogeno vengono fatte reagire in aria per produrre energia;
- Carburante per motori attraverso combustione o reazione chimica con l'ossigeno in celle a combustibile, per produrre elettricità atta a dare potenza (Paragrafo 1.3.3.);

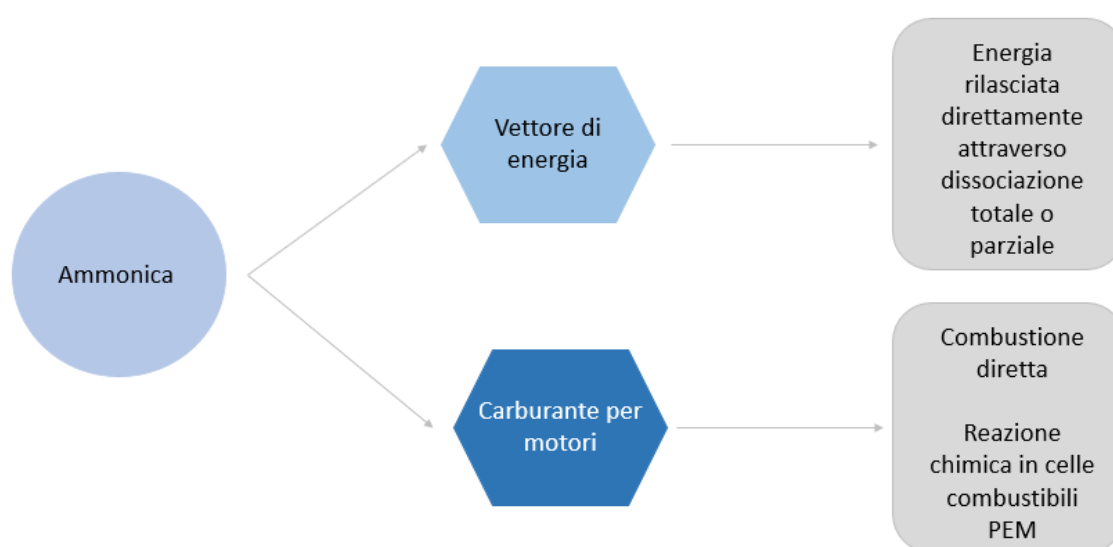


Figura 2-4: Utilizzi dell'Ammoniacca in via di sviluppo

2.2.1. Stoccaggio e trasporto di energia sostenibile

Per un'economia caratterizzata da zero emissioni di carbonio, è fondamentale l'utilizzo di energia rinnovabile come fonte di elettricità primaria. Una volta prodotta, questa energia va usata nell'immediato o immagazzinata. Ci sono diversi modi per stoccare e utilizzare in un secondo momento energia a zero impatto di CO₂, come ad esempio:

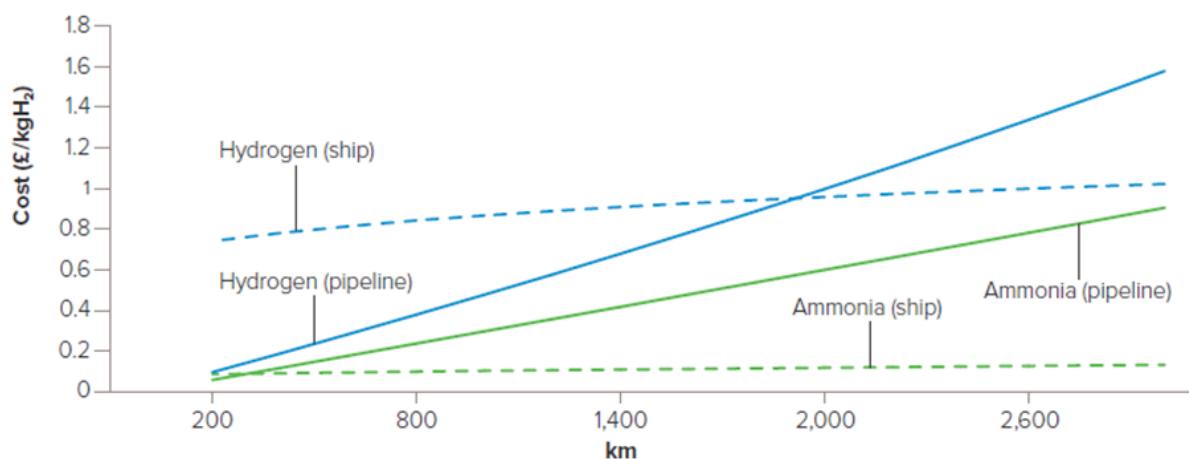
- Lo stoccaggio fisico ottenuto per esempio comprimendo gas;
- Lo stoccaggio chimico nella forma di combustibili a impatto zero, come idrogeno e ammoniaca.

Entrambe queste opzioni hanno i loro pregi in termini di flessibilità, efficienza, densità di energia e costi. È preferibile stoccare e usare idrogeno localmente, piuttosto che trasportarlo. L'ammoniaca invece, con la sua alta densità energetica e le infrastrutture già esistenti per il suo impiego, è la chiave per una soluzione sostenibile di stoccaggio e trasporto di energia. La relativa facilità di immagazzinamento di ammoniaca liquida ottenuta per compressione o sfruttando basse temperature, soprattutto se paragonata all'idrogeno compresso o liquefatto, rende l'ammoniaca un'opzione competitiva per lo stoccaggio di energia e il suo trasporto.

Tabella 2.1: Confronto tra Idrogeno e Ammoniaca

	Temperatura di liquefazione	Pressione di liquefazione
Ammoniaca	-33°C (P=1 atm)	7.5 bar (T=20°C)
Idrogeno	-253°C (P=1 atm)	350 bar (T=20°C)

Molti studi recenti hanno confermato che l'ammoniaca è il mezzo più conveniente per trasportare energia su lunghe distanze.



Note: Hydrogen transported via pipeline is gaseous and liquefied for shipping. Costs include both the transport and storage required; not the conversion, distribution or reconversion.

Figura 2-5: Confronto tra i costi di trasporto di Ammoniaca e Idrogeno [2]

Secondo uno studio della Royal Society [2] il costo per la conversione di idrogeno in ammoniaca è di circa £0.80/kg_{H₂}, quindi trasportare ammoniaca per 1400 km costa complessivamente £1.20/kg_{H₂}. Il costo per trasportare idrogeno via pipeline aumenta molto più velocemente rispetto a quello per il trasporto di ammoniaca, quindi per 2500 km i costi sono per entrambi £1.50/kg_{H₂} (incluso i costi di conversione); oltre questa distanza l'ammoniaca è più conveniente.

2.2.2. Ammoniaca per il trasporto e approvvigionamento di idrogeno

Lo stoccaggio sicuro di idrogeno è una sfida fondamentale, perché l'idrogeno possa essere utilizzato come carburante per mezzi su strada, contribuendo ad abbattere le emissioni di gas serra. Quando viene liquefatta l'ammoniaca contiene 50% di idrogeno in più in volume rispetto all'idrogeno liquido. Queste proprietà, unite alla sua facilità di trasporto e stoccaggio, nonché al suo alto contenuto di idrogeno in peso (17.8 wt%), fanno sì che l'ammoniaca sia un ottimo candidato come fonte di idrogeno, per i veicoli a idrogeno.

L'idrogeno generato dalla decomposizione dell'ammoniaca può essere utilizzato per produrre energia, in celle combustibile a membrane a scambio protonico (proton exchange membrane - PEM).

2.2.3. Ammoniaca per l'approvvigionamento di idrogeno

Ci sono diverse tecnologie che sfruttano come fonte energetica l'ammoniaca o l'idrogeno derivante dall'ammoniaca, alcune delle quali sono riportate nella Tabella 2.2. [2]

2.3. Ammoniaca: inibitore della formazione di soot

Come spiegato da Steinmetz [3], l'ammoniaca inibisce la formazione di soot in fiamme di metano ed etilene e il suo effetto è proporzionale alla quantità di ammoniaca introdotta. Infatti, riduce la concentrazione di C_2H_6 , CH_3 e quindi C_3H_3 in fiamme di etilene, probabilmente consumando atomi di carbonio per formare specie contenenti azoto come HCN e CN .

2.4. Ammoniaca: tossicità

Tra i fattori che hanno limitato l'utilizzo dell'ammoniaca finora il più importante è sicuramente la sua tossicità. Secondo l'OSHA (Occupational Safety and Health Administration) il suo valore di IDLH (Immediately Dangerous To Life or Health) è 300 ppm. Inoltre è molto tossica per gli organismi acquatici.

Tabella 2.2: Tecnologie che sfruttano l'Ammoniaca [2]

Tecnologia (efficienza)	Pre-trattamenti richiesti	Vantaggi	Sfide	Ricerca e Sviluppo
PEM fuel cell (40-50%)	Decomposizione dell'ammoniaca Rimozione di tracce di ammoniaca	Tecnologia consolidata Adatta per applicazioni a veicoli	Costo e uso del platino Sensibile a tracce di ammoniaca	Trend a diminuire il consumo di platino Sviluppo di tecnologie per l'ammoniaca
Internal combustion engine (ICE) (30-40%)	L'ammoniaca può essere usata direttamente, ma la sua parziale decomposizione è preferibile	Tecnologia consolidata con altri carburanti: miscele di ammoniaca e diesel, benzina, idrogeno, ecc. Alta densità di potenza	Combustione di ammoniaca pura ancora in fase di sviluppo Bassa efficienza NOx vanno limitati	Miglioramenti nelle tecnologie di alimentazione e combustione per bruciare completamente l'ammoniaca L'ammoniaca può essere usata per rimuovere gli NOx prodotti durante la combustione
Boiler e fornaci (85-90%)	Nessuno	Tecnologia consolidata a basso contenuto di ammoniaca (fino al 20 wt%) Output > 1MW	Aumento del contenuto di ammoniaca Corrosione dovuta all'atmosfera aggressiva NOx vanno limitati	Miglioramenti nelle tecnologie di alimentazione e combustione per bruciare completamente l'ammoniaca L'ammoniaca può essere usata per rimuovere gli NOx prodotti durante la combustione
Combined Cycle Gas Turbine (CCGT) (55-60%)	L'ammoniaca può essere usata direttamente, ma la sua parziale decomposizione è preferibile	Output > 1MW Supporto nella produzione di energia durante i periodi di consumo di picco Sviluppato per l'interno ciclo (calore, potenza e raffreddamento)	La completa combustione dell'ammoniaca è ancora in fase di sviluppo Tecnologia in fase di sviluppo: NOx devono essere limitati	Sviluppo di nuovi combustori per aumentare l'efficienza di combustione L'ammoniaca può essere usata per rimuovere gli NOx prodotti durante la combustione

3 Introduzione ai limiti di infiammabilità

3.1. Proprietà di Infiammabilità

Il fuoco è il risultato della miscelazione di combustibile e comburente (solitamente l'ossigeno nell'aria) in presenza di una fonte di innesco.

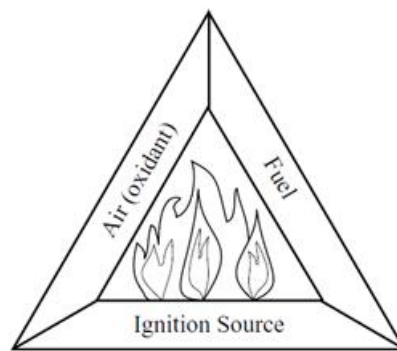


Figura 3-1: Triangolo del fuoco [4]

Miscela di composti gassosi e aria bruciano solo entro uno specifico intervallo di composizione, e solo in presenza di una fonte di innesco. Non si osserva il fenomeno della combustione quando la composizione della miscela è inferiore al Limite Inferiore di Infiammabilità (LFL – Lower Flammability Limit): la miscela è troppo povera, perché vi sia combustione. Allo stesso modo se troppo ricca, cioè quando la composizione della miscela si trova al di sopra del Limite Superiore di Infiammabilità (UFL – Upper Flammability Limit) non si osserva combustione. Una miscela è infiammabile solo quando la sua composizione ricade all'interno dei limiti di infiammabilità. Generalmente l'unità utilizzata è la percentuale in volume di carburante.

Il Flash Point di un liquido è la più bassa temperatura a cui i vapori da esso prodotti sono in una concentrazione sufficiente a dare una miscela infiammabile, ma la cui fiamma non sarà in grado di autosostenersi.

Tra le proprietà di infiammabilità un altro parametro da considerare è la Temperatura di Autoignizione (AIT), temperatura fissa sopra cui nell'ambiente è disponibile energia sufficiente a innescare la miscela.

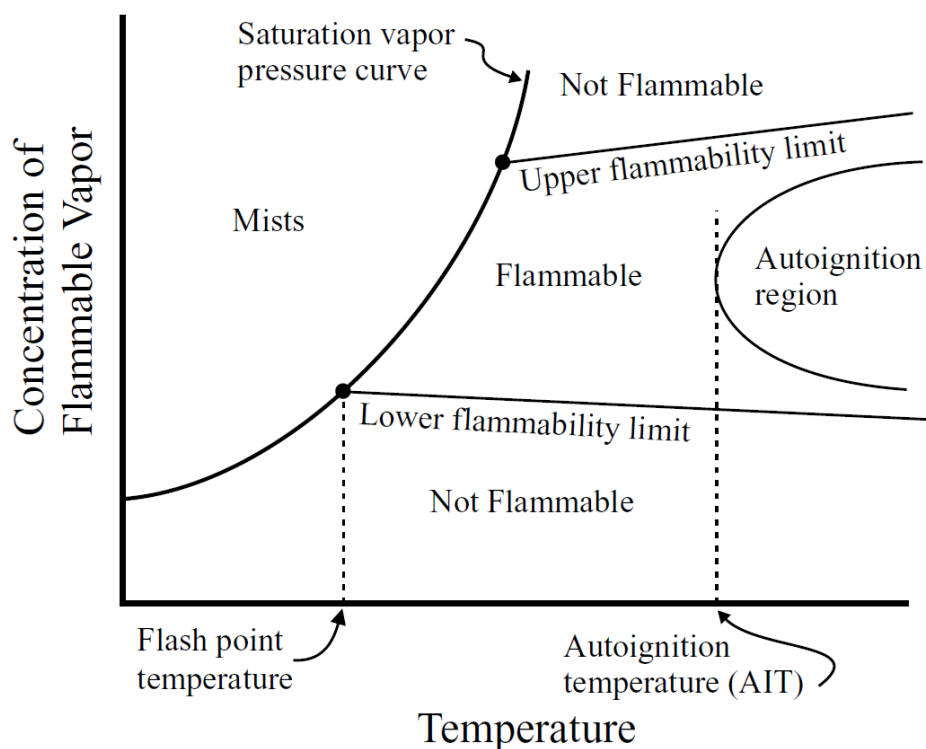


Figura 3-2: Proprietà di una miscela infiammabile [4]

3.2. Diagramma di infiammabilità

In Figura 3.3 è mostrato un tipico diagramma di infiammabilità. Il punto A indica la composizione della miscela in esame, in questo caso 60% di carburante, 20% di azoto e 20% di ossigeno. La linea dell'aria rappresenta tutte le possibili combinazioni di combustibile e aria, interseca quindi l'asse dell'azoto a 79%, percentuale di azoto in aria. La linea stechiometrica indica la composizione stechiometrica di combustibile e ossigeno.

LFL e UFL sono disegnati sulla linea d'aria a partire dai valori dell'asse del combustibile. La zona di infiammabilità per la maggior parte dei vapori idrocarburi è definita come in Figura 3.3. Qualunque sia la concentrazione all'interno dei limiti di infiammabilità, questa dà origine a una miscela infiammabile.

Il LOC (Limiting Oxygen Concentration) è la concentrazione di ossigeno sotto la quale la combustione non può essere sostenuta indipendentemente dalla concentrazione di combustibile.

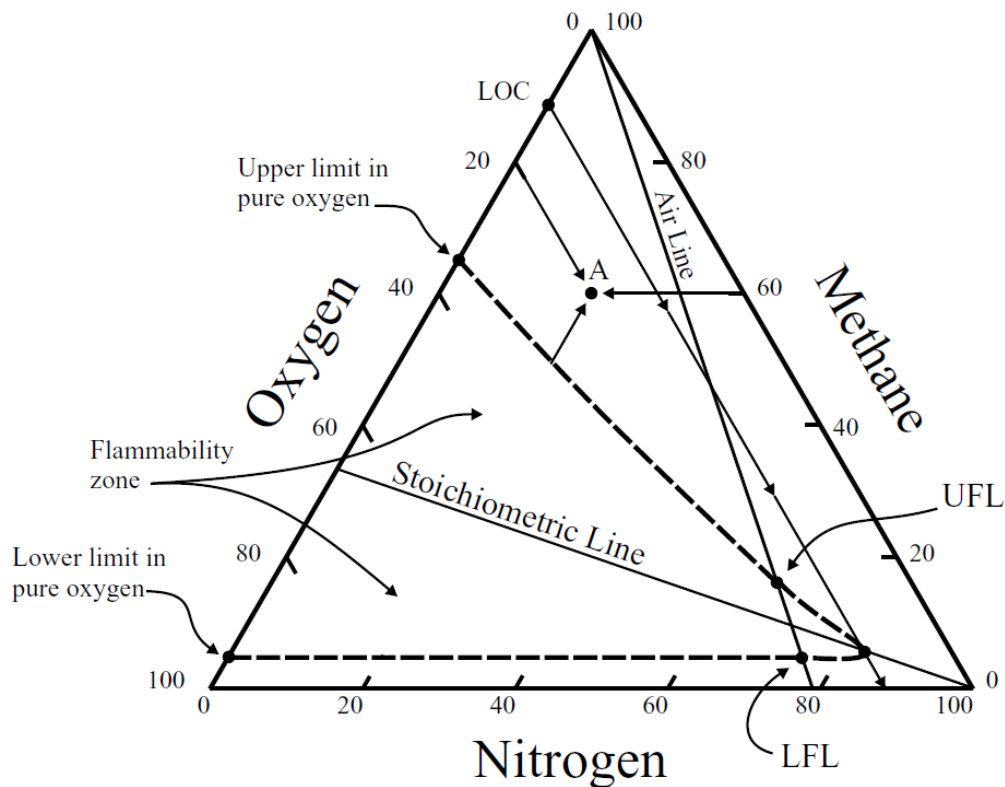


Figura 3-3: Diagramma di infiammabilità [4]

Crowl [5] ha proposto alcune regole per leggere e utilizzare nel modo più appropriato i diagrammi di infiammabilità:

- 1- Se una miscela di due gas R e S vengono combinate, la composizione della miscela risultante sarà sulla linea che connette S e R. Il punto esatto dove si collocherà su questo segmento dipende dalle moli relative nelle miscele che si sono combinate: se la miscela S ha più moli, la miscela finale si posizionerà più vicina al punto S.
- 2- Se la miscela R è diluita in continuo con la miscela S, la composizione della miscela risultante seguirà la linea che collega i punti R e S. Se la diluizione continua, la composizione della miscela si avvicinerà sempre più al punto S fino a diluizione infinita, quando la composizione della miscela sarà pari a quella del punto S.
- 3- Per sistemi che hanno composizioni che ricadono sulla linea retta passante per l'angolo corrispondente a un composto puro, gli altri due composti sono presenti in proporzione fissa lungo l'intera lunghezza della linea.

La Figura 3.4a mostra come l'azoto può essere usato per evitare la zona d'infiammabilità durante la preparazione di un vessel per la sua manutenzione. In questo caso viene pompato azoto nel vessel fino a che la concentrazione della miscela raggiunge il punto S. A questo punto l'inertizzazione è completata e l'aria può essere pompata all'interno del vessel fino a raggiungere il punto R.

La Figura 3.4b mostra il processo inverso: l'azoto viene pompato fino al punto S, momento in cui verrà aggiunto il carburante fino ad arrivare al punto R.

In entrambi i casi la zona di infiammabilità è evitata.

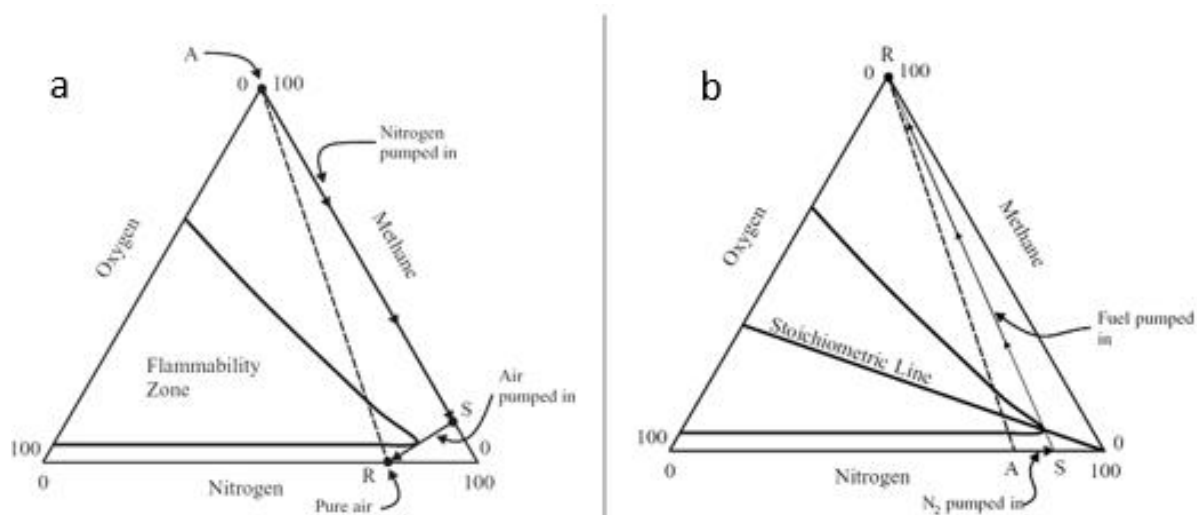


Figura 3-4: Nella Fig. a viene mostrata la procedura da seguire qualora si voglia fare manutenzione a un vessel. Nella Fig. b viene invece mostrata la procedura di messa in servizio del vessel [4]

Da questo semplice esempio si evince l'importanza di conoscere con esattezza i limiti di infiammabilità di miscele coinvolte nei processi industriali [4].

3.3. Process Safety e Limiti di Infiammabilità

Conoscere i limiti di infiammabilità è fondamentale anche nel mondo della sicurezza di processo per la modellazione delle conseguenze incidentali, ai fini della prevenzione. Gli studi principali che richiedono la conoscenza dei limiti di infiammabilità sono descritti nei paragrafi a seguire.

3.3.1. FERA (Fire and Explosion Risk Assessment)

Gli scopi di questo studio sono:

- Identificare dei potenziali rischi di incendio ed esplosione in un impianto durante la fase di attività;
- Identificare le conseguenze di potenziali flash fire, jet fire, pool fire, BLEVE (boiling liquid expanding vapor explosion) e boil-over sulle apparecchiature e l'impianto stesso;

3.3.2. QRA (Quantitative Risk Assessment)

Gli scopi principali di questo studio sono:

- Valutare il rischio per la popolazione e il personale relativo agli incidenti che possono originarsi nell'impianto;
- Quantificare il rischio complessivo associato a un'attività o impianto;
- Identificare i maggiori contributi del rischio.

3.3.3. HAC (Hazardous Area Classification)

Lo scopo principale di questo studio è:

- Analizzare e classificare l'ambiente dove possono venire a formarsi atmosfere infiammabili e/o esplosive in modo da garantire una selezione e installazione adeguate delle apparecchiature, affinché queste possano operare in un ambiente sicuro.

3.3.4. Fire & Gas Mapping Study

Lo scopo principale di questo studio è:

- Permettere al designer di posizionare detector di fiamma e gas all'interno della struttura e valutare la copertura data dal sistema;
- Fornire al designer uno strumento fondamentale per controllare la copertura del rilevamento di fiamme e gas a protezione di apparecchiature specifiche, garantendo così un sistema appropriato e ottimizzato di protezione contro gli incendi.

4 Fattori che influenzano i limiti di infiammabilità

I limiti di infiammabilità non sono proprietà costanti, ma variano a seconda della miscela in esame, delle variabili fisiche considerate e della strumentazione utilizzata per gli esperimenti che portano alla loro determinazione.

La conoscenza dei limiti di infiammabilità al variare delle condizioni operative è fondamentale nell'ambito della sicurezza. Purtroppo molto spesso si trovano in letteratura dati relativi alle sole condizioni standard: per una miscela composta da ammoniacca e aria, a pressione atmosferica e temperatura ambiente (20°C), si ha un LFL pari a 14.8% e un UFL pari a 33.5% in volume di ammoniacca.

4.1. Variabili fisiche

4.1.1. Temperatura

Perché una fiamma si propaghi, lo strato di gas incombusti vicino a quello dove sta avvenendo la combustione, deve essere portato a una temperatura tale per cui bruci rapidamente. Il concetto di temperatura limite di fiamma, strettamente legato all'energia di combustione della miscela, è stato indagato specialmente nel XX secolo per predire i LFL dei carburanti idrocarburici e il loro comportamento a temperature iniziali differenti.

Tra i primi ad occuparsi di questa tematica ci furono Coward e Jones nel 1952 [6], che indagarono non solo il comportamento dei limiti di infiammabilità di diversi idrocarburi, ma anche quelli dell'ammoniaca. Dimostrarono sperimentalmente che gli intervalli di infiammabilità aumentavano all'aumentare della temperatura iniziale, non solo per tutte le miscele idrocarburiche esaminate, ma anche per le miscele ammoniacca e aria.

Sebbene il contributo della temperatura iniziale non sia trascurabile, è limitato dalle reazioni di dissociazione endotermiche, che avvengono a temperature comprese tra i 1900 K e 2500 K, e che coinvolgono idrogeno e radicali ossidrili.

Queste reazioni che favoriscono la propagazione della fiamma, sono comuni a quasi tutte le reazioni di combustione, di seguito sono riportati alcuni esempi:



A una determinata temperatura limite, la velocità di reazione diminuisce al punto che le reazioni esotermiche che permettono alla fiamma di autosostenersi, non sono più sufficienti a bilanciare la perdita di energia, provocando così lo spegnimento della fiamma [7].

Per capire il comportamento dei limiti di infiammabilità al variare della temperatura iniziale, è utile far riferimento al lavoro di Mendiburu [8]: si considerino n_F moli di combustibile in fase gas che formano una miscela con n_{air} moli di aria. Se la composizione della miscela corrisponde a quella di uno dei limiti di infiammabilità, tale limite sarà descritto dall'equazione:

$$FL = \frac{n_F}{n_F + n_{air}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{air}}{n_F}} = \frac{1}{1 + 4.76 v_{air}} \quad (6)$$

Quindi il numero di moli di aria per mole di combustibile ($4.76 v_{air}$) definisce il valore del limite di infiammabilità.

Se la pressione viene mantenuta costante e variata la sola temperatura iniziale:

- Il limite inferiore di infiammabilità diminuisce con l'aumento della temperatura iniziale. Questo perché il rapporto $\frac{n_{air}}{n_F}$ aumenta;
- Il limite superiore di infiammabilità aumenta all'aumentare della temperatura iniziale. Questo perché il rapporto $\frac{n_{air}}{n_F}$ diminuisce;
- Il limite di infiammabilità varia linearmente con l'aumentare della temperatura iniziale della miscela. L'inclinazione della retta risultante dall'Eq. (6) è negativa per LFL e positiva per UFL. L'Eq. (7) rappresenta questo comportamento:

$$\frac{FL}{FL_0} = 1 + m (T - T_0) \quad (7)$$

Dove FL indica il limite di infiammabilità, m il coefficiente angolare, T la temperatura, T_0 la temperatura di riferimento e FL_0 il limite di infiammabilità calcolato alla temperatura di riferimento.

La conservazione dell'energia per la combustione a pressione costante di una mole di gas in aria e a temperatura iniziale T è data da:

$$\bar{h}_{f,F}^0 + \Delta\bar{h}_{F,T} + n_{air}\Delta\bar{h}_{air,T} = \sum_T n_i \bar{h}_{f,i}^0 + \sum_T n_i \Delta\bar{h}_i + L_T \quad (8)$$

$\bar{h}_{f,F}^0 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ = entalpia di formazione standard del combustibile

$\Delta\bar{h}_{F,T} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ = entalpia sensibile specifica del carburante alla temperatura iniziale T

$\Delta\bar{h}_{air,T} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ = entalpia sensibile specifica dell'aria alla temperatura iniziale T

$n_{air} [mol]$ = numero di moli di aria

$n_i [mol]$ = numero di moli della specie i

$\bar{h}_{f,i}^0 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ = entalpia di formazione standard della specie i

$L_T [kJ]$ = calore dissipato durante la combustione relativo alla temperatura iniziale T

Dividendo per il numero totale di moli di reagente $(1 + n_{air})$ e riarrangiando:

$$FL_T \Delta\bar{h}_{F,T} + (1 - FL_T) \Delta\bar{h}_{air,T} + FL_T H_{FL,T} = FL_T \left(\sum_T n_i \Delta\bar{h}_i + L_T \right) \quad (9)$$

FL_T = limite di infiammabilità relativo alla temperatura iniziale T

$H_{FL,T}$ = calore dissipato al limite di infiammabilità relativo alla temperatura iniziale T

$$H_{FL,T} = \bar{h}_{f,F}^0 - \sum_T n_i \bar{h}_{f,i}^0 \quad (10)$$

Si può osservare come nell'Eq. (9) la somma delle entalpie sensibili dei reagenti e il calore liberato durante la combustione, viene utilizzata per aumentare le entalpie sensibili dei prodotti e superare le perdite di calore. La legge di Burgess – Wheeler modificata, venne proposta da Zabetakis [9] per LFL: “per un gas infiammabile la somma del calore dissipato in corrispondenza di LFL e le entalpie sensibili dei reagenti è costante”:

$$FL_T [(\Delta\bar{h}_{F,T} - \Delta\bar{h}_{air,T}) + H_{FL,T}] + \Delta\bar{h}_{air,T} = FL_T \left(\sum_T n_i \Delta\bar{h}_i + L_T \right) = K \quad (11)$$

Il contributo maggiore al termine $(\Delta\bar{h}_{F,T} - \Delta\bar{h}_{air,T})$ è dato dall'energia dissipata $H_{FL,T}$. Il calore massimo che può liberarsi corrisponde alla completa combustione dei gas infiammabili.

All'aumentare della temperatura iniziale, il calore liberato in corrispondenza di LFL aumenta, dato che c'è meno carburante che, essendo a una temperatura maggiore di quella iniziale, può reagire attraverso la combustione completa.

All'aumentare della temperatura iniziale, il calore liberato in corrispondenza di UFL diminuisce, dato che il carburante è presente in eccesso e tra i prodotti di reazione vi sono specie derivanti dalla combustione incompleta.

Si consideri il limite di infiammabilità FL_0 a una data temperatura T_0 , variabile e nota. La temperatura T_0 può essere presa come riferimento senza perdere di generalità. Di conseguenza le entalpie di formazione saranno riferite a T_0 . L'Eq. (11) diventa:

$$FL_0 H_{FL,0} = FL_0 \left(\sum_T n_i \Delta\bar{h}_i + L_0 \right) = K \quad (12)$$

Per semplicità, le entalpie sensibili verranno rappresentate sfruttando il calore specifico medio a pressione costante, come mostrato nelle Eq. (13) e (14):

$$\bar{c}_{p,air,T} = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T c_{p,air} dT \quad (13)$$

$$\bar{c}_{p,R,T} = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T (c_{p,F} - c_{p,air}) dT \quad (14)$$

Dove il pedice R fa riferimento alle specie reagenti: carburante e aria.

Dividendo il membro a sinistra dell'Eq. (11) per quello dell'Eq. (12), usando le Eq. (13) e (14) si ottiene riarrangiando;

$$\frac{FL_T}{FL_0} = \frac{H_{FL,0}}{H_{FL,T} + \bar{c}_{p,R,T} \Delta T} \left(1 - \frac{\bar{c}_{p,air,T}}{FL_0 H_{FL,0}} \Delta T \right) = 1 + m \Delta T \quad (15)$$

Da cui:

$$m = \frac{H_{FL,0}}{H_{FL,T} + \bar{c}_{p,R,T} \Delta T} \left(\frac{1}{\Delta T} - \frac{1}{\Delta T} \frac{H_{FL,T} + \bar{c}_{p,R,T} \Delta T}{H_{FL,0}} - \frac{\bar{c}_{p,air,T}}{FL_0 H_{FL,0}} \right) \quad (16)$$

Quindi per la determinazione di m è necessario conoscere il calore dissipato a differenti temperature iniziali di una miscela infiammabile. È possibile fare alcune assunzioni per semplificare l'Eq. (16):

- Il calore liberato in corrispondenza di LFL è costante, non dipende dalla temperatura iniziale della miscela. Quindi è pari al calore di combustione:

$$H_C = \bar{h}_{f,F}^0 - x_C \bar{h}_{f,CO_2}^0 - \frac{x_H}{2} \bar{h}_{f,H_2O}^0 \quad (17)$$

x_C = numero di moli di carbonio nel composto infiammabile

x_H = numero di moli di idrogeno nel composto infiammabile

- Il calore specifico medio a pressione costante dei reagenti può essere approssimato al calore specifico dell'aria, quindi $\bar{c}_{p,R,T} = 0$.
- Il coefficiente angolare dell'Eq. (7) è lo stesso per LFL e UFL, ma di segno opposto.

Introducendo queste assunzioni nell'Eq. (16) e sostituendo il risultato nell'Eq. (15):

$$\frac{LFL_T}{LFL_0} = 1 - \frac{\bar{c}_{p,air,T}}{FL_0 H_C} (T - T_0) \quad (18)$$

$$\frac{UFL_T}{UFL_0} = 1 + \frac{\bar{c}_{p,air,T}}{FL_0 H_C} (T - T_0) \quad (19)$$

Le Eq. (18) e (19) furono presentate da Zabatakis [9], e riassumono il lavoro di autori precedenti.

Molti dei metodi disponibili in letteratura furono sviluppati per il calcolo di LFL. Di particolare interesse è il lavoro di Liaw e Chen [10] basato sull'assunzione che la temperatura adiabatica di fiamma in corrispondenza di LFL sia costante, indipendentemente dalla temperatura iniziale. Questa ipotesi ha dato buoni risultati nel caso degli idrocarburi, ma i dati sperimentali relativi a composti CHO deviano da quelli teorici calcolati.

I vantaggi del modello sviluppato da Liaw e Chen [10] sono:

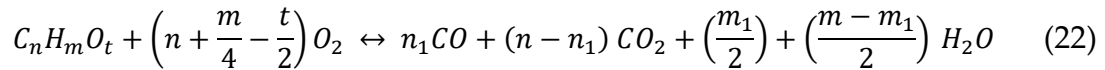
- permette di calcolare entrambi i limiti di infiammabilità, mentre la maggior parte dei modelli in letteratura si concentravano prevalentemente sul calcolo di LFL;
- non prevede la necessità di conoscere i valori limite in condizioni prese come riferimento.

$$LFL(T_i) = - \left[\frac{\int_{T_i}^T c_{p,ox} dT + \alpha \epsilon \sigma A_s \Delta T (T^4 - T_i^4)}{\int_{298}^T c_{prod} dT + \int_{T_i}^{298} c_{p,f} dT - \int_{T_i}^T c_{p,ox} dT + \Delta h_c^0} \right] \quad (20)$$

$$UFL(T_i) = - \left[\frac{\int_{298}^T c_{prod} dT + \int_{T_i}^{298} c_{p,f} dT + 0.21 \omega (\Delta h_c)_U + \alpha \epsilon \sigma A_s \Delta T (T^4 - T_i^4)}{\int_{T_i}^T c_{p,f} dT - \int_{298}^T c_{prod} dT - \int_{T_i}^{298} c_{p,ox} dT - 0.21 \omega (\Delta h_c)_U} \right] \quad (21)$$

Si rimanda a [10] per una più approfondita conoscenza del modello.

Le Eq. (20) e (21) ricordano l'approccio usato dal metodo CAFT (Calculated Adiabatic Flame Temperature), ma aumenta l'importanza di prendere in considerazione gli effetti dell'irraggiamento, inoltre le composizioni vengono stimate diversamente in corrispondenza di LFL e UFL. Infatti se per calcolare la composizione in corrispondenza di LFL si fa riferimento alla reazione stechiometrica, per UFL invece:



4.1.2. Pressione

Coward e Jones [6] furono tra i primi a investigare il comportamento dei limiti di infiammabilità al variare della pressione. Notarono che le normali variazioni della pressione atmosferica non davano apprezzabili effetti, e che i risultati di grandi variazioni di pressione erano specifici per ogni miscela infiammabile.

Zabetakis [9] formulò questa equazione molto approssimata, per descrivere la dipendenza dell'UFL dalla pressione p , per alcune miscele idrocarburiche gassose:

$$UFL(p) = UFL(1 \text{ atm}) + 20.6 (\log p + 1) \quad (23)$$

Nel 1999 Vanderstraeten [11] studiò la dipendenza di UFL dalla pressione, in miscele aria/metano, e riuscì a ricavare la seguente relazione:

$$UFL(p) = UFL(p_0) \left[1 + a \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right) + b \left(\frac{p}{p_0} - 1 \right)^2 \right] \quad (24)$$

a = costante pari a 0.0466

b = costante pari a -0.000269

p = pressione di interesse

p_0 = pressione alle condizioni di riferimento

Sebbene l'Eq. (24) sia valida per descrivere il comportamento di UFL per miscele metano/aria, essendo stata ricavata sperimentalmente, non è adatta a descrivere il comportamento di altre miscele.

Hayakawa nel 2015 [12], studiò fiamme di ammoniaca e aria. Le fotografie di Schlieren in Figura 4.1, mostrano fiamme premiscelate di ammoniaca e aria caratterizzate da $\varphi = 1.0$. All'aumentare della pressione iniziale, la fiamma sferica diventa sempre più

piccola. Si può concludere che la velocità di fiamma diminuisce all'aumentare della pressione iniziale della miscela, quindi che l'intervallo di infiammabilità si restringe al diminuire della pressione.

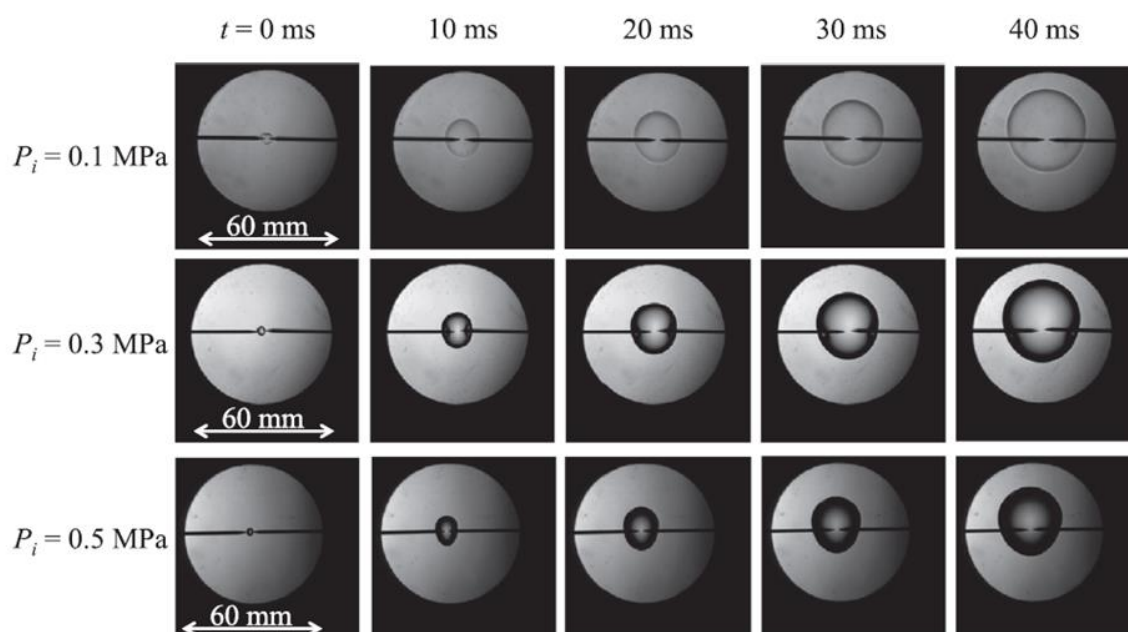


Figura 4-1: Immagini di Schlieren per miscele ammoniac/aria a $\varphi=1$ [12]

4.1.3. Galleggiamento

Il fenomeno del galleggiamento interessa la maggior parte delle fiamme. Per fiamme sferiche caratterizzate da un'elevata velocità di fiamma, le velocità di deformazione del fronte di fiamma indotte dal galleggiamento, sono piccole e trascurabili.

Chen [13] notò che per fiamme con una velocità laminare molto bassa, dove quindi il contributo del galleggiamento non è trascurabile, come nel caso di miscele ammoniac e aria, le velocità di propagazione del fronte di fiamma in punti diversi sono differenti, a causa della curvatura non uniforme e della deformazione del fronte di fiamma. Quindi la propagazione della fiamma non è paragonabile a una fiamma sferica che si espande verso l'esterno, ma a una fiamma quasi ellissoide.

La Figura 4.2 mostra le immagini ottenute da Hayakawa [12], relative alla propagazione sferica di una fiamma premiscelata di ammoniac e aria, dal momento della sua ignizione al tempo t (100 ms) alla pressione iniziale di 1 atm, prendendo in considerazione diversi fattori di equivalenza:

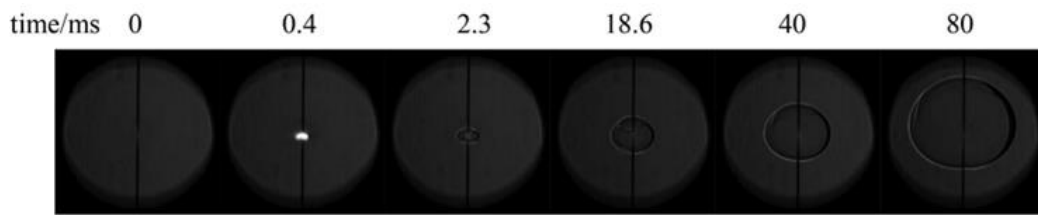


Figura 4-2: Propagazione di una fiamma ammoniacca/aria [12]

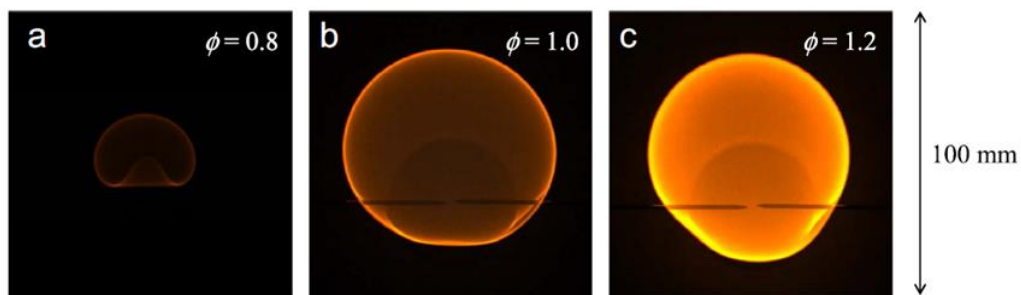


Figura 4-3: Fotografie di fiamme ammoniacca/aria a pressione atmosferica e ϕ variabili [12]

La chemiluminescenza arancione si pensa possa essere il risultato della banda di spettro α dello NH_2^* e dello spettro relativo al vapore acqueo surriscaldato. NH_2^* aumenta all'aumentare del fattore di equivalenza, e la chemiluminescenza diventa più chiara. La velocità di fiamma laminare a $\phi = 0.8$ è molto bassa. Quindi il galleggiamento ha effetti non trascurabili sulla fiamma, che cambia forma.

Nella Figura 4.4 viene mostrato l'andamento della pressione durante la propagazione della fiamma, a $\phi = 1$ e pressione atmosferica. L'aumento della pressione nell'intervallo considerato di 60 mm di diametro, è meno del 2% rispetto alla pressione iniziale della miscela ($P_i = 0.1 \text{ MPa}$), perché il volume della camera è sufficientemente più grande rispetto al raggio visibile della fotografia di Schlieren. Quindi la pressione della camera durante la propagazione della fiamma può essere assunta costante nell'intervallo di osservazione.

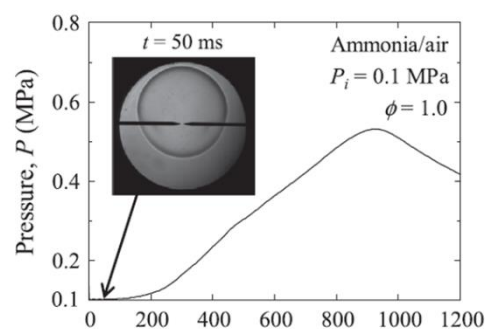


Figura 4-4: Andamento della pressione durante la propagazione di fiamma [11]

Le fotografie di Schlieren in Figura 4.5 mostrano fiamme premiscelate di ammoniaca e aria al variare dei fattori di equivalenza, a pressioni iniziali di (a) 1 atm e (b) 5 atm.

Nel caso $\varphi = 0.7$ a $P_i = 0.1 \text{ MPa}$, si possono osservare gas caldi generati dalla scintilla tra gli elettrodi a $t = 0$ ms. Il galleggiamento dei gas caldi fa sì che si abbia una regione scura a $t = 40$ ms, che sembra poi scomparire a $t = 80$ ms. Questo denota che la fiamma non si è propagata attraverso la camera in queste condizioni. Un fenomeno simile è stato osservato a $\varphi = 1.3$ e $P_i = 0.1 \text{ MPa}$.

I limiti di infiammabilità dell'ammoniaca sono $\varphi = 0.63$ e $\varphi = 1.4$, e i dati sperimentali ottenuti da Hayakawa [12] sono molto simili a questi valori, eccezion fatta per la fiamma che si propaga a $\varphi = 0.7$ a $P_i = 0.3 \text{ MPa}$ e $\varphi = 1.3$ a $P_i = 0.5 \text{ MPa}$.

Secondo la legge di Paschen, il voltaggio della scintilla aumenta con l'aumentare della pressione iniziale della miscela. È stato dimostrato che il rilascio di energia di una scintilla aumenta all'aumentare della pressione, se lo spazio vuoto tra gli elettrodi rimane costante. Sebbene l'energia di ignizione non venga investigata nello studio di Hayakawa [12], si considera aumenti con l'aumentare della pressione della miscela.

Nel caso di $\varphi = 0.8$, $\varphi = 1.0$ e $\varphi = 1.2$ la fiamma premiscelata si propaga in modo sferico per tutte le condizioni di pressione indagate. Dopo 40 ms dall'ignizione, il raggio della fiamma a $\varphi = 1.0$ non è maggiore del raggio misurato a $\varphi = 0.8$ e $\varphi = 1.2$. Il centro della fiamma sferica fino a $t = 20$ ms è vicino allo spazio vuoto tra gli elettrodi, per poi spostarsi verso la parte superiore della camera di combustione. Questo movimento è dovuto al fenomeno di galleggiamento.

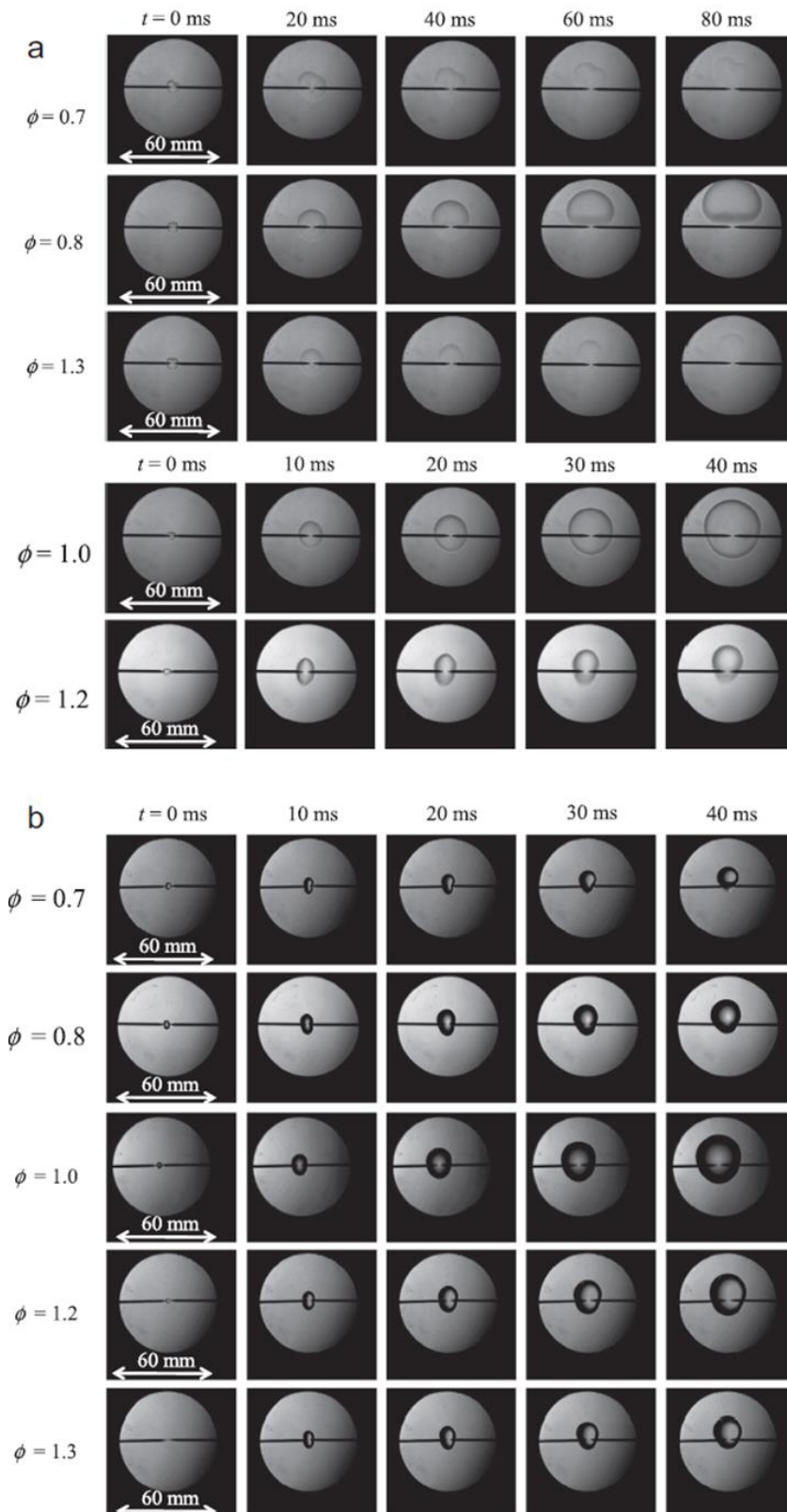


Figura 4-5: Immagini di Schlieren per miscele ammoniac/aria (a) 1 atm e (b) 5 atm [12]

4.1.4. Additivi

Alle miscele ammoniacca e aria si possono aggiungere composti come idrogeno, idrocarburi, alcoli, il cui effetto è quello di ampliare la regione di infiammabilità.

Ad esempio, Tang [14] investigò il comportamento di miscele ammoniacca / idrogeno e ammoniacca / metano in aria, dimostrando sperimentalmente come al decrescere del fattore di equivalenza φ , la fiamma si vada gradualmente estinguendo. Considerando ad esempio una portata Q pari a 700 mL/min di ammoniacca e aria, addizionata con il 20% di additivo, si sono potute osservare le immagini riportate in Figura 4.6:

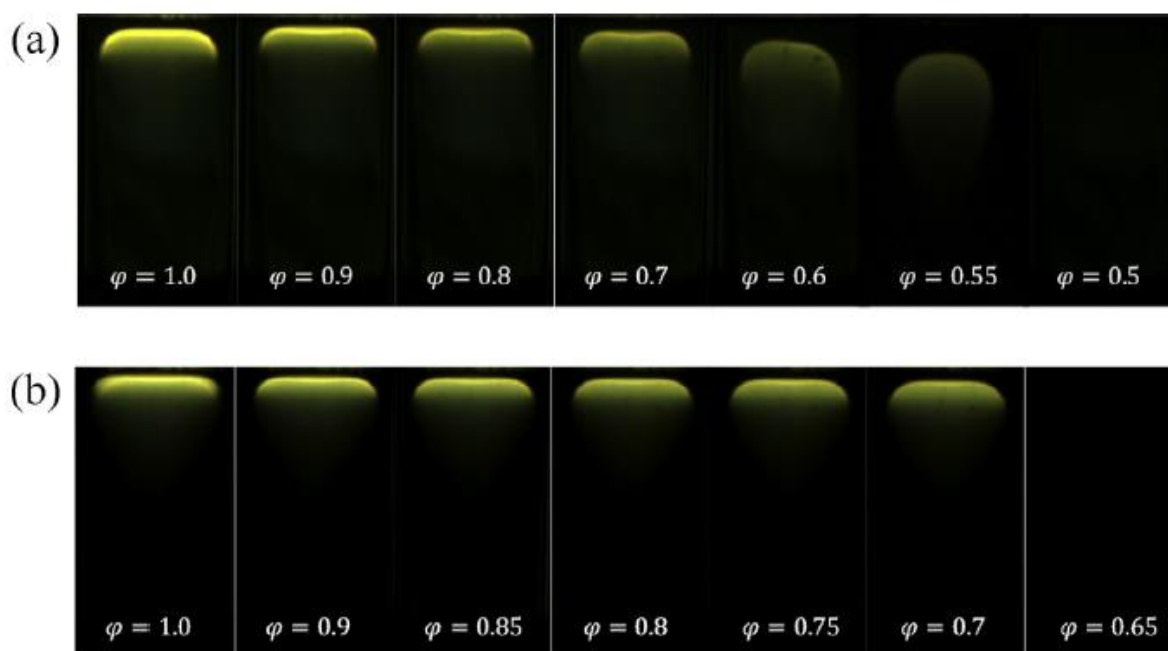


Figura 4-6: Immagini di (a) ammoniacca/idrogeno e (b) ammoniacca/metano con l'aggiunta del 20% di additivi [14]

Gli esperimenti effettuati dimostrano la dipendenza dei limiti di infiammabilità non solo dalla percentuale di idrogeno e metano nella miscela, ma anche dalla portata volumetrica totale della miscela in ingresso.

Come si può evincere dalla Figura 4.7, per miscele ammoniacca/aria /idrogeno caratterizzate da diverse percentuali molari di idrogeno (ω_{H_2}), LFL cresce monotonamente con l'aumentare della portata della miscela: maggiore è la portata totale, maggiore il valore di LFL. Diverso il comportamento di UFL, che prima cresce per poi diminuire all'aumentare della portata totale, raggiungendo il massimo a $Q = 700 \text{ mL/min}$. Questo andamento può essere attribuito all'instabilità della fiamma: se la portata in ingresso è troppo elevata o troppo bassa, la fiamma risulterà instabile.

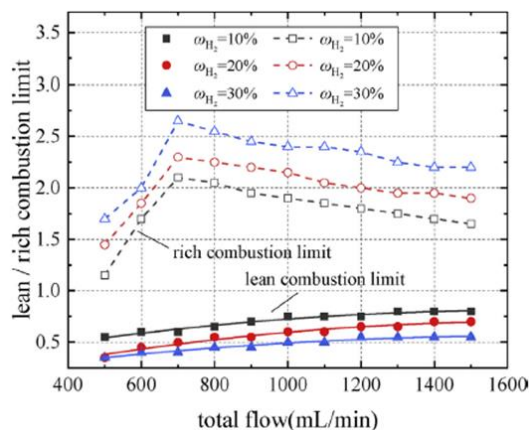


Figura 4-7: Effetti della portata totale di miscele ammoniac/idrogeno sui limiti di infiammabilità [14]

Per miscele ammoniac / aria / metano caratterizzate da diverse percentuali molar di idrogeno (ω_{CH_4}), LFL mostra una dipendenza lineare dalla portata totale, tranne quando la percentuale di metano è del 10%. UFL decresce all'aumentare della portata.

Confrontando la Figura 4.7 con la Figura 4.8, si può notare come LFL aumenti all'aumentare della portata totale in entrambe le miscele, tuttavia l'aumento più significativo è da attribuire alle miscele addizionate con idrogeno. A parità di percentuale di additivo aggiunta alla miscela ammoniac/aria, LFL per miscele ammoniac/aria/idrogeno è inferiore a quello associato a miscele ammoniac/aria/metano. Questo può essere dovuto alla velocità liminare di fiamma dell'idrogeno e al suo intervallo di infiammabilità, maggiori di quelli riscontrati per il metano.

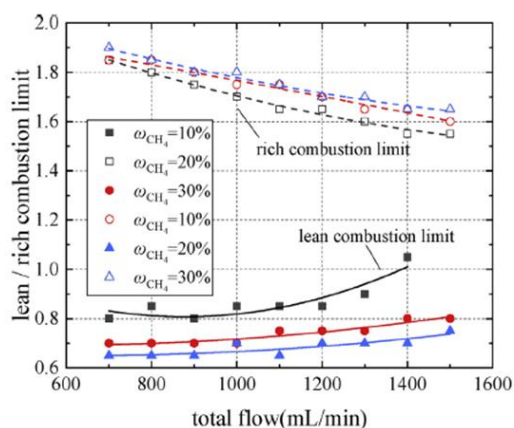


Figura 4-8: Effetti della portata totale di miscele ammoniac/metano sui limiti di infiammabilità [14]

Caratteristica comune alle due miscele in esame è la riduzione dell'intervallo di infiammabilità all'aumentare della portata.

Dai risultati sperimentali riportati in Figura 4.9, si può notare che all'aumentare della percentuale di additivo, LFL diminuisce e UFL aumenta.

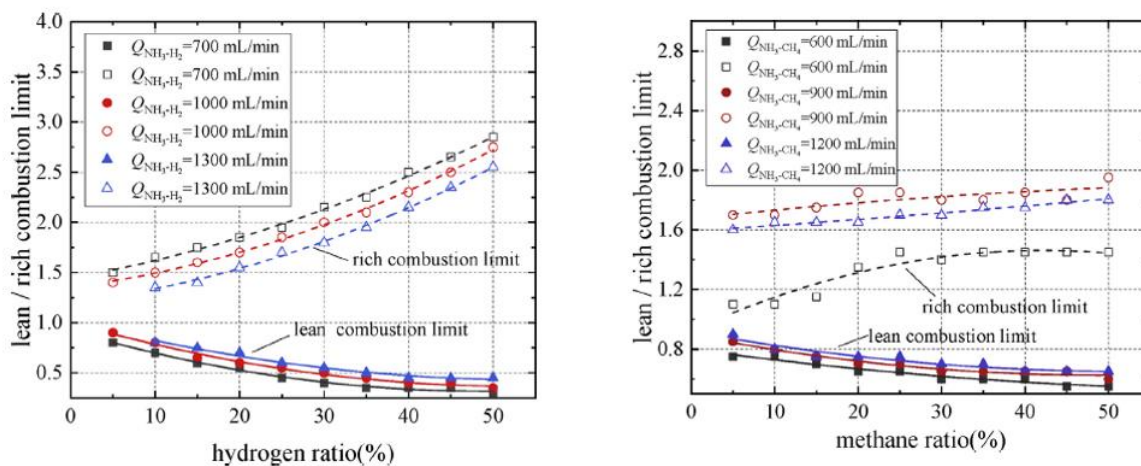
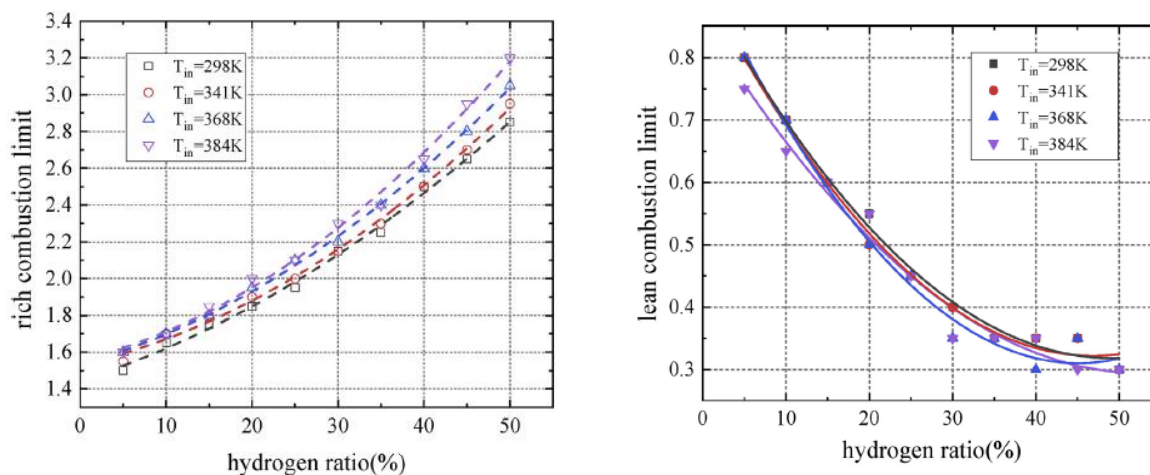


Figura 4-9: Comportamento dei limiti di infiammabilità all'aumentare della percentuale di additivo [14]

I risultati ottenuti studiando l'effetto della temperatura iniziale della miscela ternaria, sono in accordo con quanto riportato al paragrafo 4.1.1. e sono riportati di seguito.



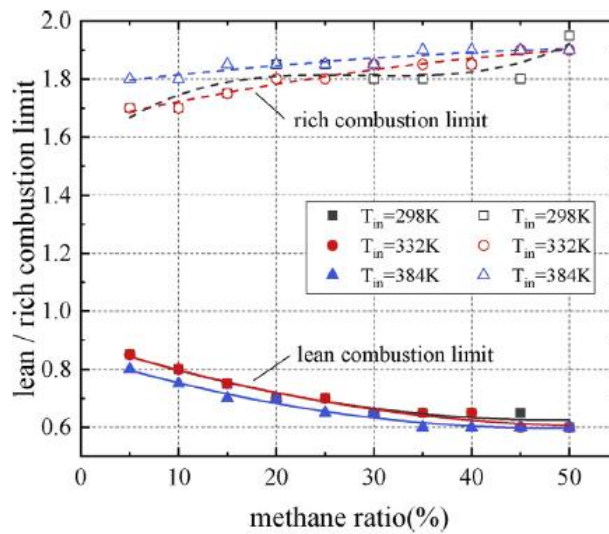


Figura 4-10: Andamento dei limiti di infiammabilità in miscele ammoniacale/idrogeno/aria e ammoniacale/metano/aria al variare della temperatura [14]

4.2. Variabili legate alla strumentazione

4.2.1. Energia di ignizione

È stato dimostrato che l'energia di ignizione minima dipende in maniera significativa dalla composizione, in condizioni prossime ai limiti di infiammabilità, e che il valore minimo per miscele idrocarburiche in aria è dell'ordine di 0.2 – 0.25 mJ. In prossimità dei limiti di infiammabilità si è osservato un rapido aumento dell'energia di ignizione, mentre la miscela infiammabile al di fuori dei limiti di infiammabilità si comporta come fosse inerte.

Pfahl [15] nei suoi esperimenti che coinvolgevano miscele di ammoniacale, metano, idrogeno, azoto e ossido di diazoto in varie percentuali, variò l'energia di ignizione tra 40 mJ e 8 J. L'energia della scintilla d'innescò venne assunta pari a quella immagazzinata nel condensatore e quindi stimata come:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (25)$$

E = energia della scintilla

C = capacità

V = voltaggio di carica

Sebbene anche altri ricercatori avessero assunto l'energia della scintilla pari a quella immagazzinata, in realtà è inferiore a causa di vari meccanismi di dissipazione. Tuttavia l'approssimazione introdotta con l'Eq. (25) introduce un errore trascurabile.

4.2.2. Turbolenza

Pfahl [15] indagò anche i limiti di infiammabilità in condizioni di turbolenza della fiamma. La presenza o meno di ignizione venne determinata dalla combinazione di:

- Immagini di Schlieren del cuore della fiamma prodotta dalla scintilla:
nel caso in cui l'ignizione abbia successo, dalle immagini di Schlieren si può osservare nitidamente il fronte di fiamma prodotto che si propaga, mentre nel caso in cui l'ignizione non avvenga, si vedranno distintamente i gas caldi provenienti dalla scintilla, che velocemente si disperdono.
- Misurazione di temperatura e pressione nel vessel:
l'ignizione è accompagnata da un rapido aumento di pressione di circa 3-5 bar in un intervallo di 0.5 s. Se l'ignizione non si verifica, nessun aumento di pressione viene rilevato.
Aumenta anche la temperatura nello spazio occupato dai vapori, ma la risposta della termocoppia nell'esperimento non era così veloce da poter registrare l'aumento della temperatura dovuto alla fiamma. Quindi la temperatura venne utilizzata solo come parametro per avere conferma dell'ignizione.

Nella Figura 4.11, si può osservare la propagazione di fiamma in condizioni di quiete, quando la ventola è spenta, mentre la Figura 4.12 mostra il comportamento della fiamma in condizioni di turbolenza, quando la ventola è accesa. Nel primo caso il fronte di fiamma è sferico con i contorni definiti e negli ultimi due fotogrammi si osserva una fossetta nella parte inferiore dovuta al fenomeno del galleggiamento, argomento trattato nel paragrafo 4.1.3. Nel secondo caso invece si osserva un fronte di fiamma increspato: la turbolenza indotta fa sì che la fiamma sia distorta e si allontani rapidamente per convezione dal punto di ignizione. A differenza della propagazione della fiamma caratterizzata dal movimento verso l'alto, condizioni turbolente fanno sì che la combustione interessi l'intero volume del vessel, purché l'intensità della turbolenza non sia tanto grande da spegnere la fiamma.

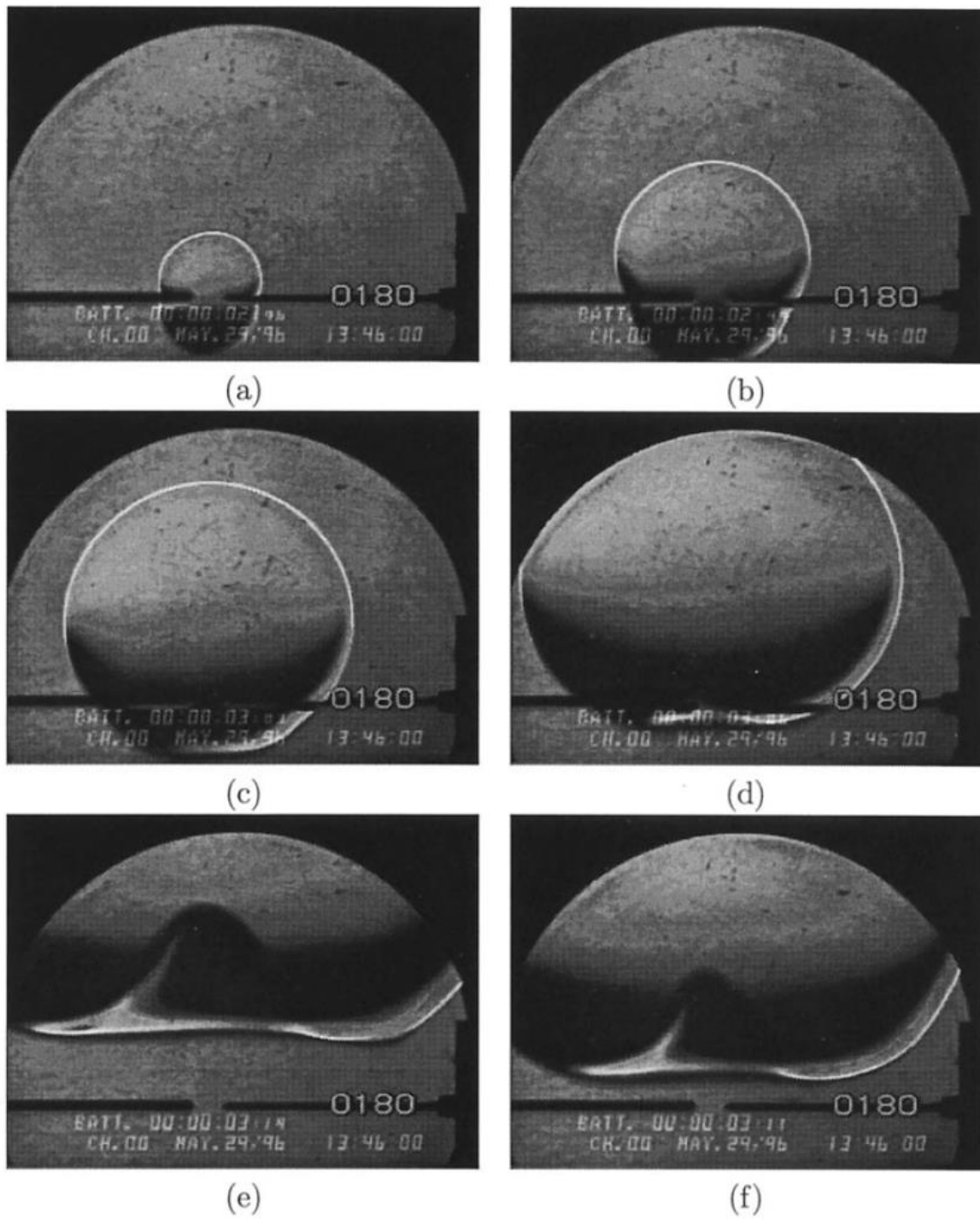


Figura 4-11: Frame video della propagazione di una fiamma laminare [15]

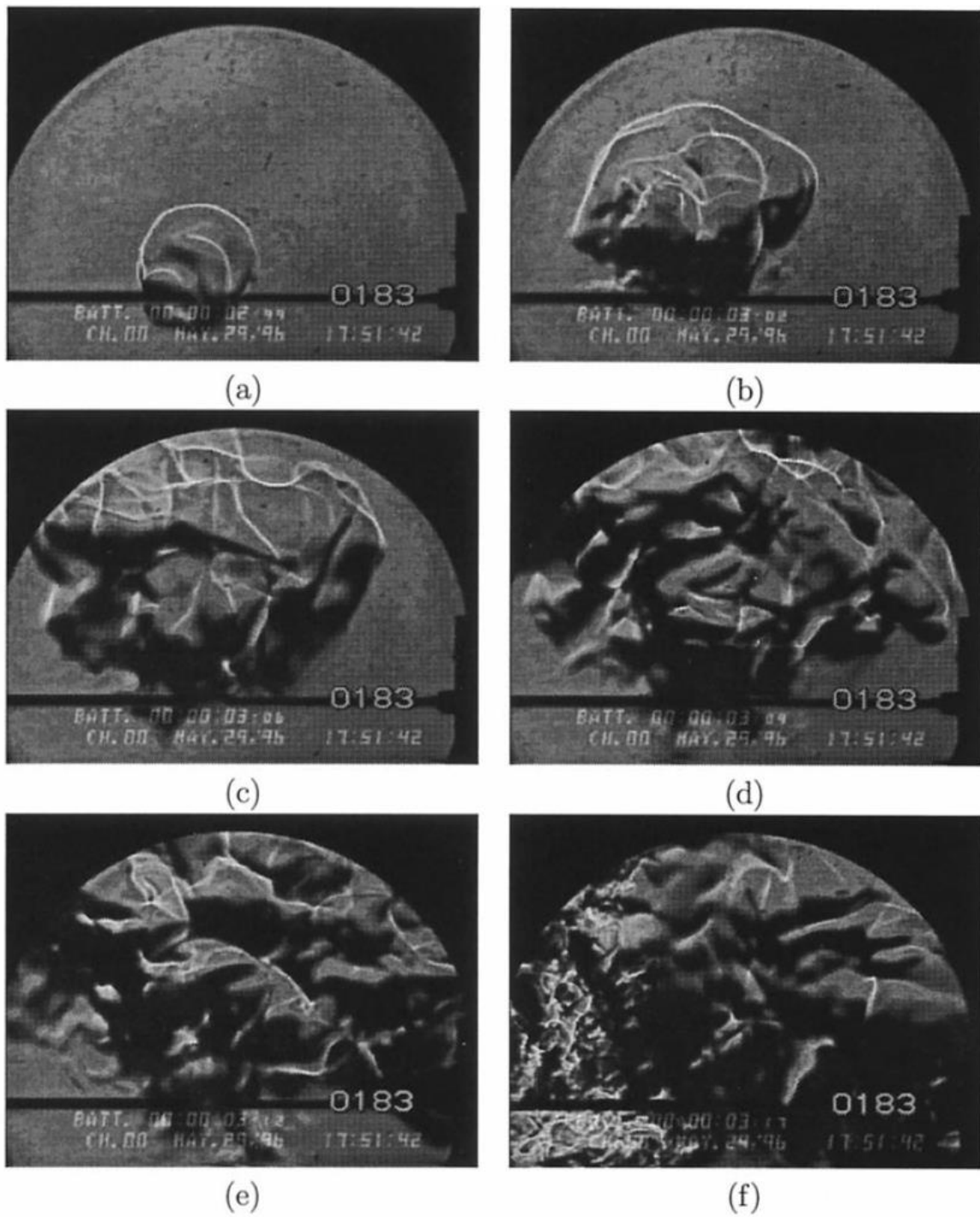


Figura 4-12: Frame video della propagazione di una fiamma turbolenta [15]

4.2.3. Dimensione e forma del vessel

Takahashi [16] studiò l'effetto della forma e grandezza del vessel nella determinazione dei limiti di infiammabilità di metano e propano in aria. Nella Figura 4.13 sono riportati i vessel usati durante l'esperimento:

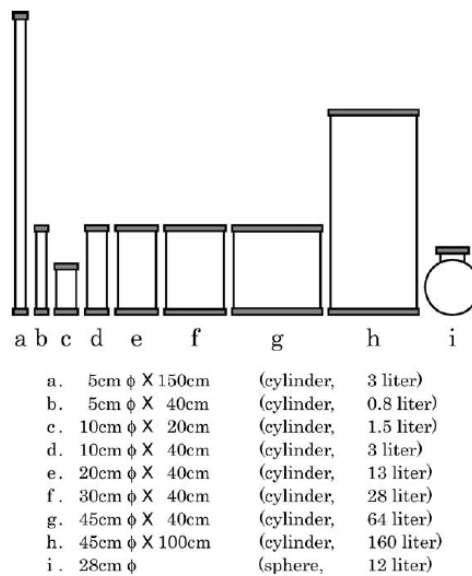


Figura 4-13: Apparato sperimentale [16]

Si tratta non solo di vessel di vetro cilindrici caratterizzati da diversi diametri e altezze, ma anche di un vessel sferico di vetro.

I vessel cilindrici, eccetto quello con il diametro maggiore (45 cm ϕ x 100 cm) e quello più alto (5 cm ϕ x 150 cm), sono stati equipaggiati con una valvola di sfogo con un set-point di 10 psig, per scaricare la sovrappressione. Il vessel di tipo USBM (5 cm ϕ x 150 cm) è stato dotato invece di una valvola elettromagnetica e di 3 valvole di attuazione, mentre il vessel sferico non ha richiesto l'installazione di nessun tipo di valvola per scaricare la sovrappressione all'esterno.

Caratteristica comune a tutti i vessel sono gli elettrodi di tungsteno atti a generare la scintilla di ignizione per la durata di 0.15 s.

Tutti i vessel, eccetto quello di tipo USBM, sono stati equipaggiati con una ventola per consentire la miscelazione dei gas prima dell'ignizione.

Caratteristica comune a tutti gli esperimenti interessati da miscele vicine al limite di infiammabilità, era il cambio di direzione della propagazione della fiamma incipiente, una volta toccata la parte superiore del vessel. Questo fenomeno è da attribuirsi a diversi fattori: quando la fiamma sale verso l'alto dal punto in cui si ha l'ignizione, i gas incombusti che riempiono lo spazio attorno alla fiamma, vengono riscaldati. Allo

stesso tempo i gas caldi che stanno reagendo, si accumulano appena sotto il coperchio nella zona centrale, formando la zona di reazione. A questo punto la fiamma può innescarsi nella zona di reazione e iniziare a propagarsi verso il basso, inglobando gas incombusti. Questo fenomeno sembra avvenire non solo quando si ha l'accumulo di gas caldi, che danno ulteriore energia alla fiamma iniziale che ha raggiunto la parte superiore del vessel, ma anche nel momento in cui gas caldi incombusti favoriscono la propagazione verso il basso di miscele con composizioni vicine al limite di infiammabilità.

Le pareti del vessel interagiscono termicamente con la fiamma, la loro temperatura è inferiore a quella della fiamma stessa che dissipa calore per conduzione e riflessione. Ecco perché il rapporto superficie/volume è un parametro importante: minore è il suo valore minore sarà il contributo delle pareti del vessel. La forma sferica è il miglior compromesso in tal senso.

Se il diametro del vessel è piccolo, la fiamma incipiente può essere significativamente rafforzata dal calore irradiato dalla fiamma stessa e riflesso dalle pareti. In un vessel cilindrico, la riflessione del calore è concentrata lungo la linea centrale.

I limiti di infiammabilità misurati utilizzando il vessel di tipo USBM (5 cm \varnothing x 150 cm) sono i più vicini tra loro. Data l'altezza del vessel non è facile per la fiamma incipiente raggiungere la parte superiore, questo fa sì che risenta dell'effetto delle pareti. Nel momento in cui la fiamma incipiente si sposta verso l'alto lungo la linea centrale del cilindro, può ricevere calore dalla sua riflessione lungo le pareti del vessel, ma non dalla zona vicina al coperchio del vessel, per questo l'energia della fiamma viene gradualmente dissipata nell'ambiente, fino a che la fiamma non si spegne.

Se invece il vessel utilizzato durante l'esperimento ha dimensioni 45 cm \varnothing x 100 cm, dopo 0.4 s dall'ignizione, la larghezza della fiamma non cresce ulteriormente, come invece negli altri vessel. È stato dimostrato che se l'altezza del vessel è minore di 100 cm, la riflessione del calore sulla parte superiore favorisce la crescita della fiamma incipiente; mentre se l'altezza del vessel è significativa, l'accumulo dei gas nella parte superiore e quindi il fenomeno della riflessione, è ridotto. Il vessel di 45 cm \varnothing x 100 cm permette di ottenere gli stessi risultati circa i limiti di infiammabilità che si osserverebbero nello spazio libero, dal momento che la fiamma non è influenzata dal contributo delle pareti e della parte superiore del vessel.

Se altezza e diametro sono sufficientemente piccoli, l'accumulo di gas caldi, il riscaldamento di gas incombusti e la riflessione del calore nella parte superiore del vessel, fanno sì che la zona di infiammabilità dedotta sperimentalmente sia più elevata che in vessel caratterizzati da altezze e diametri significativi, dove il contributo degli effetti di cui sopra è minore.

Si è dimostrato che se il vessel è cilindrico, le dimensioni ottimali da ricercare sono 30 cm \varnothing x 60 cm.

Per quanto riguarda invece vessel sferici, il vessel sferico da 12 L assicura gli stessi risultati del vessel cilindrico 45 cm Ø x 100 cm.

Va inoltre specificato che un eccesso di energia di ignizione fa sì che l'intervallo di infiammabilità misurato sperimentalmente sia più esteso. Quindi è essenziale adottare condizioni di ignizione adeguate a ogni tipologia di vessel.

5 Duecento anni di misure

Conoscere i punti di forza e i limiti dei diversi apparati utilizzati per gli esperimenti atti all'individuazione dei limiti di infiammabilità, permette di analizzare in modo critico i risultati ottenuti.

Britton [17] ha pubblicato un interessante articolo che riassume in modo esaustivo i metodi che nel tempo sono stati standardizzati e utilizzati, al fine di calcolare i limiti di infiammabilità relativi soprattutto a composti idrocarburici.

Dal 1816 al 1915 vennero effettuati diversi esperimenti per il calcolo dei limiti di infiammabilità relativi a specie idrocarburiche, particolare attenzione venne riservata al metano. Venne dimostrata la dipendenza dei limiti di infiammabilità dalla propagazione della fiamma: la regione di infiammabilità è maggiore se la propagazione della fiamma è verso l'alto e non verso il basso.

Fu soltanto nel primo quarto del XX secolo che si evidenziò come i dati dipendessero strettamente dalla forma e dimensione del vessel utilizzato. In particolare, quando il vessel non era sufficientemente largo, l'intervallo di infiammabilità risultava minore (dato che il contributo delle pareti era trascurabile), mentre quando il vessel non era sufficientemente lungo da permettere alla fiamma di attraversare una sufficiente quantità di miscela gassosa, l'intervallo di infiammabilità risultava più grande. Negli anni seguenti, sulla scia di queste valutazioni, si pose particolare attenzione nell'assicurare che i limiti misurati non risentissero del contributo di interazione con le pareti e del calore residuo in eccesso dato dalla fonte di ignizione.

Nel 1915 Burrell e Oberfell [18] pubblicarono i risultati ottenuti da una serie di esperimenti effettuati su miscele metano e aria, impiegando una scatola di legno e vetro (Figura 5.1), con una capacità di 163 litri.

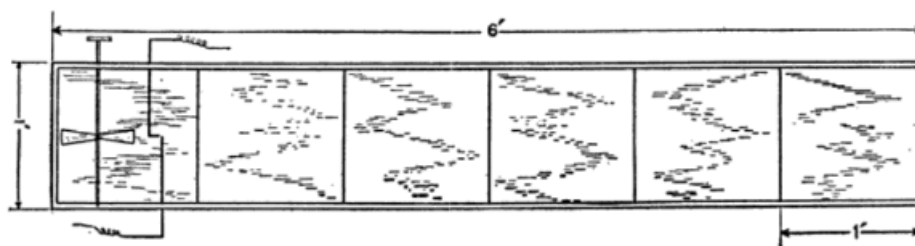


Figura 5-1: Apparato sperimentale [18]

Il ventilatore posto a una delle estremità serviva per miscelare i gas prima dell'ignizione, generata da due fili di rame posti accanto alla ventola, tra cui veniva fatta scorrere una corrente di 7 A a 220 V. L'apertura nella parte superiore della scatola venne coperta da uno spesso diaframma di carta. A seguito dell'ignizione dei gas, il diaframma si rompeva e fungeva da sfiato per i gas combusti. Negli esperimenti si dedusse un LFL di circa il 4.9% in metano, quando la propagazione della fiamma era verso l'alto. Questo valore era considerevole più basso di quello ottenuto da altri autori, e andava contro quanto affermato precedentemente sul fatto che LFL del metano non potesse essere inferiore al 5.4% in metano. Pensando che questa inconsistenza dei dati sperimentali ottenuti precedentemente, potesse essere dovuta alla presenza del diaframma, vennero eseguiti i medesimi esperimenti senza questo dispositivo. I risultati confermarono che la pressione dovuta alla presenza del diaframma di carta, forniva un contributo trascurabile. Negli esperimenti seguenti l'ignizione venne generata in alto e il diaframma fu posto sul fondo della scatola. Successivamente il punto d'ignizione e il diagramma furono invertiti. I limiti inferiori di infiammabilità ottenuti furono 5.4% / 5.6% in metano nel primo caso, e 5.7% / 5.8% in metano nel secondo. Quando la scatola veniva mantenuta in posizione orizzontale, il limite inferiore di infiammabilità misurato era tra 5.5% / 5.6 % in metano.

Gli esperimenti vennero poi ripetuti utilizzando una pipetta per esplosione Hempel (100 c.c.). I risultati furono limiti inferiori di infiammabilità attorno al 4.9% in metano.

Per il calcolo del limite superiore di infiammabilità, venne invece utilizzato un tubo di ferro alto 2.13 m e con un diametro di 30 cm. Si osservò che UFL era pari a 15% - 15.4% in metano se la propagazione avveniva verso alto, e 13.4% - 13.9% per propagazione verso il basso.

Il lavoro di Burrell e Oberfell [18] è di notevole interesse, perché non solo osservarono limiti di infiammabilità maggiori rispetto a quelli riportati dai loro contemporanei, ma i limiti dedotti sono consistenti con quelli misurati oggi.

Nell'articolo pubblicato da Britton [17] si fa riferimento anche a metodi più attuali per la misurazione dei limiti di infiammabilità, riportati di seguito.

5.1. Bureau de Mines : Tubo Verticale di 1.5 m

Molti dei test condotti da U.S. Bureau de Mines per miscele metano e aria, vennero eseguiti in apparati sperimentali composti da un tubo verticale di vetro.

Negli anni '40 era risaputo che la propagazione verso l'alto della fiamma in un tubo avente un diametro inferiore a 5 cm e una lunghezza minore di 1m, nella maggior parte dei casi comportava un intervallo di infiammabilità maggiore. In tubi dal diametro elevato si osservavano invece UFL maggiori.

Nel 1952 Coward e Jones [6] aumentarono la lunghezza del tubo a 1.5 m per assicurare che l'eccesso di calore dato dall'ignizione avesse tempo sufficiente per allontanarsi

dalla zona di fiamma. La parte inferiore del tubo veniva inizialmente immersa nel mercurio perché fosse sigillata, mentre la parte superiore veniva aperta solo poco prima dell'ignizione della miscela. Il mercurio aveva la funzione di prevenire la formazione di umidità all'interno del tubo, che si era precedentemente riscontrata quando la sezione finale veniva immersa in acqua. Si era infatti osservato che l'umidità non andava a influenzare significativamente LFL, ma UFL in mancanza di ossigeno, anche nel caso in cui fossero assenti reazioni chimiche. Questo perché l'aria satura contiene più vapore acqueo e conseguentemente una concentrazione di ossigeno minore dell'aria secca.

In Figura 5.2 è riportato l'apparato strumentale che Coward e Jones [6] utilizzarono:

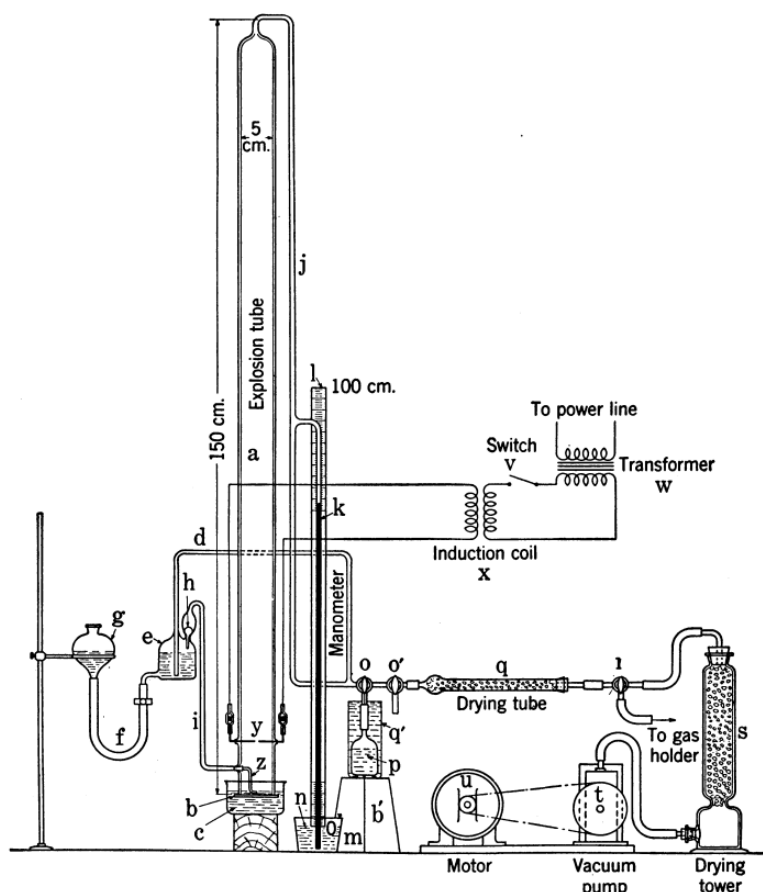


Figura 5-2: Apparato sperimentale [6]

- a) Tubo di vetro dove la miscela viene testata
- b) Piatto di vetro per chiudere la parte inferiore
- c) Mercurio per sigillare

Negli anni '80 si raggiunse un accordo generale nell'osservare le seguenti condizioni per ottenere misure dei limiti di infiammabilità:

- L'apparecchiatura consistente in un tubo verticale di 5 - 8 cm di diametro e almeno 1.5 m di lunghezza;
- Durante l'esperimento, il tubo è aperto nella parte inferiore (o almeno in contatto con l'atmosfera) a una temperatura di 20°C;
- L'ignizione ha luogo nella parte inferiore grazie a un'adeguata fonte di energia;
- Una miscela è considerata infiammabile se, a seguito dell'ignizione, la fiamma si propaga dalla parte superiore del tubo.

È stato discusso a lungo se fossero attendibili i limiti di infiammabilità osservati quando la propagazione della fiamma era rivolta verso il basso, e se i limiti calcolati quando la fiamma si propagava verso l'alto fossero il risultato di fattori esterni che permettevano alla fiamma di propagarsi in presenza di un insieme limitato di condizioni. Recenti studi hanno dimostrato la necessità di adottare i limiti calcolati osservando la propagazione della fiamma verso l'alto.

Coward e Jones [6] testarono molte miscele utilizzando il tubo verticale, tra cui ammoniaca e idrogeno in aria. In questo caso l'esperimento venne eseguito in piccoli tubi con propagazione della fiamma verso il basso. I risultati furono in accordo con la legge di Le Chatelier.

Questa metodologia, sebbene sia molto utile ai fini della sicurezza, presenta però delle limitazioni:

- Non è possibile stabilire la concentrazione di carburante prima dell'ignizione. Quindi può sopraggiungere l'errore umano nella lettura della pressione durante l'ingresso di aria, o la composizione della miscela può variare notevolmente se trascorre troppo tempo tra il contattato con l'atmosfera e l'ignizione;
- Non è possibile determinare i limiti di infiammabilità al variare di condizioni iniziali di temperatura e pressione. Il tubo in vetro non è in grado di sopportare sforzi elevati, e questo può rappresentare anche un pericolo per l'operatore stesso, nel momento in cui si abbia un incremento di pressione troppo elevato durante gli esperimenti;
- Non è possibile misurare le sovrappressioni generate dalla propagazione della fiamma.

5.2. Standard DIN 51649 & prEN1839

Le metodologie DIN 51649 e prEN1839, descritte negli omonimi standard, nonché in [17], non prevedono la propagazione della fiamma per il calcolo dei limiti di infiammabilità, ma la misurazione della concentrazione di carburante minima e massima, a cui si osserva la fiamma. L'apparato è composto da un tubo di vetro verticale 30 cm x 6 cm di diametro, chiuso ad una estremità e dotato di sfiati nella parte superiore. L'ignizione avviene grazie ad una scintilla a 6 cm dalla parte inferiore del tubo. La fiamma non ha quindi necessità di propagarsi fino alla parte superiore dello strumento, che è troppo corto per permettere al calore in eccesso dato dall'ignizione, di dissiparsi. Nello standard prEN1839 più aggiornato, alla fiamma viene richiesto di raggiungere almeno 10 cm dall'arco elettrico che genera l'ignizione e dissipa 5 J in 500 ms. La fiamma è visibile da subito sopra il punto di innesco, all'interno della miscela di gas caldi, riscaldati dall'arco elettrico. I limiti osservati perciò non tengono conto dell'auto-propagazione della fiamma in determinate condizioni iniziali di temperatura e pressione.

I risultati ottenuti da queste misurazioni sono in disaccordo con quelli riscontrati per mezzo della sfera da 20 L, utilizzando il criterio dell'aumento totale di pressione del 7%: i limiti di infiammabilità dedotti utilizzando il metodo dello standard DIN 51649 sono significativamente maggiori. I risultati ottenuti sono quindi paragonabili a quelli osservati in larghi vessel. Nella Tabella 5.1 sono riportati i risultati ottenuti dal Bureau de Mines [17] utilizzando una sfera da 20 L e il criterio dell'aumento totale di pressione del 7%:

Tabella 5.1: Confronto dei dati ottenuti dal Bureau de Mines [17]

	LFL	UFL
Metano	5.0±0.1%	15.7±0.2%
Propano	2.05±0.05%	9.8±0.2%

Per la deduzione del limite superiore di infiammabilità del propano venne utilizzata una sfera di 25.5 m³, sfruttando sia l'aumento di pressione che l'analisi dei gas prodotti.

I limiti di infiammabilità calcolati utilizzando le metodologie DIN 51649 e prEN1839, per alcani di basso peso molecolare, sono in disaccordo con quelli ottenuti in grandi volumi di gas. Se si considerassero altri carburanti la differenza potrebbe essere ancora più elevata, a seconda del calore di combustione, diffusività e temperatura di ignizione.

Nonostante i risultati scoraggianti, non si abbandonarono queste metodologie, bensì si tentò di ottenere dati confrontabili con quelli osservati in vessel più larghi,

adottando un criterio di incremento di pressione più basso. Utilizzando una sfera da 20 L con ignizione centrale e un criterio di aumento di pressione del 2%, si trovarono dati più concordi con la metodologia DIN 51649.

Il criterio dell'aumento totale di pressione del 7% viene descritto nello standard ASTM E-2079. L'aumento di pressione è generalmente del 3% per l'ignizione in aria o azoto e 5-6% per gas la cui composizione è esterna ai limiti di infiammabilità. L'aumento di pressione viene sottratto dall'aumento totale per raggiungere il valore netto.

L'aumento totale di pressione per definire un limite, è solitamente $\geq 10\%$. In alcuni casi si è però visto che un valore $\geq 12\%$ incrementa la ripetibilità. Termocoppie adatte allo scopo, vengono utilizzate per discriminare i casi in cui vi è incertezza.

Il criterio del 2% risulta essere troppo basso per poter essere utilizzato in vessel di volume inferiore ai 20 L, dal momento che vi è una probabilità maggiore di essere nella zona di dissipazione dell'aumento di pressione.

Per le ragioni appena esposte, si raccomanda di non utilizzare i dati derivanti da questa metodologia per confronto con quelli ottenuti grazie ad apparati moderni, o per la validazione di modelli predittivi.

5.3. ASTM : Cono di fiamma

La metodologia riportata nell'ultima revisione dello standard ASTM E-681 del 2017 e riassunta in [17] prevede l'utilizzo di un'ampolla di vetro del volume di 5 L dotata di ignizione centrale. La propagazione della fiamma viene descritta come il movimento dal punto di ignizione verso l'alto o il basso lungo le pareti o almeno entro 13 mm da esse, determinato dall'osservazione visiva. Nello standard non vengono riportati i dati ottenuti per i diversi carburanti, ma grazie a test che si sono svolti nel corso del tempo è stata confermata la ripetibilità e la riproducibilità per diversi idrocarburi volatili.

Per composti per cui l'ignizione potrebbe risultare difficoltosa, come gli idrocarburi alogenati, si preferisce utilizzare un'ampolla di 12 L.

La fiamma in entrambe le varianti di test, deve dare evidenza di auto propagazione all'esterno del pennacchio verticale di gas caldi generato dagli elettrodi, diversamente da quanto accade nei test a vessel chiuso, dove la propagazione della fiamma all'esterno dei gas caldi, viene dedotta con un criterio di aumento di pressione.

Nonostante sia spesso usato in letteratura, questa metodologia presenta non pochi limiti:

- Non è possibile analizzare la composizione della miscela per validare quanto osservato;
- La massima sovrappressione all'interno dell'ampolla non deve essere superiore ai 6.9 kPa, perché il vetro di cui è fatta non sopporterebbe sforzi così elevati.

Questo non permette di indagare il comportamento dei limiti di infiammabilità ad alte pressioni e rappresenta un possibile rischio per l'operatore stesso.

- La forma sferica del vessel non è adatta per la misurazione dei limiti di infiammabilità per fiamme che si propagano verso l'alto.

5.4. ASTM : Test in vessel chiuso

I test che utilizzano un vessel chiuso, soprattutto se di acciaio, assicurano risultati più accurati e una maggior riproducibilità, nonché una maggior flessibilità dato che questo apparato può essere controllato da remoto e permette di investigare diverse variabili, tra cui l'alta pressione. L'operatore può scegliere e impostare la composizione della miscela direttamente su un computer, quindi viene di molto ridotta l'incertezza delle misurazioni, che si è riscontrata per le metodologie descritte nei paragrafi precedenti, legata all'impossibilità di misurare e controllare la composizione della miscela.

Nonostante non sia la soluzione migliore per fiamme che si propagano verso l'alto, la forma sferica è l'unica che permette di simulare il comportamento dei limiti di infiammabilità in un grande volume di gas, minimizzando il contributo delle pareti.

Non essendo possibile l'osservazione visiva della miscela per motivi di sicurezza, scelta fondamentale è il criterio che si vuole adottare per discriminare l'infiammabilità. Solitamente viene utilizzato il criterio di aumento di pressione del 7% o maggiore, come già discusso in precedenza. Tuttavia non è semplice determinare il valore di sovrappressione per le diverse miscele: se questo valore è troppo grande, l'intervallo di infiammabilità sarà maggiore, viceversa sarà minore.

La variabile della scelta del criterio utilizzato introduce incertezza ed è importante che si tenga in considerazione il contributo dell'ignizione, sia in termini di eccesso di calore, che di pressione. Non solo la strumentazione utilizzata per l'ignizione genera essa stessa calore e un aumento di pressione, ma favorisce la combustione locale della miscela in una regione ad alta temperatura, anche se non si registra l'espansione dei gas, soprattutto se si intende misurare LFL. Questo perché il limite inferiore di infiammabilità è inversamente proporzionale alla temperatura, quindi quando l'ignizione scalda un piccolo volume di gas, questo può dar luogo ad una fiamma, sebbene nel vessel vi sia una miscela esterna ai limiti di infiammabilità.

Quando si ha la combustione di idrocarburi, i prodotti principali sono anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O) in fase gas e ad alte temperature. L'aumento di entalpia non solo favorisce l'espansione dei gas interessati dalla combustione, ma scalda anche i gas incombusti che circondano la zona di reazione, favorendo la loro espansione.

In un vessel chiuso con una rampa di aumento di temperatura fissa, si registra un aumento proporzionale di pressione, dato dall'espansione dei gas e vapori, generalmente del 5-6% in un vessel sferico di 5 L con ignizione centrale data da un filo

fusibile, che dissipa 30 J in 5 ms. Una tale sovrappressione non è legata alla propagazione della fiamma, bensì all'espansione dei gas dovuta al calore dissipato dalla miscela non interessata dalla combustione, quindi l'operatore dovrebbe scegliere un criterio che abbia un valore di riferimento esterno alla regione di diffusione. Il criterio di aumento di pressione proposto dallo standard ASTM – E981 è del 7%.

Tuttavia bisogna tenere in considerazione che l'aumento di pressione dipende dalle seguenti variabili:

- Energia di ignizione
Se è inferiore a 30 J, in letteratura si trova solitamente 10 J, l'aumento di temperatura è meno rilevante e di conseguenza lo è anche quello di pressione.
- La scelta dell'elemento che favorisce l'ignizione
A parità di energia emessa, il contributo della sorgente di ignizione è maggiore, se la scelta ricade su un filo fusibile e non su elettrodi a scintilla che generano un arco elettrico.
- La posizione della sorgente di ignizione
Se localizzata sul fondo, la propagazione verso l'alto della fiamma interessa la maggior parte della miscela presente nel vessel. Se l'ignizione in un vessel sferico è centrale, si osserverà la propagazione della fiamma lungo un piccolo cono poco al di sopra del punto di ignizione, nonostante tutta la miscela presente nel vessel ricada all'interno della regione di infiammabilità, quindi si registrerà un aumento di pressione inferiore a quello misurato in presenza di ignizione sul fondo del vessel.
- Dimensioni del vessel
A parità di condizioni, in un vessel dal volume maggiore, si registra una minore espansione di gas, dato che nel volume è presente una maggior quantità di miscela, quindi l'incremento di pressione registrato non è così accentuato come risulterebbe se i test fossero eseguiti in un vessel più piccolo.

Quindi più il vessel è grande e l'energia di ignizione bassa, più il criterio di aumento di pressione scelto dovrà essere stringente, soprattutto se gli elementi che favoriscono l'ignizione sono posizionati al centro del vessel.

Come osservato in [17], in letteratura generalmente viene utilizzata la sfera suggerita dallo standard ASTM E-981, di volume compreso tra 5 e 20 L, con ignizione centrale, sebbene solo una piccola parte della miscela di gas venga interessata dalla combustione.

Un apparato sperimentale composto da un tubo di diametro tra 20 e 30 cm, con ignizione sul fondo e un'altezza di 1 - 1.5 m, sarebbe più sensitivo dato che in questo

caso la propagazione della fiamma verso l'alto interesserebbe tutta la miscela gassosa in esame. Questa tipologia di test è particolarmente indicata per esperimenti ad alte pressioni e temperature, dato che si registra un aumento di pressione nell'ordine del 100%, ben più grande del valore di riferimento del 7%, che in vessel sferici è considerato essere indicativo della propagazione della fiamma. Va inoltre osservato che il tubo verticale favorisce una pulizia più agevole rispetto al vessel sferico, caratteristica da non sottovalutare dato che depositi sulle pareti o sull'elemento di ignizione andrebbero a inficiare i test successivi.

La scelta del materiale dell'apparato risulta molto importante: se le miscele sono composte da H_2 o CO , anche in minima parte, è preferibile l'utilizzo del quarzo a quello dell'acciaio, per prevenire fenomeni di interazione con le pareti e conseguentemente errori nella valutazione dei limiti di infiammabilità.

5.5. Chemiluminescenza e Analisi spettrale

Mashruk [19] facendo tesoro degli esperimenti e dei risultati ottenuti fino ad allora, impiegò un bruciatore a vortice tangenziale, per test a pressione atmosferica e temperatura iniziale di 288 K.

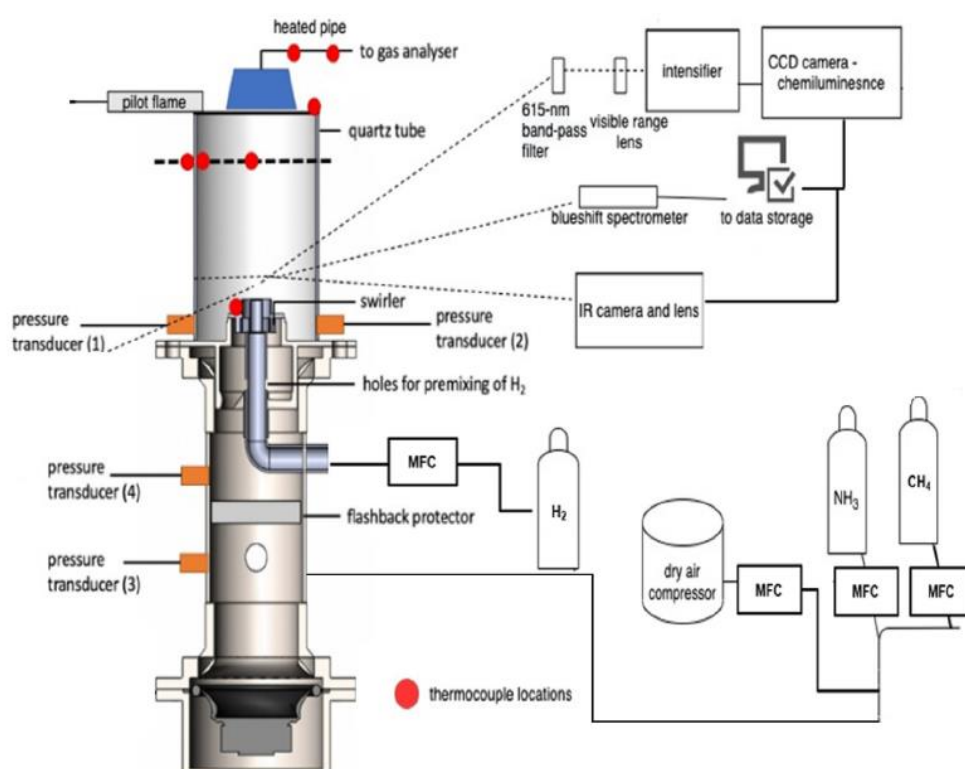


Figura 5-3: Apparato sperimentale [19]

Il bruciatore venne alimentato da una soluzione premiscelata di ammoniaca, metano e idrogeno in diverse percentuali. Per evitare il fenomeno del flashback, cioè del movimento della fiamma in direzione opposta, fino al raggiungimento della camera di premiscelazione, venne aggiunta una protezione nella parte inferiore.

Vennero impiegati controllori di portata massica EL-FLOW con precisione dello 0.5% in un intervallo di portata 15-95%.

Le percentuali di azoto (NO, NO₂, N₂O), acqua, ossigeno e ammoniaca vennero misurate grazie all'analizzatore laser Emerson CT5100 Quantum Cascade, a una frequenza di 1 Hz e una temperatura di campione pari a 190°C. Fu inoltre utilizzata una linea riscaldata per evitare la condensazione del vapor d'acqua. Una webcam Logitech C270 venne impiegata per monitorare la stabilità della fiamma a 5 cm di distanza.

Per verificare tracce di chemiluminescenza delle varie specie, vennero montate due telecamere LaVision CCD. Infine venne puntato uno spettrometro verso il cuore della fiamma per misurare lo spettro di emissioni durante la combustione.

Grazie alla strumentazione avanzata e ad alcuni accorgimenti come il tubo di quarzo, la protezione per il flashback e l'analizzatore di gas posto in testa, le misurazioni effettuate si dimostrarono estremamente accurate.

I risultati dati dalla chemiluminescenza, Figura 5.4, mostrano come la diversa composizione iniziale della miscela vada a influire sulla produzione di radicali OH·, CH·, NH· e NH₂·. La produzione di queste specie non è costante lungo tutta la fiamma, ma varia all'aumentare della quantità di ammoniaca, dove la fiamma ha uno spessore maggiore. La produzione di radicali OH·, CH· e NH· diminuisce all'aumentare della quantità di ammoniaca nel carburante, viceversa la formazione della specie NH₂· è favorita all'aumentare del contenuto di ammoniaca, come si può evincere anche dai risultati dell'analisi spettrale.

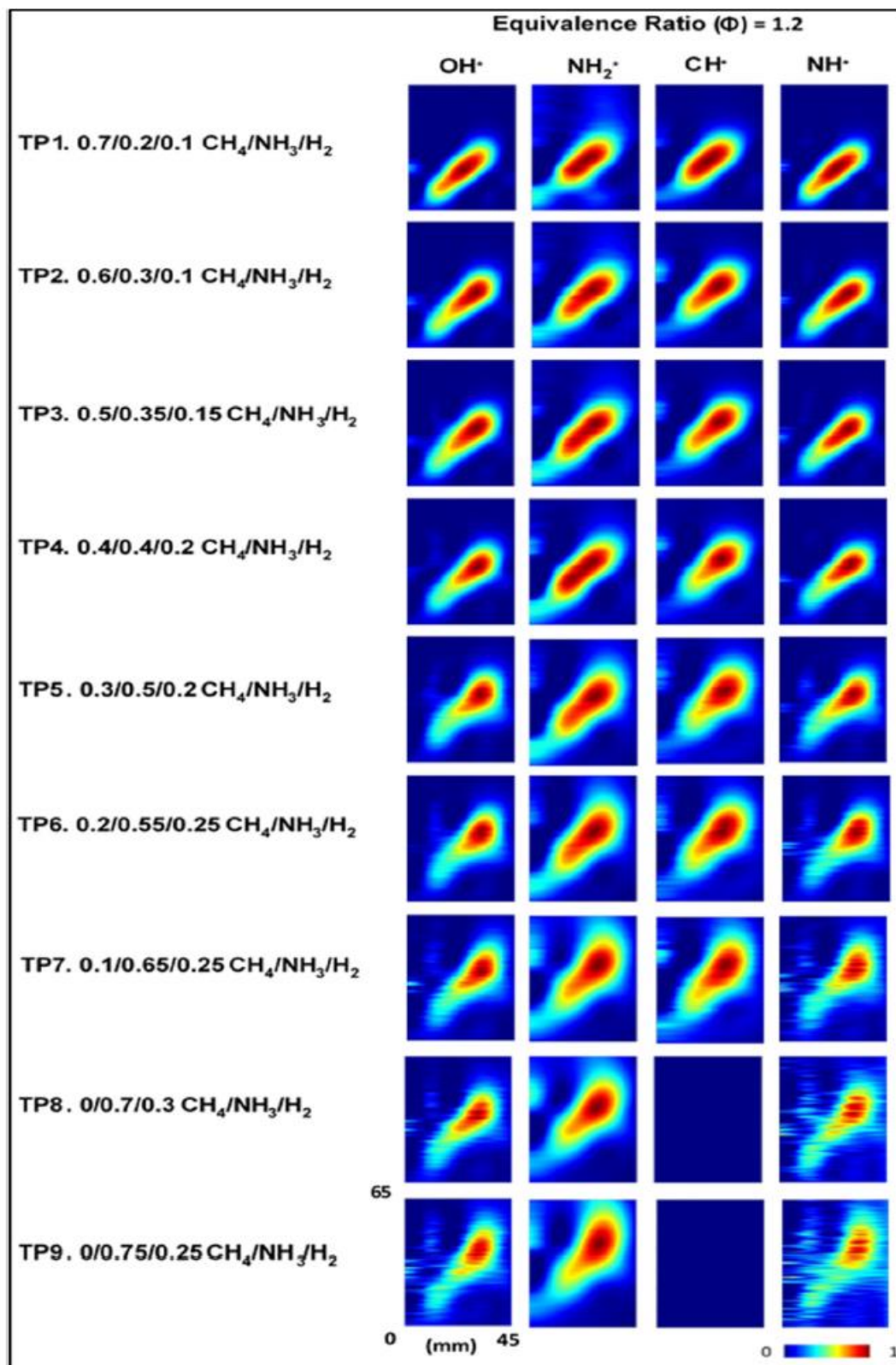


Figura 5-4: Risultati dell'analisi di chemiluminescenza [19]

6 Modelli predittivi per il calcolo dei limiti d'infiammabilità

Storicamente i limiti di infiammabilità venivano predetti con funzioni empiriche, che proprio per la loro natura basata sull'esperienza diretta, ben si applicavano al caso specifico, ma perdevano di generalità quando veniva modificata una variabile. Di qui l'esigenza di trovare metodi predittivi, che ben si adattavano a ogni condizione. Di seguito sono riportati alcuni esempi.

6.1. La regola di Le Chatelier

Nel 1891 Le Chatelier propose una correlazione per il calcolo di LFL per miscele combustibile e aria:

$$LFL_{mix} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} \right]^{-1} \quad (26)$$

y_i : funzione molare del combustibile puro

LFL_i : limite inferiore di infiammabilità per il combustibile puro

L'Eq. (26) mostra come LFL della miscela sia compreso tra i valori di LFL minimo e massimo relativi ai combustibili miscelati.

Questa relazione venne dedotta da Le Chatelier a seguito di numerosi esperimenti che interessarono un apparato sperimentale da lui stesso ideato: un tubo di vetro di 30 mm di diametro e una lunghezza di 300 mm con un'apertura a un'altezza di 20 mm. Collegato a questo tubo ve ne era un altro più in basso del diametro di 10 mm e una lunghezza di 25 mm. A differenza del primo, questo secondo tubo venne graduato per permettere una più facile determinazione del volume in esame.

Per indurre una diminuzione di pressione nel tubo, questo veniva posto in verticale e immerso in 20 mm di acqua, per chiudere la piccola fessura posta nella parte superiore. Grazie alla depressione così generata, i gas disciolti in acqua venivano catturati e il cilindro graduato permetteva di conoscere in ogni momento non solo il volume in esame, ma anche la pressione all'interno del tubo: facendo sì che il livello all'interno del tubo più stretto fosse uguale a quello al suo esterno, la pressione all'interno dell'apparecchiatura raggiungeva quella atmosferica.

A questo punto per permettere un'ottima miscelazione della miscela, il tubo veniva agitato.

L'ignizione veniva favorita da una fiamma in prossimità dell'apertura lasciata a contatto con l'atmosfera: se la fiamma era in grado di propagarsi fino all'estremità inferiore del tubo, allora la miscela veniva considerata infiammabile.

I limiti di questo apparato sperimentale sono notevoli:

- Si considera la propagazione della fiamma verso il basso;
- Non c'è modo di analizzare la composizione della miscela;
- La sorgente di ignizione non assicura ripetibilità, non essendo standardizzata;
- La lunghezza del tubo non era sufficiente a garantire che la propagazione della fiamma fosse auto sostenuta.

Le Chatelier, resosi conto lui stesso della poca affidabilità dei risultati ottenuti, nel 1989 raccolse i risultati ottenuti riguardanti 31 specie. Questa volta però non furono più utilizzati due tubi di diverso diametro collegati tra loro, ma un'ampolla di 21 litri. Venne osservato che molte sostanze in prossimità di LFL rilasciano una quantità di energia pari a 12-13 cal, e dal momento che per la maggior parte delle sostanze analizzate LFL è minore del 10% della concentrazione del combustibile, la differenza tra gli LFL di queste sostanze è trascurabile, quindi devono bruciare all'incirca alla stessa temperatura di fiamma.

La legge di Le Chatelier non ha solo evidenze sperimentali, ma può essere anche derivata sfruttando la termodinamica.

Come descritto da [20], considerando un sistema adiabatico, è possibile scrivere il bilancio di energia in condizioni stazionarie:

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_p = n_c \Delta h_c + n_p \Delta h_p = 0 \quad (27)$$

Δh_c = entalpia specifica relativa al combustibile

Δh_p = entalpia specifica relativa ai prodotti di combustione

n_c = moli di combustibile

n_p = moli dei prodotti di combustione

Gas combustibili e non hanno la stessa temperatura e pressione iniziali e raggiungono la temperatura adiabatica (T_{ad}) a pressione costante:

$$\Delta H = n_c \Delta h_c + n_p \int_{T_i}^{T_{ad}} c_{p,prod} dT \sim n_c \Delta h_c + n_p C_{p,prod} (T_{ad} - T_i) = 0 \quad (28)$$

$C_{p,prod}$ = calore specifico dei prodotti di combustione, considerato costante nell'intervallo di temperatura considerato

T_i = temperatura iniziale

Riarrangiando:

$$\frac{n_c}{n_p} \sim \frac{C_p \Delta T}{-\Delta h_c} \quad (33)$$

Dato che in prossimità di LFL $n_c \ll n_p$, n_p si può considerare pari alle moli totali:

$$\frac{n_c}{n_p} = x_c = LFL = \frac{C_p \Delta T}{-\Delta h_c} \quad (29)$$

L'Eq. (29) dimostra come LFL sia proporzionale al calore di combustione del combustibile.

La regola di Le Chatelier venne poi confermata da esperimenti successivi eseguiti a diverse pressioni e temperature iniziali, tra cui Kondo [21]. Nel suo lavoro analizzò 86 miscele composte da 9 sostanze in percentuali variabili, eseguendo i propri esperimenti sfruttando la metodologia proposta dallo standard ASTM-E681. Osservò che in molti casi i risultati erano in accordo con quanto predetto dalla legge di Le Chatelier, e che la differenza più significativa si era riscontrata per la miscela monossido di carbonio e ammoniaca in rapporto 3 : 1, dove sperimentalmente venne osservato un valore di LFL pari al 15.2 vol%, a fronte di un valore predetto pari al 14.32 vol%. La seconda differenza più importante tra valore sperimentale e predetto si osservò per la miscela formiato di metile e ammoniaca: 10.94 vol% a dispetto di un valore calcolato del 10.31 vol%.

La legge di Chatelier permette di predire LFL di molti composti e miscele con sorprendente precisione, ma non è accurato in egual modo per tutte le miscele.

6.2. Il metodo CAFT

Il metodo CAFT (Calculated Adiabatic Flame Temperature) è molto utile per predire il comportamento di specie termo controllate, conoscendo solo i valori di temperatura, pressione e composizione iniziali.

Sfrutta il concetto di temperatura limite di fiamma: se si restringe l'intervallo di infiammabilità si può ottenere un solo limite di miscele a una data temperatura. La temperatura limite di fiamma fu introdotta da Le Chatelier che in diverse miscele osservò la stessa energia rilasciata in corrispondenza di LFL, come spiegato nel paragrafo 6.1.

Solitamente vengono usati dei Software per l'applicazione del metodo CAFT, quali ad esempio SuperChems e Equilibrium System For Windows (EQS4WIN), OpenSMOKE++. Come descritto in [20], in entrambi i casi l'operatore deve solo inserire il numero N di specie che parteciperanno alle reazioni di combustione e il programma genererà una matrice composti-elementi il cui rango sarà dato dal numero di equazioni linearmente indipendenti NA, derivanti da vincoli stechiometrici imposti dal processo. Le reazioni necessarie per il calcolo verranno stimate come NR = N - NA, dato che le moli di atomi iniziali rimangono costanti.

Per ogni reazione è possibile quindi scrivere:

$$n_j = n_j^0 + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{ik} \lambda_k \quad (30)$$

n_j = moli della specie j

n_j^0 = moli iniziali della specie j

ν_{ik} = coefficiente stechiometrico della specie i-esima alla k-esima reazione

λ_k = grado di avanzamento della k-esima reazione

Ogni sistema reagente è poi caratterizzato da altre equazione, di seguito riportate.

L'equazione stechiometrica:

$$\sum_{j=1}^n x_j = 1 \quad (31)$$

x_j = frazione molare della specie j

Perché la composizione sia all'equilibrio, $K_k(T; \lambda_k)$ deve essere costante:

$$K_k(T; \lambda_k) = \prod_i a_{ik}(T, P, P_0, \lambda_k)^{\nu_{ik}} = \exp \left[- \frac{\Delta G_{R,k}^0(T; P_0)}{RT} \right] \quad (32)$$

a_{ik} = attività della i -esima specie nella k -esima reazione ed è calcolata a pressione e temperatura ambiente, assumendo che la miscela si comporti come un gas ideale

P_0 = pressione allo stato di riferimento

$\Delta G_{R,k}^0(T; P_0)$ = variazione dell'energia libera di Gibbs della k -esima reazione a temperatura T e pressione P_0 . Utilizzando l'equazione di Van't Hoff è possibile calcolare questa variabile sfruttando $\Delta H_{R,k}^0(T; P_0)$

Il bilancio di energia in condizioni stazionarie:

$$\frac{d(nu)}{dt} = \dot{n}_{in} h_{in} - \dot{n}_{out} h_{out} = 0 \quad (33)$$

$$\dot{n}_{in} h_{in} = \dot{n}_{out} h_{out} \quad (34)$$

$$n^0 \sum_{i=1}^n x_i \left[\Delta h_{f,i}(T_{rif}) + \int_{T_{rif}}^{T_{in}} C_{p,i} dT \right] = n \sum_{i=1}^n x_i \left[\Delta h_{f,i}(T_{rif}) + \int_{T_{rif}}^{T_{ad}} C_{p,i} dT \right] \quad (35)$$

$$\sum_{i=1}^n n_i^0 \left[\Delta h_{f,i}(T_{rif}) + \int_{T_{rif}}^{T_{in}} C_{p,i} dT \right] = \sum_{i=1}^n n_i \left[\Delta h_{f,i}(T_{rif}) + \int_{T_{rif}}^{T_{ad}} C_{p,i} dT \right] = \quad (36)$$

$$= \sum_{i=1}^n (n_i + \sum_{k=1}^{NR} \nu_{ik} \lambda_k) \left[\Delta h_{f,i}(T_{rif}) + \int_{T_{rif}}^{T_{in}} C_{p,i} dT \right] \quad (37)$$

Semplificando:

$$\sum_{i=1}^n n_i^0 \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p,i} dT - \sum_{k=1}^{NR} \lambda_k [\nu_{ik} \Delta h_{f,i}^0(T)] = 0 \quad (38)$$

$$\sum_{i=1}^n n_i^0 \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p,i} dT - \sum_{k=1}^{NR} \lambda_k \Delta H_{R,k}^0(T) = 0 \quad (39)$$

Nell'Eq. (39) il primo termine rappresenta l'energia necessaria, perché la miscela raggiunga T_{ad} da T_0 , mentre il secondo termine descrive l'energia rilasciata durante la combustione a temperatura T .

Risolvendo quindi il sistema non lineare, composto dalle Eq. (30), (31), (32) e (39) grazie all'ausilio dei software, l'operatore viene a conoscere la composizione all'equilibrio e la temperatura adiabatica di fiamma relativa.

Per il caso più semplice che interessa una sola reazione, con C_p e ΔH_R costanti, l'Eq. (39) diventa:

$$\Delta T_{ad} = - \left[\frac{\lambda \Delta H_R}{n^0 C_{p,mix}} \right] \quad (40)$$

A seguito di vari esperimenti, tra cui quelli condotti da C. V. Mashuga e D. A. Crowl [5], i limiti di questa metodologia furono evidenti:

- Non vi è alcuna correlazione matematica che suggerisca il valore corretto di CAFT da utilizzare a seconda del combustibile in esame, solitamente viene scelto un valore di CAFT tra 1000 e 1500 K, basandosi sull'esperienza;
- Non sempre è possibile utilizzare lo stesso valore limite per il calcolo di LFL e UFL, perché questi limiti sono interessati da meccanismi cinetici diversi, che portano alla formazione di specie differenti;
- Per un singolo combustibile un CAFT limite non è valido per ogni condizione iniziale, dato che con l'aumento di temperatura e pressione, l'intervallo di infiammabilità aumenta;
- Se due specie della stessa miscela hanno CAFT limite diversi, quando viene scelto un valore soglia, questo metodo porta a stimare erroneamente una parte della zona di infiammabilità.

Ne consegue che il metodo del calcolo della temperatura di fiamma adiabatica, deve essere usato solo quando la miscela in esame è composta da combustibili con CAFT simili, al momento in cui la fiamma si estingue. Quest'ultima affermazione si è però dimostrata valida solo nel calcolo di LFL e non di UFL, questo metodo può essere usato solo per la predizione di LFL.

6.3. Metodo della velocità laminare di fiamma

La velocità di fiamma (S_L) è una proprietà fondamentale della miscela: fissate composizione, temperatura e pressione, raccoglie gli effetti relativi alla diffusività, esotermicità e reattività del sistema in esame.

Rappresenta un elemento fondamentale nella descrizione del fenomeno della combustione, perché è la manifestazione di tutte le reazioni che vi partecipano. Quindi è molto importante misurare correttamente la velocità di fiamma, perché permette di validare i meccanismi cinetici proposti, che sono alla base della modellazione del fenomeno della combustione.

L'andamento della velocità di fiamma in funzione del fattore di equivalenza ha la tipica forma a campana, come viene mostrato nell'esempio in Fig. 6.1.

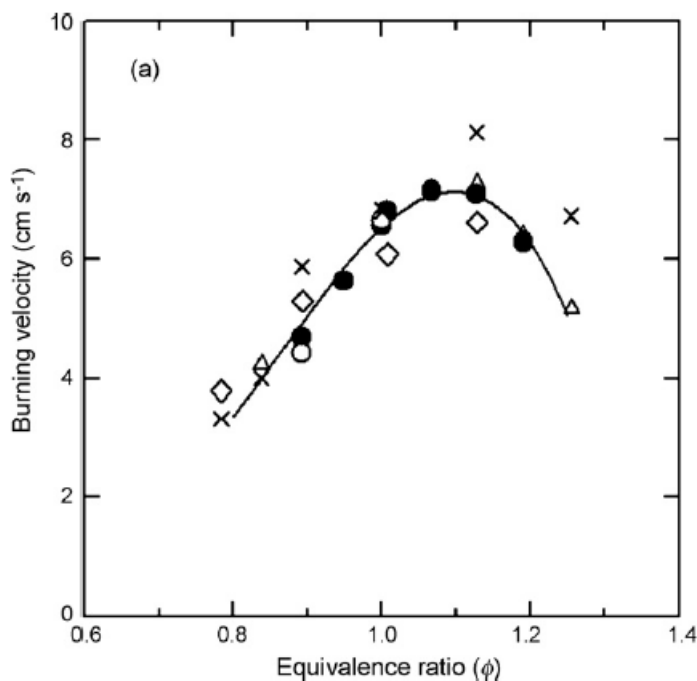


Figura 6-1: Andamento velocità di fiamma [28]

Il picco della curva si raggiunge generalmente intorno a $\phi = 1$, quindi in condizioni stechiometriche.

Gli estremi della campana sono i valori di minimo e massimo: ridurre o aumentare rispettivamente i valori dei fattori di equivalenza corrispondenti, porta all'estinzione della fiamma, dato che vengono raggiunti LFL e UFL.

Alcune specie come metanolo e idrogeno, data la loro reattività, mostrano piccole deviazioni dal comportamento appena descritto.

Generalmente a parità di condizioni, combustibili che presentano una velocità di fiamma maggiore, sono in grado di sostenere la fiamma per un intervallo di φ più ampio, dal momento che la loro reattività permette l'innesco di un maggior numero di reazioni.

La prima teoria per predire i valori di velocità laminare di fiamma, fu proposta da Mallard e Le Chatelier nel 1883 e nonostante sia ormai ampiamente superata, è utile per meglio comprendere quali siano le variabili che influenzano la velocità di fiamma laminare. Nella Fig. 6.2 viene rappresentata la propagazione del fronte di fiamma nello spazio, in funzione della temperatura. Si distinguono due zone principali:

- La Zona 2, chiamata δ , dove avviene la combustione e quindi dove si concentrano tutte le reazioni di conversione del combustibile, per questo è caratterizzata dalla generazione di calore;
- La Zona 1 è invece interessata dal flusso di calore proveniente dalla Zona 2.

Le temperature minima e massima della zona δ , sono rispettivamente T_i (temperatura di ignizione) e T_{ad} (temperatura adiabatica). La temperatura di ignizione non è un parametro definito, ma certamente ricade tra la temperatura di ingresso e quella adiabatica.

Le ipotesi iniziali sono:

- Fiamma adiabatica, omogenea, premiscelata e laminare;
- Fronte di fiamma piatto, geometria monodimensionale;
- Pressione costante;
- La fiamma raggiunge lo stato stazionario.

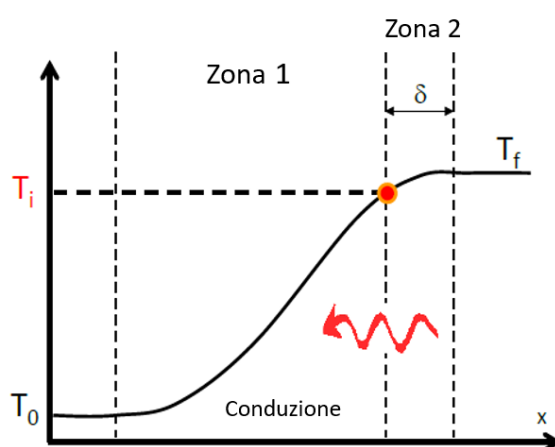


Figura 6-2: Schematizzazione della teoria di Mallard e Le Chatelier

Con queste assunzioni l'equazione di trasporto di energia può essere scritta come:

$$\dot{m} c_p \frac{dT}{dz} = \frac{d}{dz} \left(k \frac{dT}{dz} \right) \quad (41)$$

$$\rho S_L c_p \frac{dT}{dz} - \frac{d}{dz} \left(k \frac{dT}{dz} \right) = 0 \quad (42)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\rho S_L c_p T - k \frac{dT}{dz} \right) = 0 \quad (43)$$

$$\rho S_L c_p T - k \frac{dT}{dz} = \text{cost} = S_L T_0 \quad (44)$$

$$S_L T - \alpha \frac{dT}{dz} = S_L T_0 \quad (45)$$

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_{z=0} = \frac{(T_f - T_i)}{\delta} = \frac{S_L}{\alpha} (T_i - T_0) \quad (46)$$

Sapendo che:

$$\delta = S_L \tau = S_L \frac{\rho}{\dot{\omega}} = \frac{S_L}{k^*} \quad (47)$$

τ = tempo di reazione

ρ = densità della miscela

$\dot{\omega}$ = rateo di reazione per volume

k^* = costante di Glassman

Sostituendo:

$$S_L = \frac{\alpha (T_f - T_i)}{\delta (T_i - T_0)} = \sqrt{\alpha \left(\frac{\rho}{\dot{\omega}} \right)^{-1} \frac{(T_f - T_i)}{(T_i - T_0)}} = \sqrt{\alpha k^* \frac{(T_f - T_i)}{(T_i - T_0)}} \quad (48)$$

Questo metodo non è basato sulla termodinamica né sulla cinetica, ma tiene in considerazione solo la conduttività e la diffusività dei relativi fenomeni.

Vi è una forte dipendenza della velocità di fiamma dalla diffusività α , quindi indirettamente dalla temperatura. Infatti la velocità laminare di fiamma è strettamente legata ai fenomeni di trasporto e alla produzione di radicali, per questo combustibili in grado di produrre in grande quantità radicali idrogeno, solitamente mostrano una reattività maggiore, grazie all'alta diffusività e reattività di questa specie.

Riarrangiando l'Eq. (48) come:

$$S_L = \frac{\alpha (T_f - T_i)}{\delta (T_i - T_0)} = \sqrt{\frac{k \dot{\omega} (T_f - T_i)}{\rho^2 \mu (T_i - T_0)}} \quad (49)$$

μ = viscosità dinamica

Osservando l'Eq. (49), la velocità di fiamma è inversamente proporzionale a δ : l'aumento della velocità di fiamma comporta una maggior quantità di combustibile nella zona di reazione, e quindi un incremento della temperatura ed entalpia di reazione. Nel momento in cui le perdite di calore per conduzione, che vanno a riscaldare i gas nella Zona 1, eguagliano o superano il calore generato all'interno della zona di reazione, la fiamma si spegne.

Il contributo della pressione non è descritto nell'Eq. (49), ma un suo aumento porta ad una riduzione di S_L , nonostante aumenti l'entalpia. Questo perché la pressione agisce sulla maggior parte delle reazioni di combustione, in modo da rallentare la velocità di fiamma, anche se contemporaneamente favorisce un maggior apporto di combustibile nella zona di reazione, generando così più calore di conversione del combustibile, che andrà a riscaldare i gas incombusti presenti nella Zona 1.

La velocità di fiamma è quindi un fattore limitante alla propagazione della fiamma:

$$\dot{m} = \rho S_L \quad (50)$$

\dot{m} = portata massica per una fiamma monodimensionale

A una maggiore portata massica corrisponde un maggior calore rilasciato dalla fiamma, quindi la velocità laminare di fiamma controlla la quantità di combustibile che è interessato dal processo di combustione. Non è necessario che S_L sia nulla, perché la fiamma si spenga: una miscela potrebbe essere non infiammabile a causa della sua incapacità di formare radicali necessari alla propagazione della fiamma.

S_L è un indice cinetico e una cinetica dettagliata è l'elemento fondamentale per la predizione dei limiti di infiammabilità.

Usando il metodo della velocità lineare di fiamma per la determinazione dei limiti di infiammabilità, i calcoli vengono effettuati in condizioni adiabatiche. Questa assunzione porta a stimare intervalli di infiammabilità maggiori, quindi S_L minori al momento dell'estinzione della fiamma, dato che non si tengono in considerazione fenomeni che avvengono sperimentalmente, quali:

- Effetto delle pareti, comunque trascurabile se un vessel di grandi dimensioni viene utilizzato;
- Irraggiamento della fiamma sulle pareti e conseguente dissipazione del calore.

Spalding [22] propose una teoria basata sulla conservazione del calore, dove le perdite di energia dovute all'irraggiamento fossero considerate nell'estinzione di una fiamma monodimensionale, stazionaria e piana (IODF - Ideal One-Dimensional Flame).

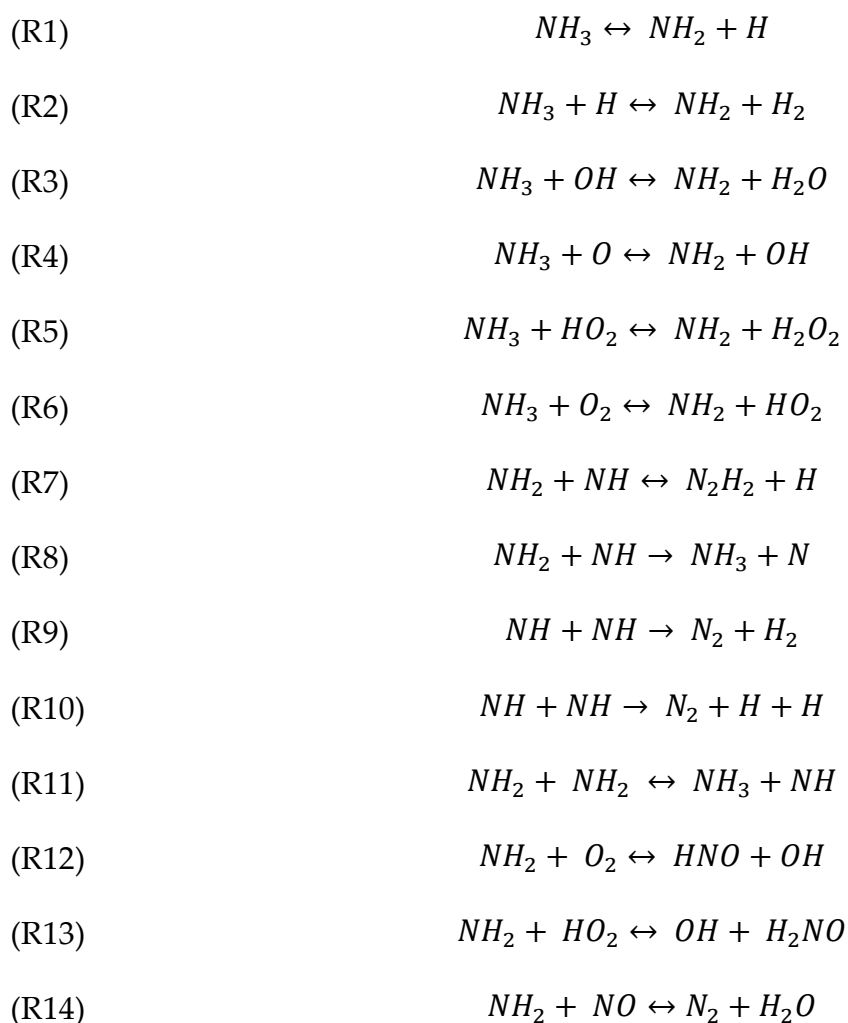
Riassumendo i limiti di infiammabilità dipendono da molte variabili e una fiamma ideale monodimensionale permette di tenerne conto in numero maggiore rispetto agli altri metodi:

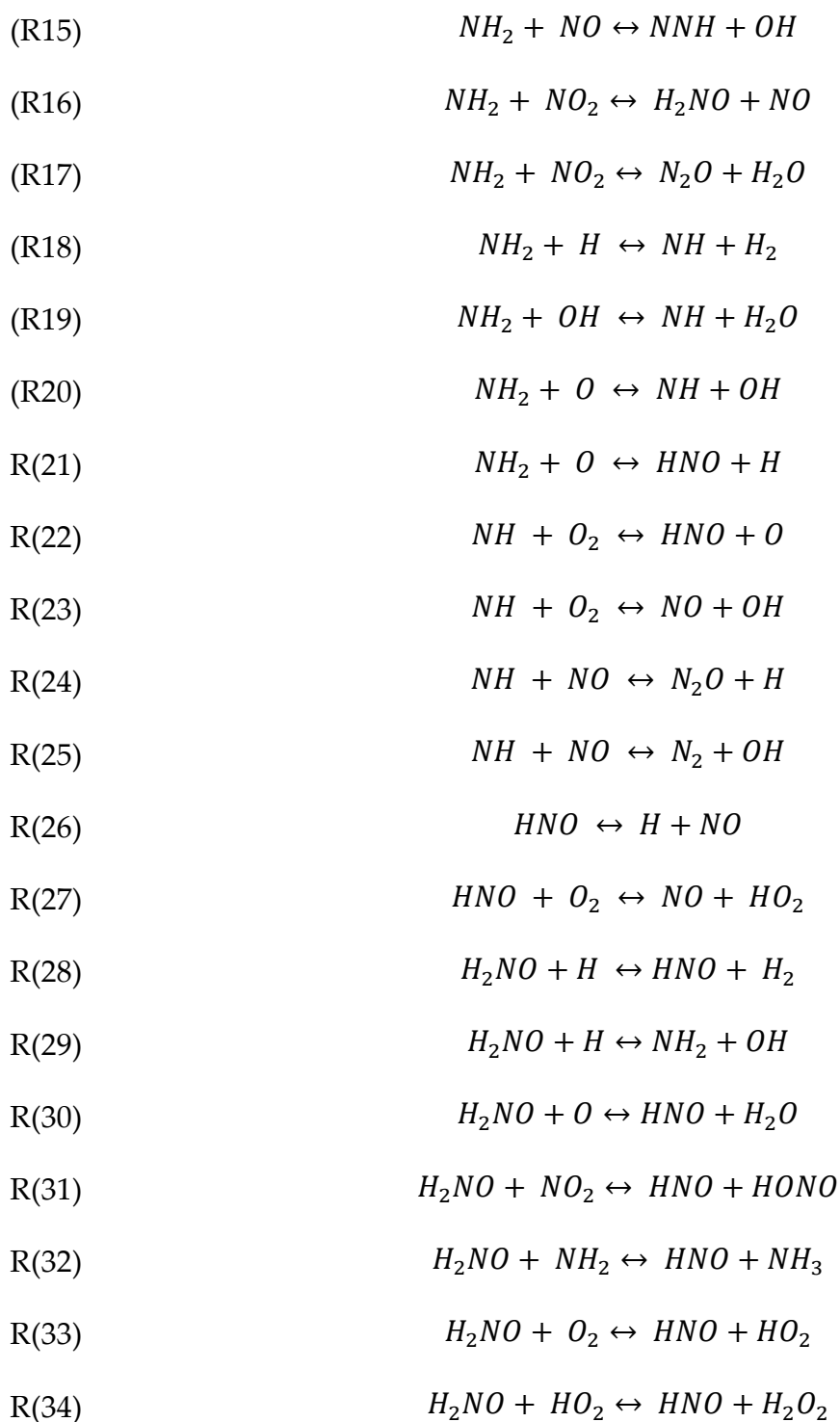
- Le perdite di calore per conduzione e il contributo dell'irraggiamento favorito dall'emissività dei gas prodotti;
- Se il materiale dell'apparato sperimentale è correttamente selezionato, non si incorre nella perdita di radicali dovuta all'effetto catalitico delle pareti, ma il modello non tiene in considerazione questa possibilità;
- Non vi sono effetti legati all'ignizione;
- Le simulazioni sono eseguite a pressione costante, quindi il contributo di pressione è parzialmente tenuto in considerazione. La pressione influenza non solo la reattività, ma anche il galleggiamento favorendo un comportamento non stazionario. Come già descritto nel Paragrafo 5.4, l'ignizione della miscela prossima a LFL produce un incremento di pressione del 7%, quindi così ridotto da poter essere trascurato;
- Il galleggiamento, essendo un fenomeno bidimensionale, non viene considerato nel modello;
- La cinetica è parte integrante del modello;
- I fenomeni diffusivi vengono tenuti in considerazione;
- L'allungamento della fiamma non viene considerato all'interno del modello.

7 Convalida della cinetica

7.1. Modello cinetico

Il modello cinetico che è stato adottato nell'utilizzo del metodo della velocità di fiamma ai fini del calcolo dei limiti di infiammabilità, è quello proposto da Stagni [23]. In questo modello le reazioni principali che interessano l'ossidazione dell'ammoniaca sono le seguenti:





7.2. Validazione del modello cinetico

La validazione è una procedura essenziale nello sviluppo di un modello predittivo.

Per il calcolo della velocità di fiamma laminare, è stato utilizzato il programma OpenSMOKE++, che ha permesso di svolgere simulazioni numeriche utilizzando una cinetica dettagliata, e ha consentito di tenere in considerazione la termodinamica e i fenomeni di trasporto relativi alle reazioni in esame. Infatti questo software, sviluppato utilizzando il linguaggio C++, permette di risolvere le equazioni differenziali ordinarie (ODE – Ordinary Differential Equations) che descrivono i processi di combustione [24].

Sono state prese in esame 10 miscele:

- $NH_3 + ARIA$
- $NH_3 + CO + ARIA$
- $NH_3 + CO + H_2 + ARIA$
- $NH_3 + H_2 + ARIA$
- $NH_3 + CH_4 + ARIA$
- $NH_3 + C_2H_6 + ARIA$
- $NH_3 + C_3H_8 + ARIA$
- $NH_3 + CH_3OH + ARIA$
- $NH_3 + C_2H_5OH + ARIA$
- $NH_3 + O_2 + He + Ar$

Se non diversamente specificato, la composizione molare dell'aria è stata considerata pari a $O_2 = 0.21 / N_2 = 0.79$.

Si è calcolata la velocità di fiamma per queste miscele, utilizzando il software OpenSMOKE++, in condizioni diverse di temperatura, pressione e composizione. Le 184 simulazioni effettuate sono riassunte in Tabella 7.1.

La maggior parte degli esperimenti è stata poi caricata in SciExpEM, piattaforma online progettata dal Politecnico di Milano e ancora in fase di sviluppo. Questo strumento non solo permette di raccogliere una gran quantità di dati, rendendogli fruibili a più utenti, ma anche di simulare gli esperimenti caricati usando OpenSMOKE++ come risolutore numerico, scegliendo tra diverse cinetiche a disposizione [25].

Nell' Appendice A. sono raccolti tutti i risultati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 7.1.

Tabella 7.1: Tabella riassuntiva di tutte le simulazioni effettuate per la convalida della cinetica

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.85 - 1.25	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[26]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.7 - 1.4	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	ASTM Standard E 681-01	[27]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.78 - 1.13	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[15]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.89 - 1.13	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[28]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm 3 atm 5 atm	0.9 - 1.2	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel cilindrico	[12]
NH ₃ + ARIA	298 K 373K 473 K 573 K	1 atm	0.8 - 1.25	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Brucciato a tubo	[29]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.9 - 1.3	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[30]
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm 2 atm 5 atm	0.6 - 1.5	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[30]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + ARIA	298 K	1 atm	0.9 - 1.3	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.25 / N ₂ = 0.75 O ₂ = 0.30 / N ₂ = 0.70 O ₂ = 0.40 / N ₂ = 0.60 O ₂ = 0.45 / N ₂ = 0.55	Vessel sferico	[30]
NH ₃ + ARIA	298 K	50 Torr 100 Torr 250 Torr 760 Torr 1500 Torr	0.85 - 1.5	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Microgravità	[31]
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	0.7 - 1.6	NH ₃ = 0.85 / H ₂ = 0.15 NH ₃ = 0.75 / H ₂ = 0.25 NH ₃ = 0.65 / H ₂ = 0.35 NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[26]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	1	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[32]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.85 / H ₂ = 0.15			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6			
				NH ₃ = 0.2 / H ₂ = 0.8			
NH ₃ = 0 / H ₂ = 1							
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	3 atm	1	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[32]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.85 / H ₂ = 0.15			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.2			
NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4							
NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6							

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	5 atm	1	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[32]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.85 / H ₂ = 0.15			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4							
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	1	NH ₃ = 0.75 / H ₂ = 0.25	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Bruciatore a tubo	[33]
				NH ₃ = 0.45 / H ₂ = 0.55			
				NH ₃ = 0.2 / H ₂ = 0.8			
				NH ₃ = 0 / H ₂ = 1			
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	1	NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[34]
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
				NH ₃ = 0 / H ₂ = 1			

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[35]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6			
NH ₃ + H ₂ + ARIA	323 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[35]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6			

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	373 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[35]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6			
NH ₃ + H ₂ + ARIA	423 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[35]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
				NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6			

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	473 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 1 / H ₂ = 0	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[35]
				NH ₃ = 0.95 / H ₂ = 0.05			
				NH ₃ = 0.9 / H ₂ = 0.1			
				NH ₃ = 0.8 / H ₂ = 0.2			
				NH ₃ = 0.7 / H ₂ = 0.3			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
NH ₃ = 0.4 / H ₂ = 0.6							
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm	0.6 - 1.3	NH ₃ = 0.667 / H ₂ = 0.333	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Bruciatore a tubo	[36]
				NH ₃ = 0.615 / H ₂ = 0.385			
				NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4			
				NH ₃ = 0.545 / H ₂ = 0.455			
				NH ₃ = 0.5 / H ₂ = 0.5			
NH ₃ = 0.455 / H ₂ = 0.545							

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 0.85 / H ₂ = 0.15	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 0.75 / H ₂ = 0.25	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 0.65 / H ₂ = 0.35	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + H ₂ + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 0.6 / H ₂ = 0.4	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + CO + ARIA	298 K	1 atm	0.7 - 1.7	NH ₃ = 0.8 / CO = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CO = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CO = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CO = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[26]
NH ₃ + CO + H ₂ + ARIA	298 K	1 atm 3 atm 5 atm	0.7 - 1.6	NH ₃ = 0.6 H ₂ = 0.2 CO = 0.2	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	298 K	1 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.8 / CH ₄ = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CH ₄ = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CH ₄ = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CH ₄ = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[26]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	298 K	1 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.5 / CH ₄ = 0.5 NH ₃ = 0.1 / CH ₄ = 0.9	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[13]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	298 K	1 atm 5 atm	0.2 - 1.4	NH ₃ = 0.9 / CH ₄ = 0.1 NH ₃ = 0.5 / CH ₄ = 0.5 NH ₃ = 0.1 / CH ₄ = 0.9	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[38]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	298 K	1 atm	0.2 - 1.4	NH ₃ = 0.7 / CH ₄ = 0.3 NH ₃ = 0.3 / CH ₄ = 0.7	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Vessel sferico	[38]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	298 K	1 atm 3 atm 5 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.8 / CH ₄ = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CH ₄ = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CH ₄ = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CH ₄ = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	348 K	1 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.8 / CH ₄ = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CH ₄ = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CH ₄ = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CH ₄ = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	398 K	2 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.8 / CH ₄ = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CH ₄ = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CH ₄ = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CH ₄ = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + CH ₄ + ARIA	448 K	3 atm	0.7 - 1.5	NH ₃ = 0.8 / CH ₄ = 0.2 NH ₃ = 0.6 / CH ₄ = 0.4 NH ₃ = 0.4 / CH ₄ = 0.6 NH ₃ = 0.2 / CH ₄ = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + C ₂ H ₆ + ARIA	298 K	1 atm	0.65 - 1.6	NH ₃ = 0.5 C ₂ H ₆ = 0.5 NH ₃ = 0.1 C ₂ H ₆ = 0.9	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[13]
NH ₃ + C ₃ H ₈ + ARIA	298 K	1 atm	0.8 - 1.4	NH ₃ = 0.5 C ₃ H ₈ = 0.5 NH ₃ = 0.1 C ₃ H ₈ = 0.9	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[13]

Miscela	Temperatura	Pressione	φ	Composizione molare del Combustibile	Composizione molare dell'Ossidante	Metodo di misura	Riferimento Bibliografico
NH ₃ + CH ₃ OH + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.7 - 1.8	NH ₃ = 0.8 CH ₃ OH = 0.2 NH ₃ = 0.6 CH ₃ OH = 0.4 NH ₃ = 0.4 CH ₃ OH = 0.6 NH ₃ = 0.2 CH ₃ OH = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + C ₂ H ₅ OH + ARIA	298 K 348 K 398 K 448 K	1 atm	0.7 - 1.6	NH ₃ = 0.8 C ₂ H ₅ OH = 0.2 NH ₃ = 0.6 C ₂ H ₅ OH = 0.4 NH ₃ = 0.4 C ₂ H ₅ OH = 0.6 NH ₃ = 0.2 C ₂ H ₅ OH = 0.8	O ₂ = 0.21 / N ₂ = 0.79	Metodo del flusso di calore (Heat Flux method)	[37]
NH ₃ + O ₂ + Ar + He	298 K	1 atm 1.5 atm 2 atm 5 atm 9 atm 15 atm	0.7 1.3	NH ₃ = 1	O ₂ = 0.2126 Ar = 0.3927 He = 0.1963	Vessel sferico	[39]

Eccezion fatta per miscele $NH_3 + CH_3OH + ARIA$, in cui il modello sottostima i dati sperimentali, dai risultati ottenuti si può notare un errore sistematico: nella zona ricca la tendenza del modello è quella di sovrastimare il risultato.

Per trovare una soluzione, non solo si è aggiunto il contributo dell'irraggiamento nella simulazione, ma sono stati implementati nel codice di OpenSMOKE++, i coefficienti di emissività relativi alle specie azotate, proposti da Nakamura [40].

Tabella 7.2: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per NO, espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40]

		$300 \leq T \leq 785$	$785 \leq T \leq 2500$
NO	C_0	3.09778 E+01	3.32933E+00
	C_1	-3.76125 E-01	4.96445E-03
	C_2	1.78622E-03	-1.94120E-05
	C_3	-4.19616e-06	2.00931E-08
	C_4	5.31065E-09	-9.88762E-12
	C_5	-3.49672E-12	2.40521E-15
	C_6	9.44469E-16	-2.33153E-19

Tabella 7.3: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per N_2O , espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40]

		$300 \leq T \leq 820$	$820 \leq T \leq 2500$
N_2O	C_0	9.47313E+01	2.72619E+01
	C_1	-1.05713+00	1.26580E-01
	C_2	4.90429E-03	-3.75408E-04
	C_3	-1.04877E-05	3.78748E-07
	C_4	1.16578E-08	-1.86324E-10
	C_5	6.67397E-12	4.55295E-13
	C_6	1.57665E-15	-4.43653E-18

Tabella 7.4: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per NH_3 , espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40]

		$300 \leq T \leq 1100$	$1100 \leq T \leq 2500$
NH_3	C_0	1.15691E+01	-5.10770E-02
	C_1	-3.56117E+04	-8.61034E+02
	C_2	3.33438E+07	9.23915E+06
	C_3	-7.08740E+09	-2.94040E+10
	C_4	2.26363E+11	3.65220E+13
	C_5	6.26830E+13	-1.29468E+16

Va sottolineato che il contributo dell'emissività delle specie azotate nella parte ricca della curva è inferiore a quello dell'acqua e dell'anidride carbonica, che si forma quando tra i combustibili vi sono specie idrocarburiche.

Di seguito vengono riportati alcuni esempi significativi tra le simulazioni effettuate, riassunte nella Tabella 7.1.

Si consideri che in tutti i grafici sono presenti due linee tratteggiate, che rappresentano i risultati ottenuti dai due modelli: quella grigia si riferisce al modello che non tiene conto del contributo dell'irraggiamento e dei coefficienti di [40], al contrario del modello rappresentato graficamente dalla linea arancione.

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 1 atm)

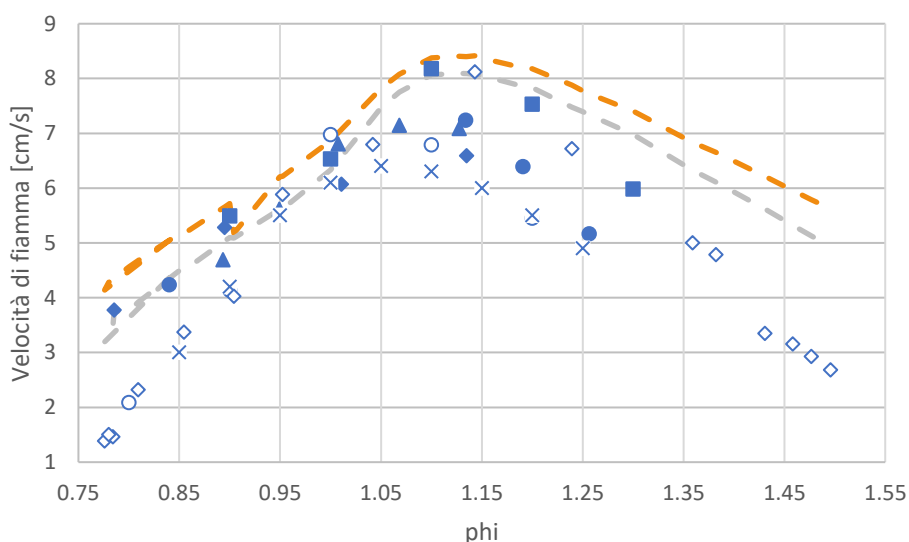


Figura 7-1: Dati sperimentali per una miscela ammoniac/aria a pressione e temperatura ambiente: cerchi [27], quadrati [30], rombi [15], triangoli [28], cerchi vuoti [12], croci [26], rombi vuoti [31]. Le linee tratteggiate rappresentano i risultati ottenuti dal modello: quella grigia non tiene in conto del contributo dell'irraggiamento e dei coefficienti di [40], al contrario di quella arancione

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 3 atm)

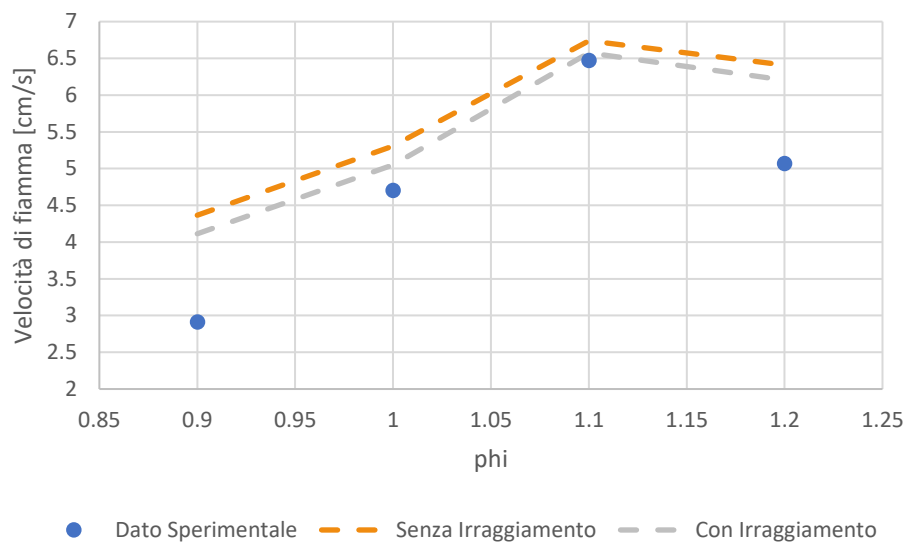


Figura 7-2: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/aria a 298 K e $P=3$ atm, sulla base dei dati sperimentali di [12]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 5 atm)

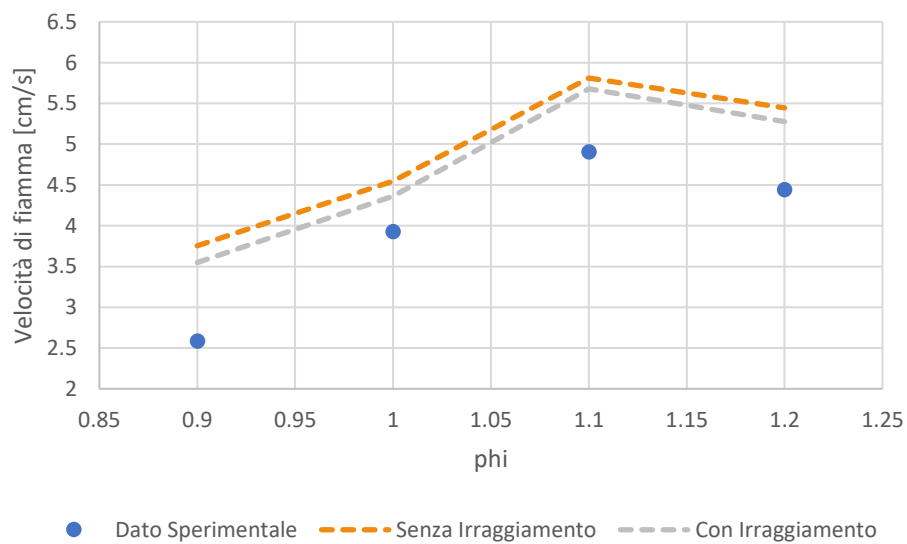


Figura 7-3: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/aria a 298 K e $P=5$ atm, sulla base dei dati sperimentali di [11]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, $\varphi = 0.9$)

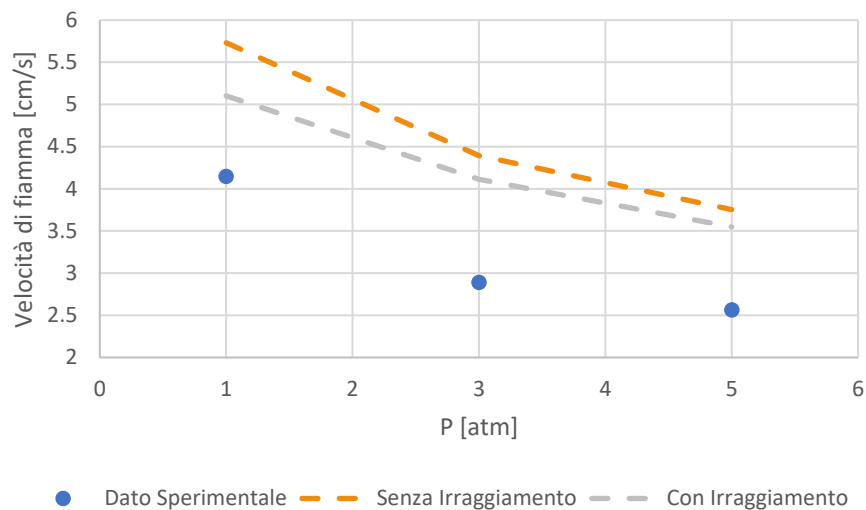


Figura 7-4: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniaca/aria a 298 K e $\varphi=0.9$, sulla base dei dati sperimentali di [11]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, $\varphi = 1$)

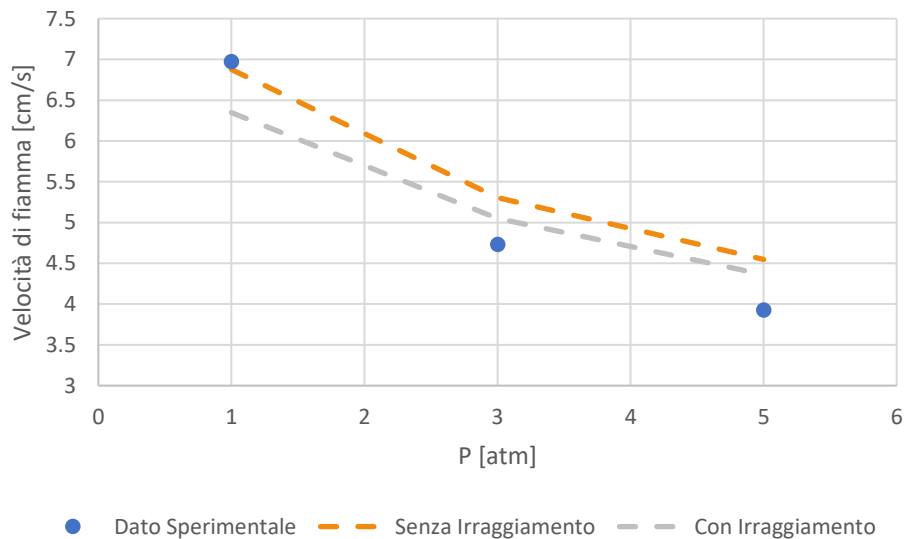


Figura 7-5: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniaca/aria a 298 K e $\varphi=1$, sulla base dei dati sperimentali di [11]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, $\varphi = 1.2$)

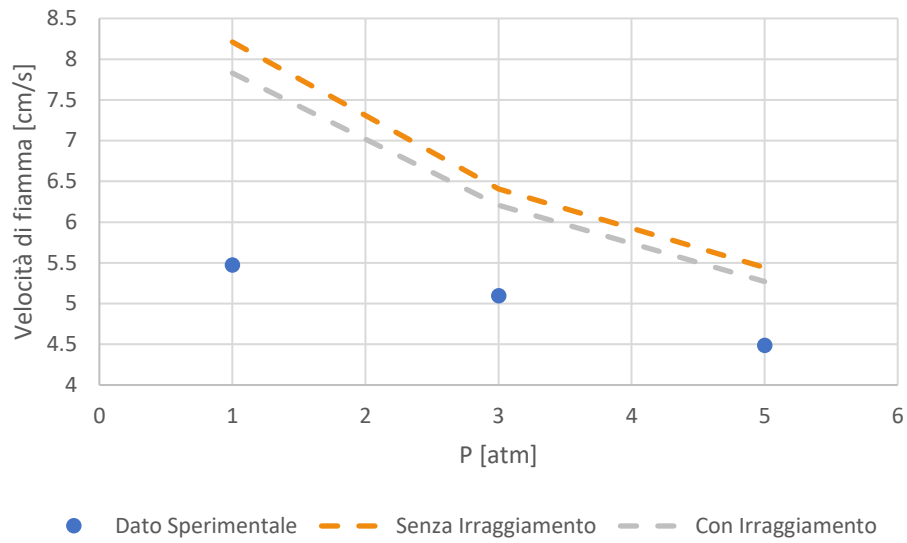


Figura 7-6: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/aria a 298 K e $\varphi=1.2$, sulla base dei dati sperimentali di [11]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $O_2 = 35\%$)

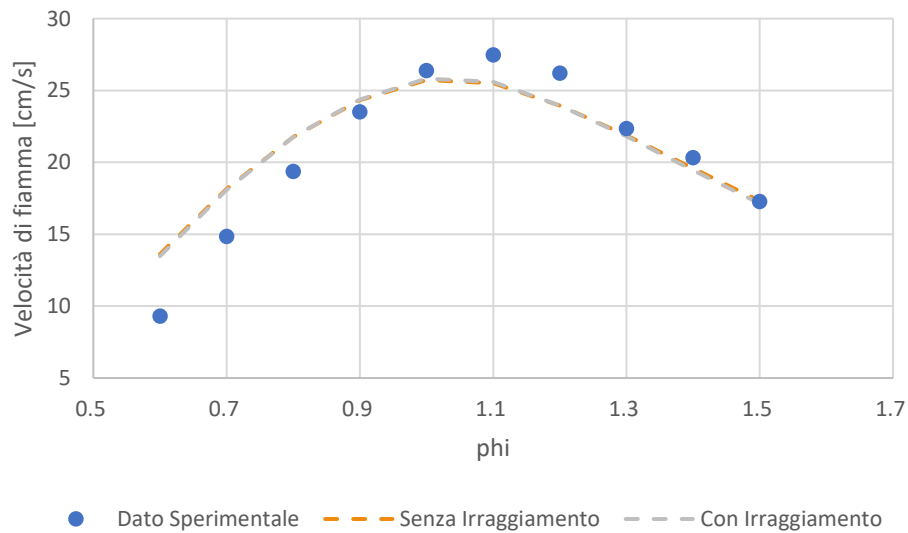


Figura 7-7: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e pressione atmosferica, sulla base dei dati sperimentali di [30]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 2 atm, $O_2 = 35\%$)

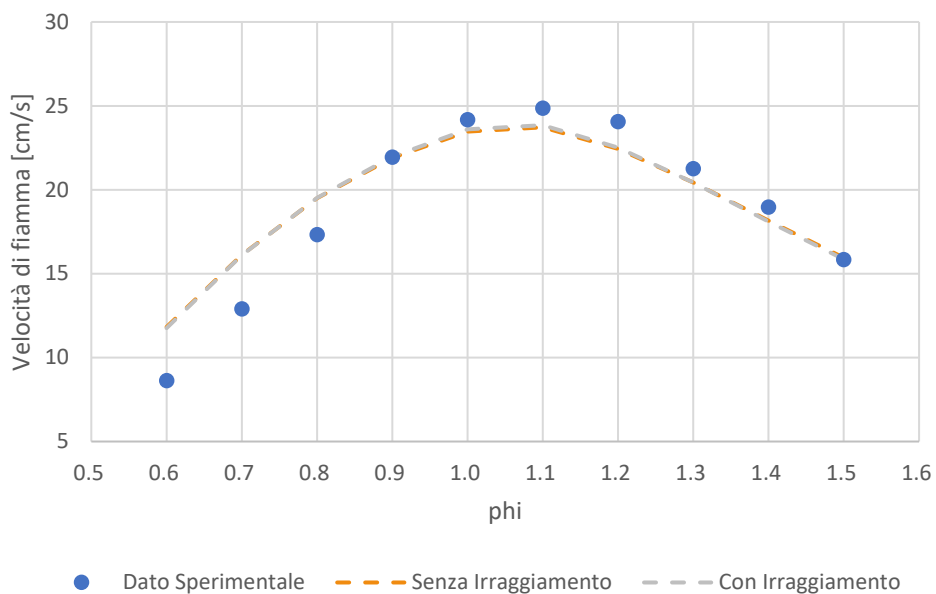


Figura 7-8: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e 2 atm, sulla base dei dati sperimentali di [27]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 5 atm, $O_2 = 35\%$)

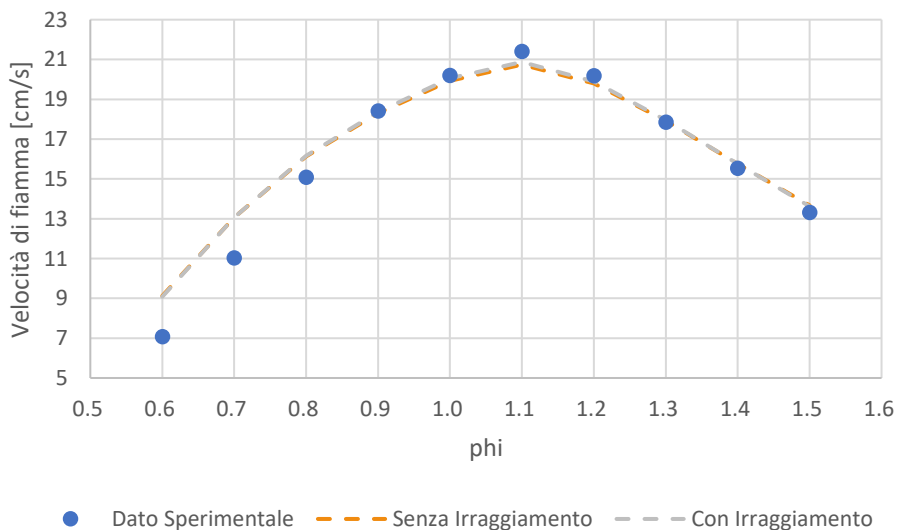


Figura 7-9: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e 5 atm, sulla base dei dati sperimentali di [27]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $\varphi = 0.7$)

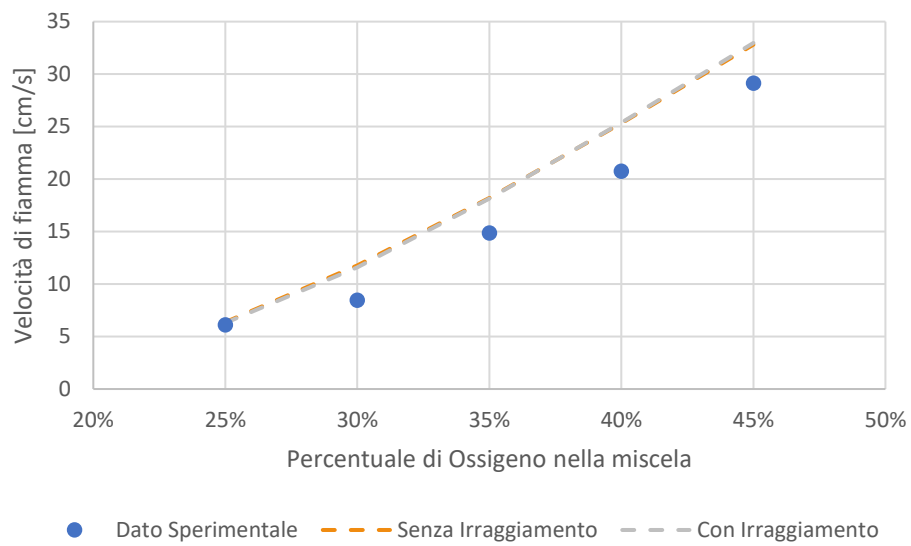


Figura 7-10: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e 1 atm e $\varphi = 0.7$, sulla base dei dati sperimentali di [27]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $\varphi = 1$)

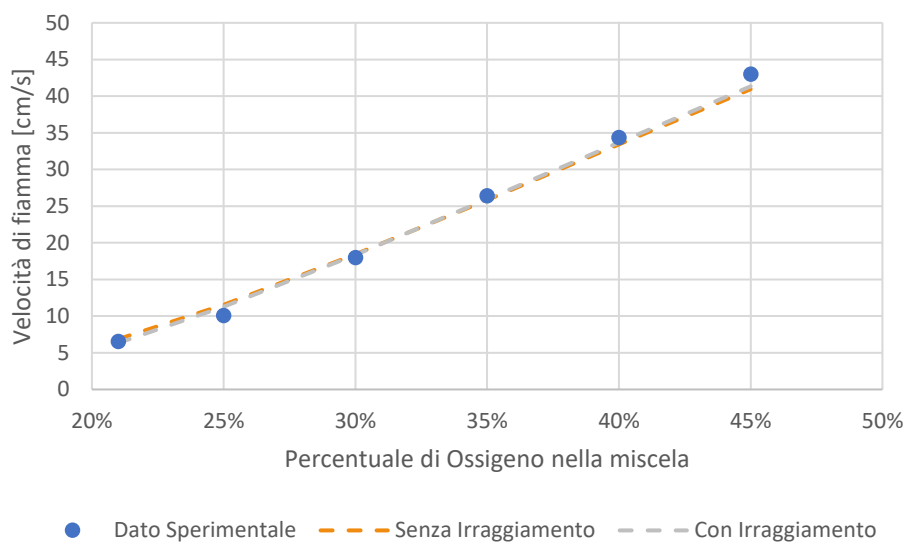


Figura 7-11: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e 1 atm e $\varphi=1$, sulla base dei dati sperimentali di [27]

$NH_3 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $\varphi = 1.5$)

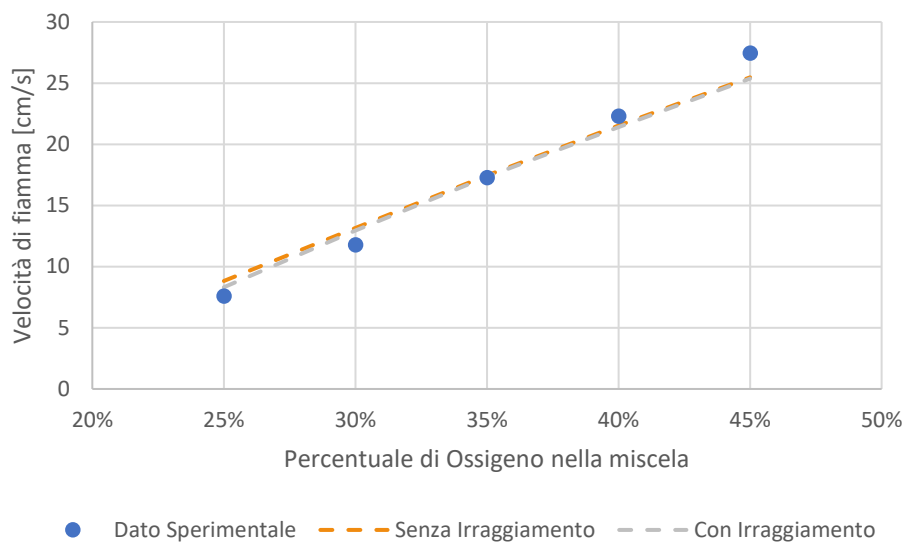


Figura 7-12: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e 1 atm e $\varphi=1.5$, sulla base dei dati sperimentali di [27]

$NH_3 + O_2 + Ar + He$ (298 K, $\varphi = 0.7$)

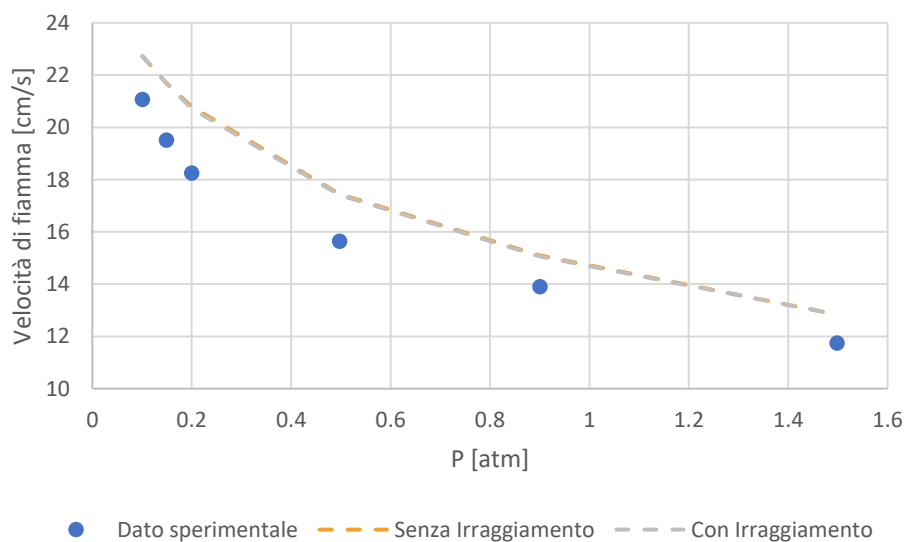


Figura 7-13: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/ossigeno/argon/elio a 298 K e $\varphi=0.7$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + O_2 + Ar + He$ (298 K, $\varphi = 1.3$)

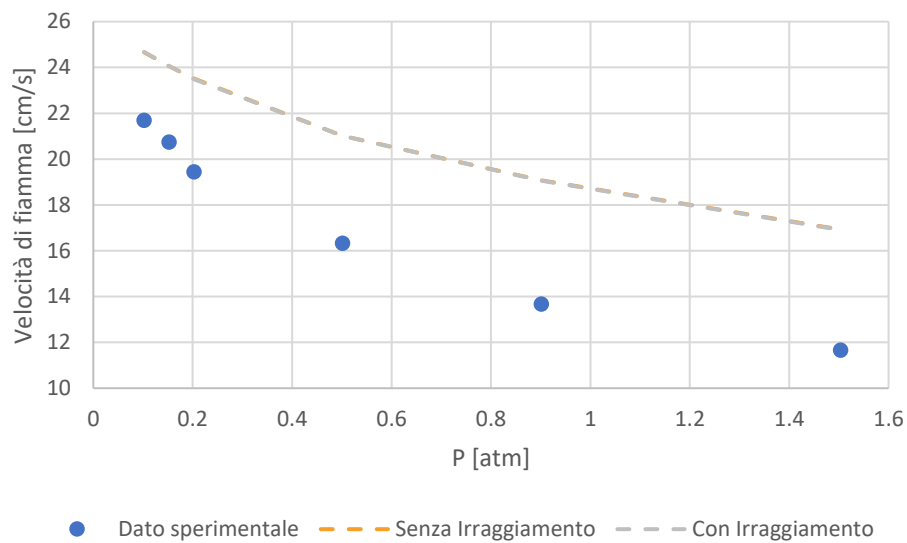


Figura 7-14: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/ossigeno/argon/elio a 298 K e $\varphi=1.3$, sulla base dei dati sperimentali di [36]

$NH_3 + CO + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CO = 0.2$)

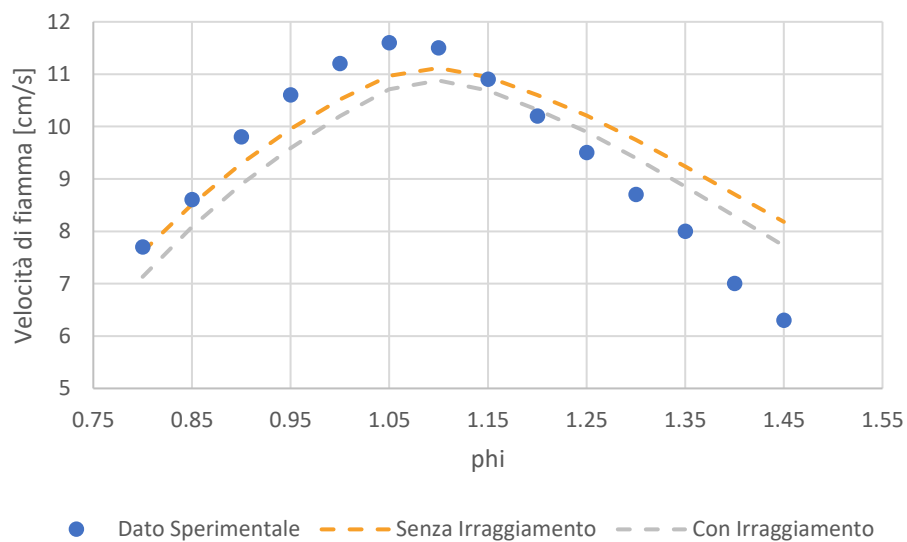


Figura 7-15: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/CO/aria a 298 K, 1 atm e $CO=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [26]

$NH_3 + CO + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CO = 0.4$)

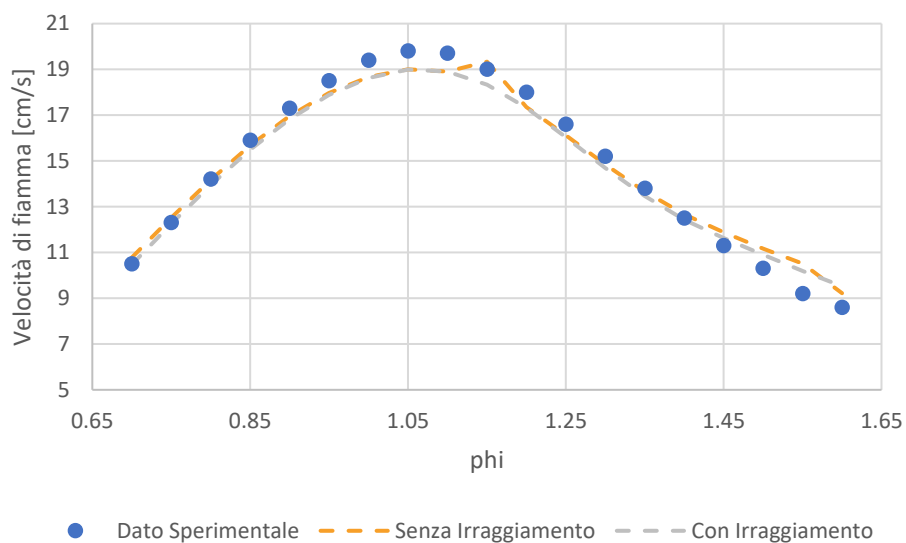


Figura 7-16: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/CO/aria a 298 K, 1 atm e $CO=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [23]

$NH_3 + CO + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CO = 0.6$)

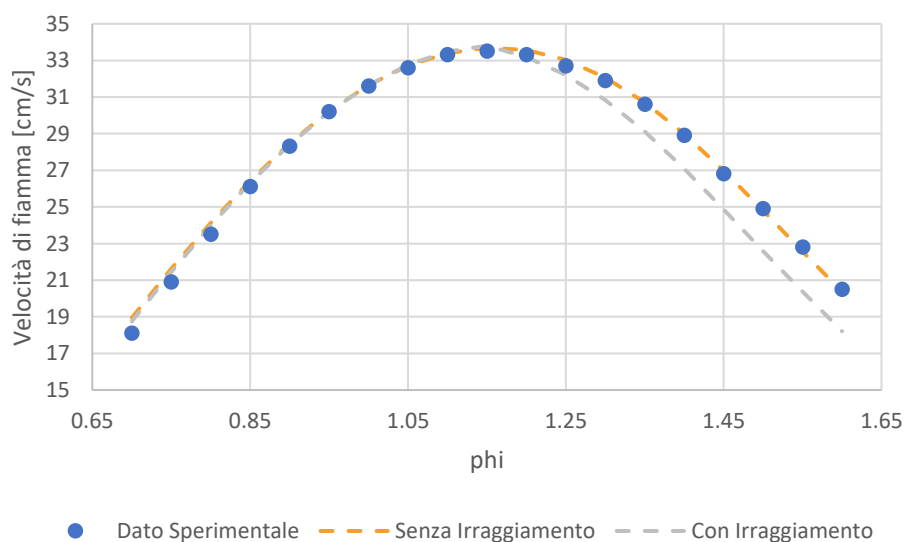


Figura 7-17: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/CO/aria a 298 K, 1 atm e $CO=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [23]

$NH_3 + CO + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CO = 0.8$)

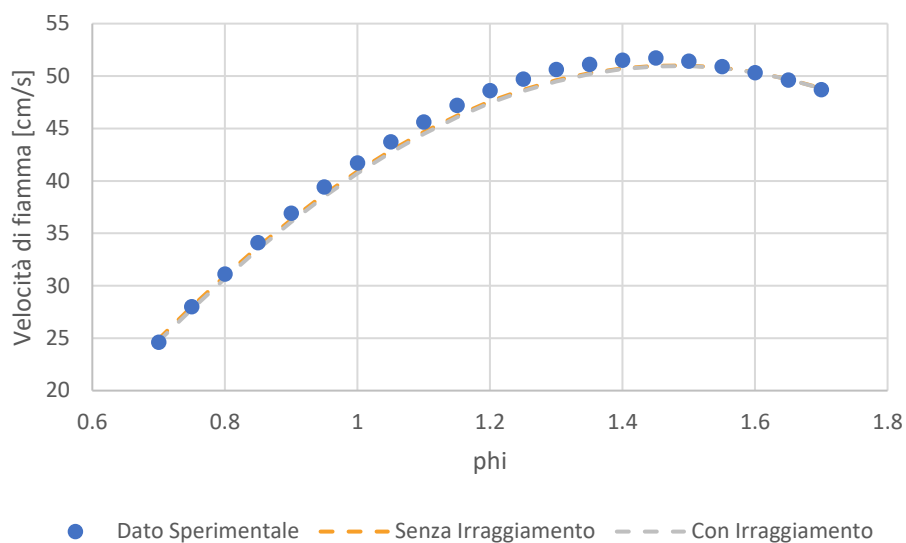


Figura 7-18: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/CO/aria a 298 K e $CO=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [23]

$NH_3 + H_2 + CO + ARIA$ (298 K, 1 atm, $H_2 = 0.2$, $CO = 0.2$)

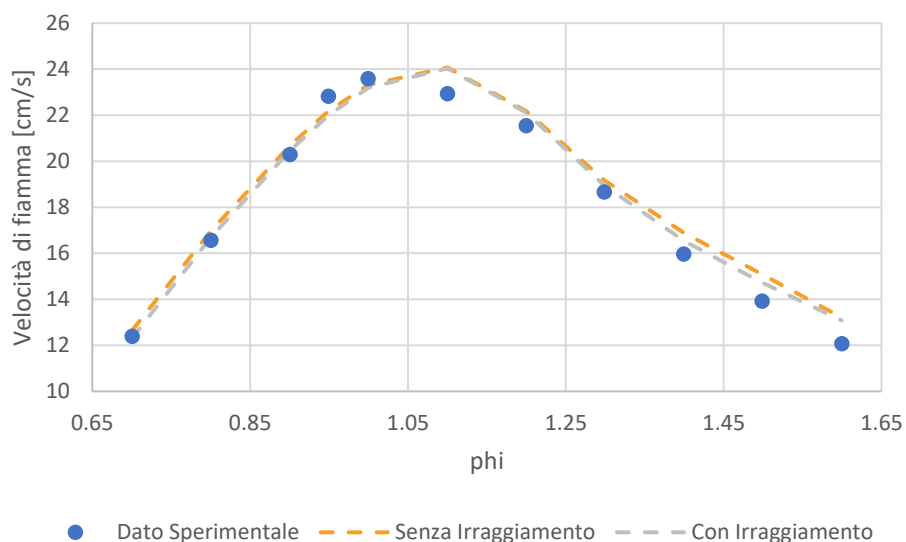


Figura 7-19: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/CO/H₂/aria a 298 K, 1 atm e $CO=0.2 / H_2=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [26]

$NH_3 + H_2 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $H_2 = 0.15$)

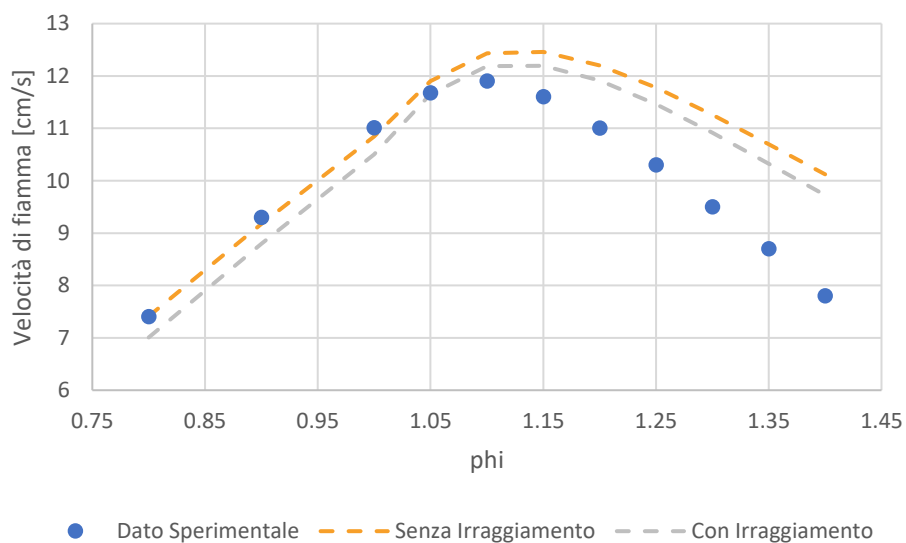


Figura 7-20: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/ H_2 /aria a 298 K, 1 atm e $H_2=0.15$, sulla base dei dati sperimentali di [38]

$NH_3 + H_2 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $H_2 = 0.25$)

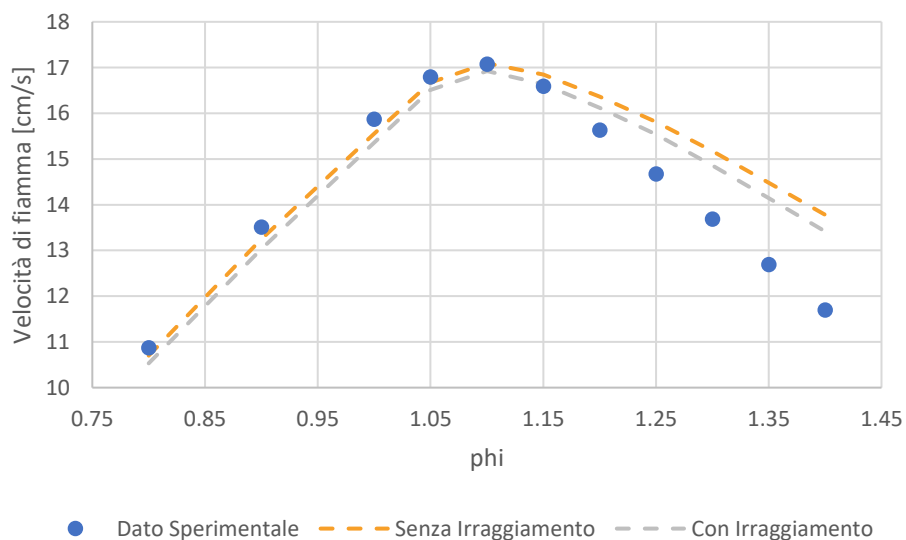


Figura 7-21: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/ H_2 /aria a 298 K, 1 atm e $H_2=0.25$, sulla base dei dati sperimentali di [38]

$NH_3 + H_2 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $H_2 = 0.35$)

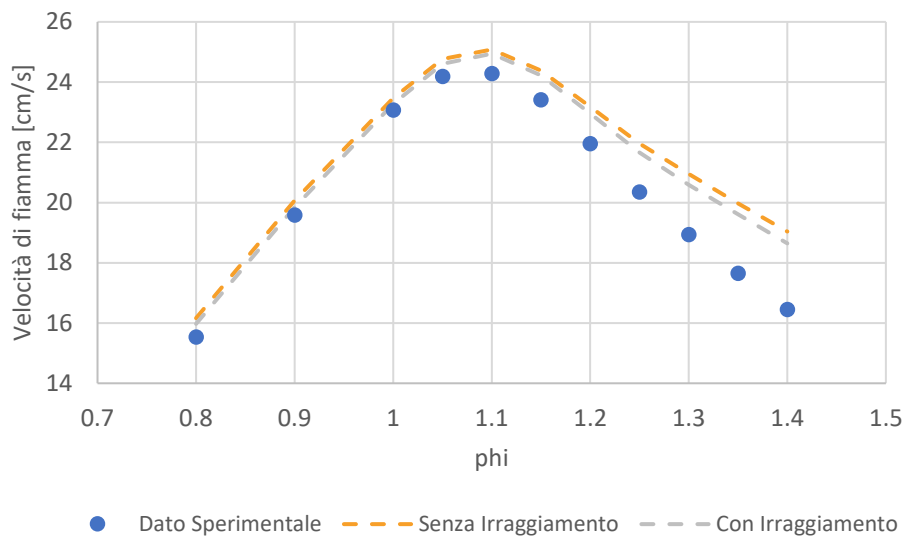


Figura 7-22: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/H₂/aria a 298 K, 1 atm e $H_2=0.35$, sulla base dei dati sperimentali di [38]

$NH_3 + H_2 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $H_2 = 0.4$)

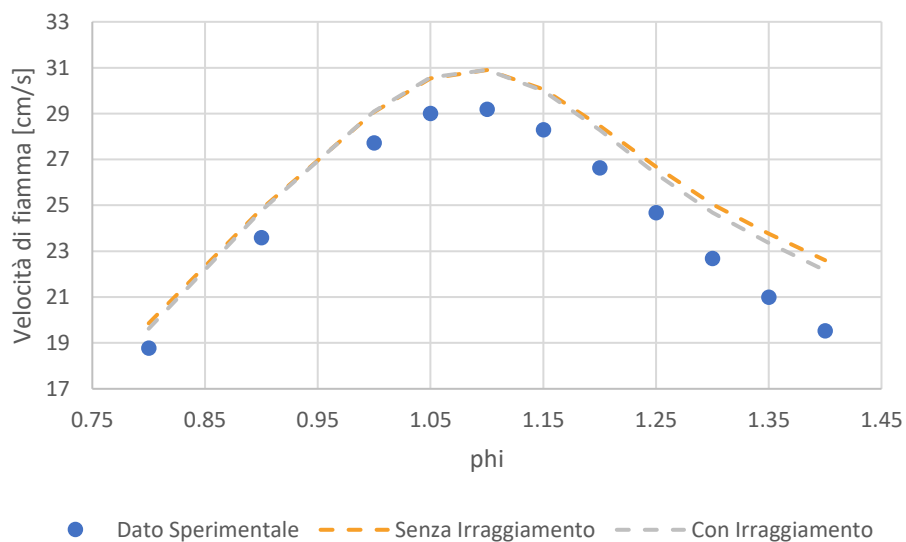


Figura 7-23: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/H₂/aria a 298 K, 1 atm e $H_2=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [38]

$NH_3 + CH_4 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_4 = 0.2$)

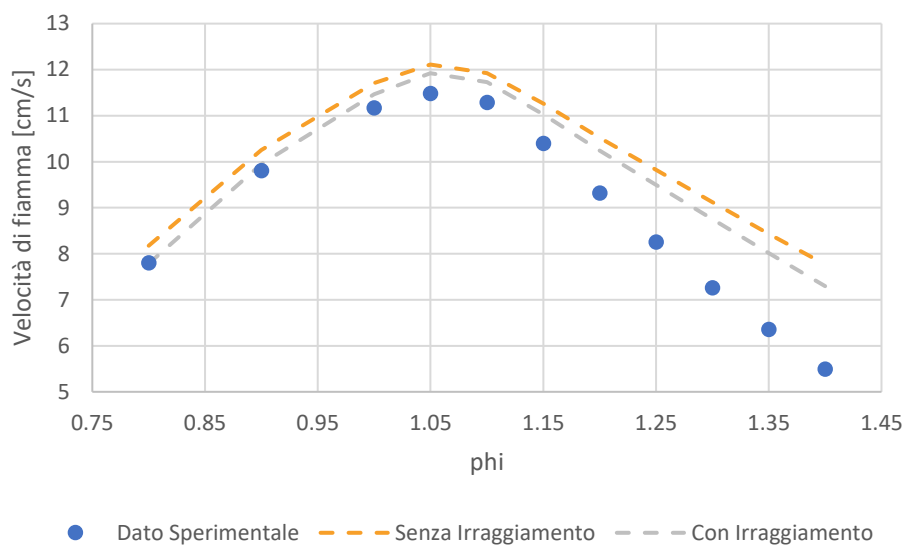


Figura 7-24: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $CH_4=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + CH_4 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_4 = 0.4$)

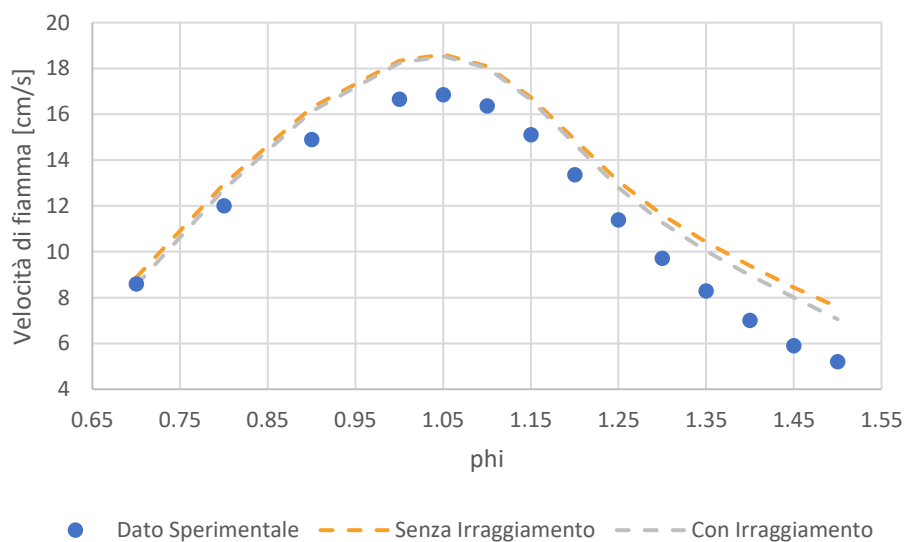


Figura 7-25: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $CH_4=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + CH_4 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_4 = 0.6$)

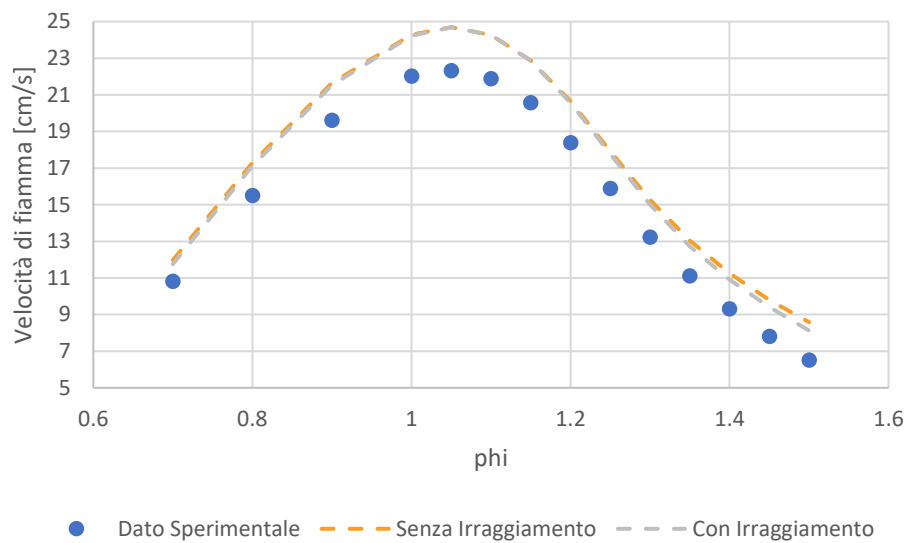


Figura 7-26: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $CH_4=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + CH_4 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_4 = 0.8$)

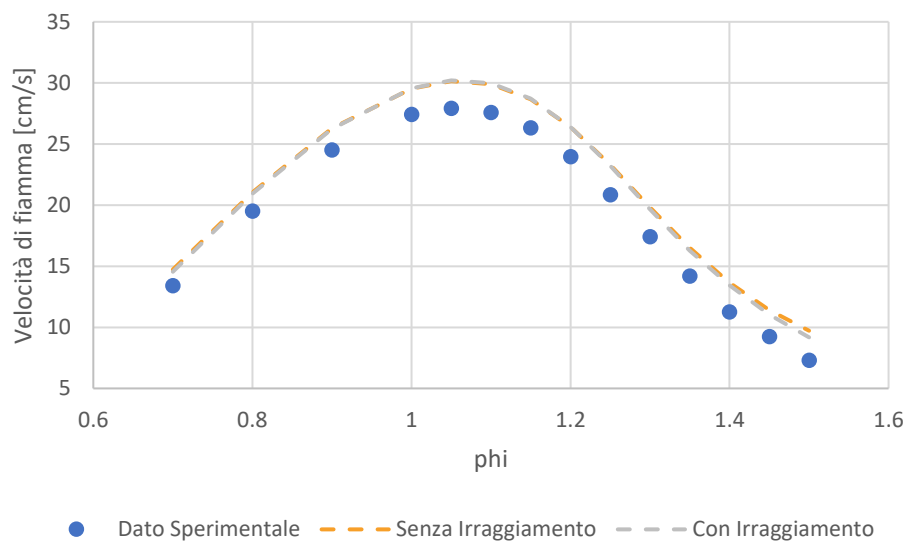


Figura 7-27: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $CH_4=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + C_2H_6 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_6 = 0.1$)

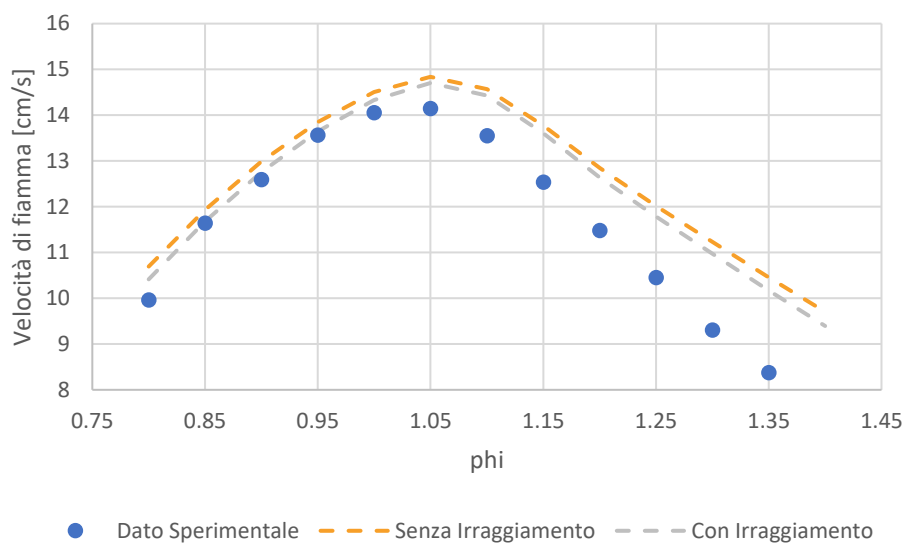


Figura 7-28: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etano/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_6=0.1$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + C_2H_6 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_6 = 0.5$)

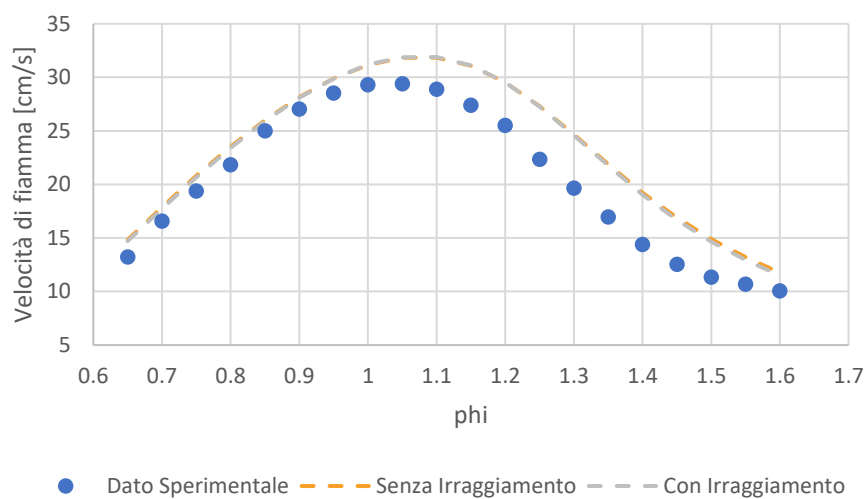


Figura 7-29: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etano/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_6=0.5$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + C_3H_8 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_3H_8 = 0.1$)

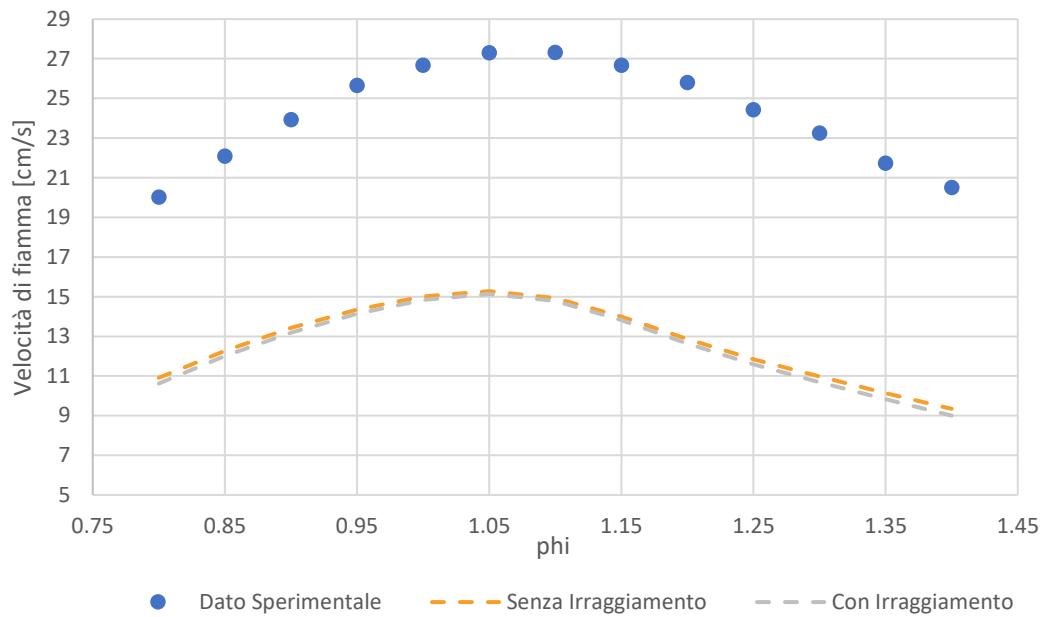


Figura 7-30: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/propano/aria a 298 K, 1 atm e $C_3H_8=0.1$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + C_3H_8 + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_3H_8 = 0.5$)

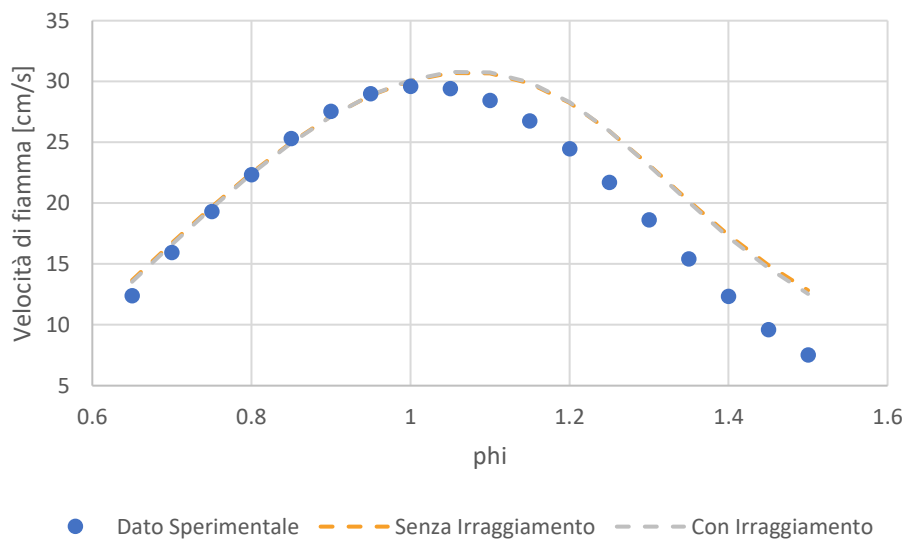


Figura 7-31: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/propano/aria a 298 K, 1 atm e $C_3H_8=0.5$, sulla base dei dati sperimentali di [39]

$NH_3 + CH_3OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_3OH = 0.2$)

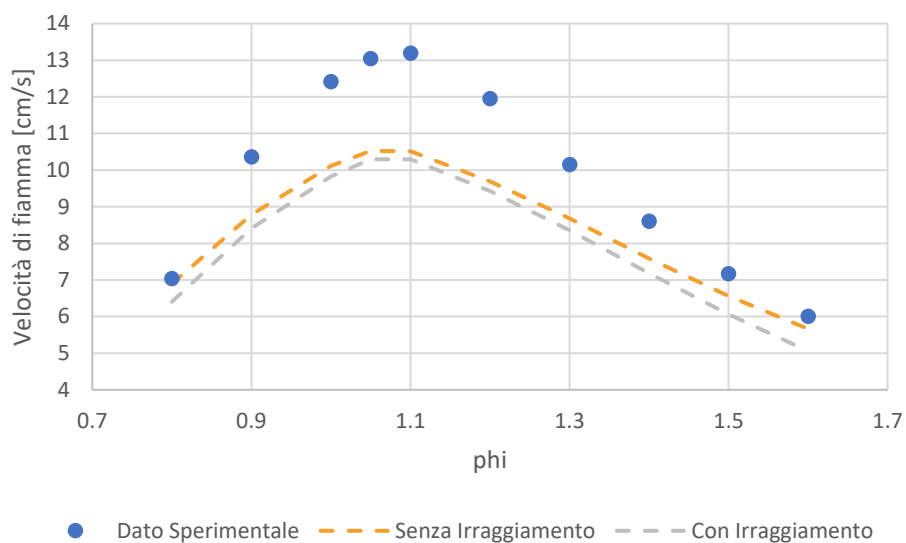


Figura 7-32: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $CH_3OH=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [43]

$NH_3 + CH_3OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_3OH = 0.4$)

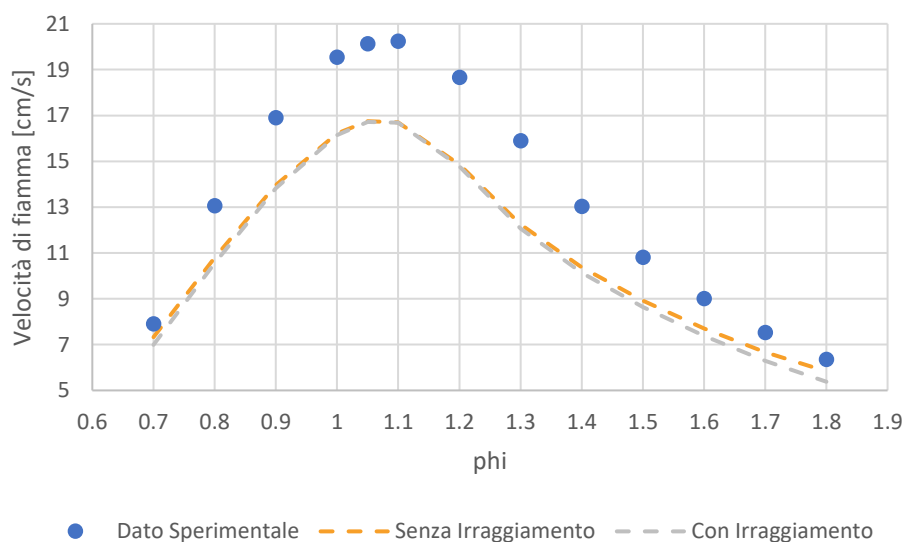


Figura 7-33: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $CH_3OH=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [43]

$NH_3 + CH_3OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_3OH = 0.6$)

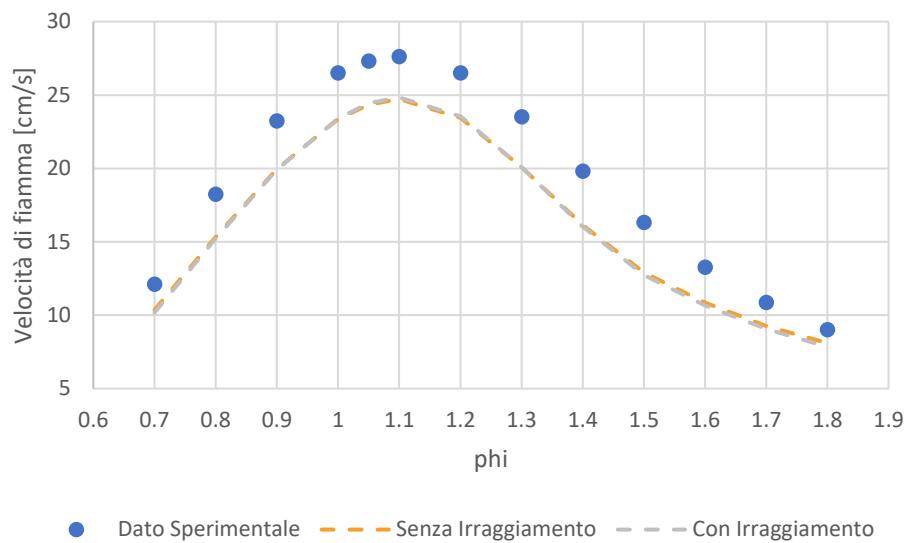


Figura 7-34: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $CH_3OH=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [43]

$NH_3 + CH_3OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $CH_3OH = 0.8$)

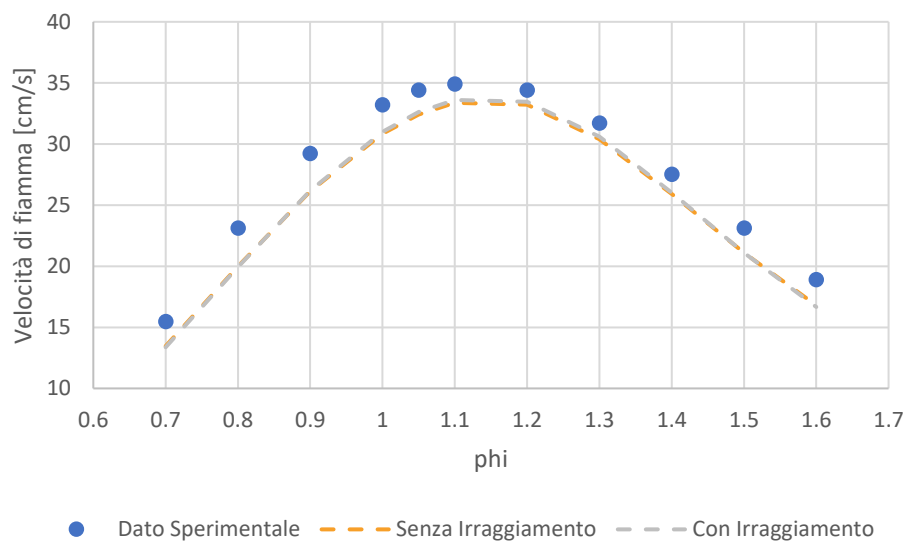


Figura 7-35: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $CH_3OH=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [43]

$NH_3 + C_2H_5OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_5OH = 0.2$)

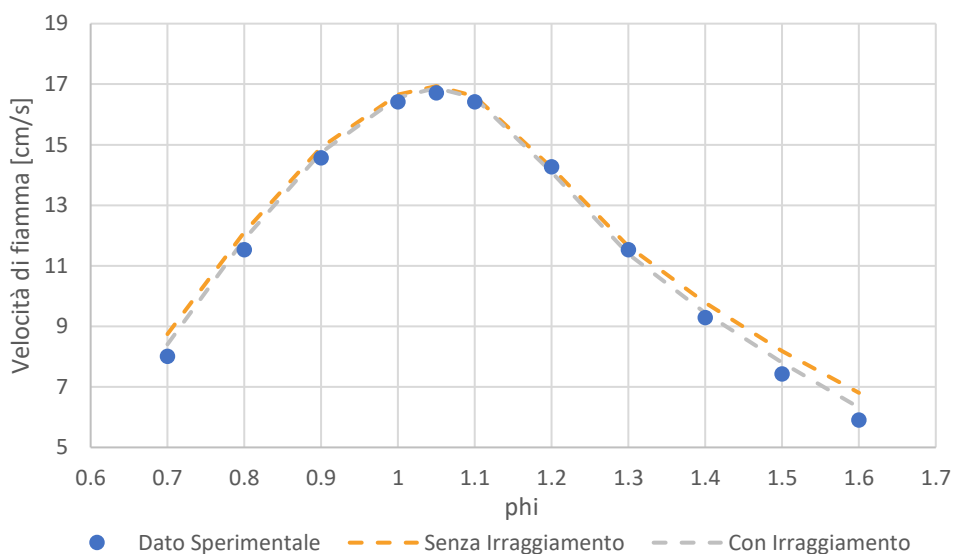


Figura 7-36: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [40]

$NH_3 + C_2H_5OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_5OH = 0.4$)

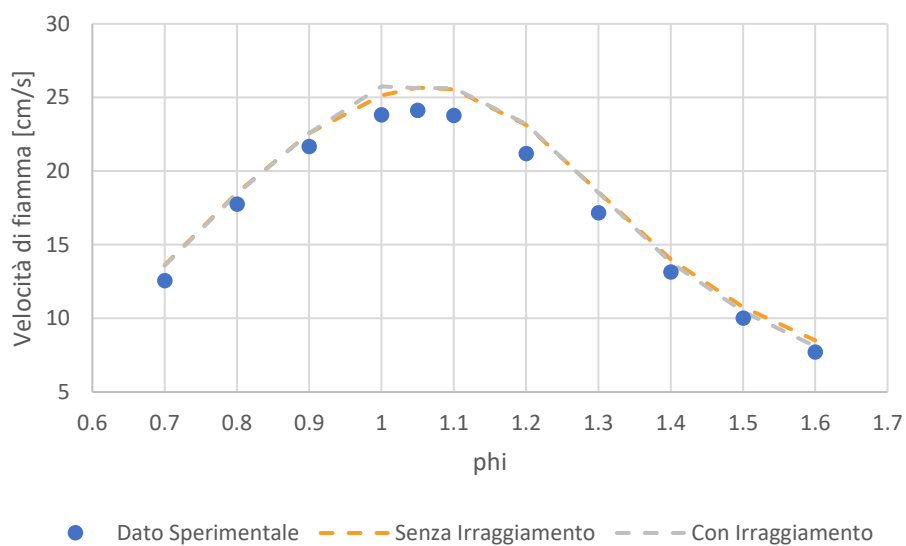


Figura 7-37: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [40]

$NH_3 + C_2H_5OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_5OH = 0.6$)

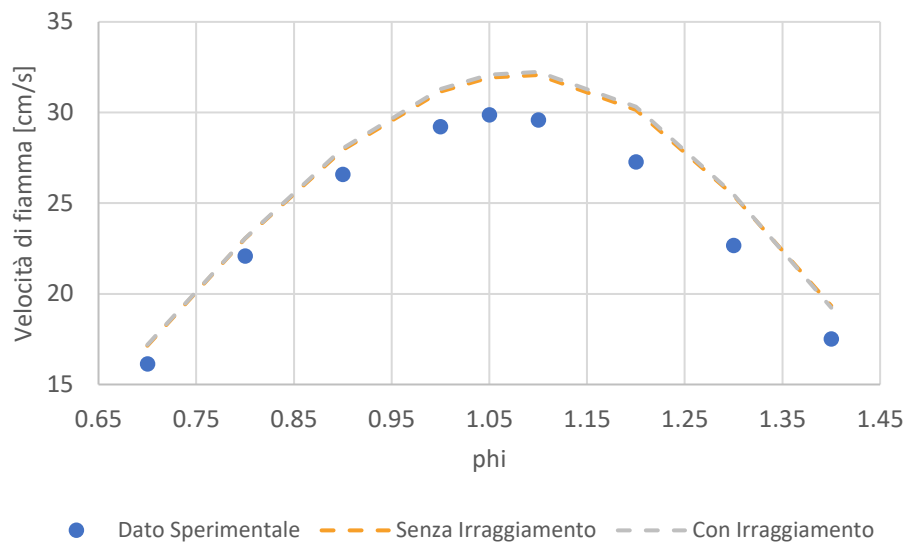


Figura 7-38: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [40]

$NH_3 + C_2H_5OH + ARIA$ (298 K, 1 atm, $C_2H_5OH = 0.8$)

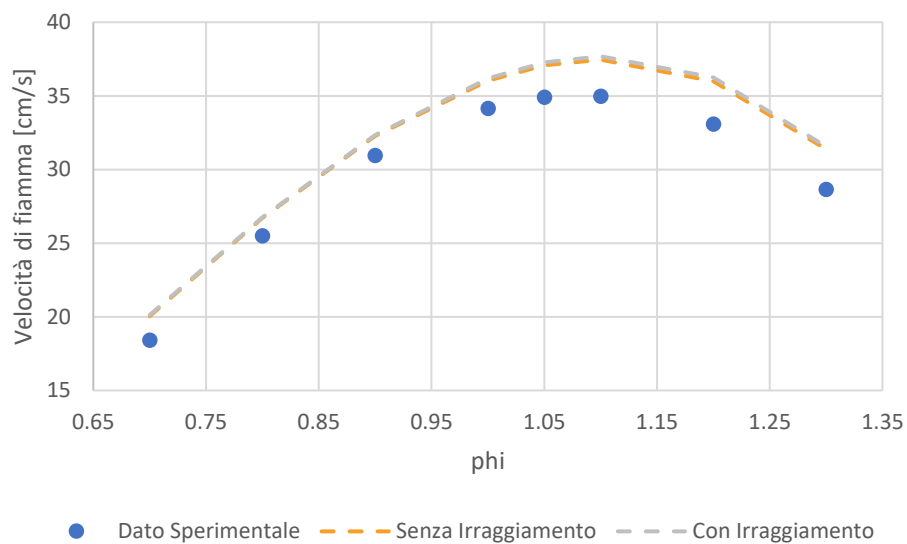


Figura 7-39: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [40]

Nonostante l'aggiunta del contributo dell'irraggiamento nella simulazione, e l'implementazione nel codice di OpenSMOKE++, dei coefficienti di emissività relativi alle specie azotate proposti da [40], il modello tende nella maggior parte dei casi a sovrastimare i dati sperimentali ottenuti per $\varphi > 1$.

Essendo l'errore non significativo, considerando anche l'incertezza sperimentale, la cinetica si ritiene validata.

8 Limiti di Infiammabilità

Avendo validato la cinetica, si può procedere con la determinazione dei limiti di infiammabilità per miscele contenenti ammoniaca, simulati sempre grazie all'ausilio di OPENSMOKE++.

Nelle Figure 8-1, 8-2, 8-3 e 8-4 sono riportati i confronti tra dati sperimentali e calcolati mediante simulazioni, per le seguenti miscele:

- $NH_3 + ARIA$
- $NH_3 + H_2 + ARIA$
- $NH_3 + CH_4 + ARIA$
- $NH_3 + H_2 + CH_4 + ARIA$

I dati sperimentali ricavati da [47] riguardanti diversi gradi di dissociazione dell'ammoniaca, sono stati illustrati separatamente.

A colpo d'occhio si può notare come l'introduzione dei coefficienti proposti da [40], abbia migliorato l'accordo tra dati sperimentali e quelli calcolati. Tuttavia, come si può evincere anche dai valori riportati in Tabella 8.1, i limiti superiori di infiammabilità vengono sovrastimati dal modello. Questo comportamento è legato all'errore sistematico di sovrastima nella parte ricca della curva di velocità laminare di fiamma, argomento trattato nel Paragrafo 7.2. Ciò va certamente a favore della sicurezza, dato che si è più conservativi; tuttavia, sono richiesti ulteriori sforzi d'indagine e approfondimento della cinetica che coinvolge l'ammoniaca. Utile a questo scopo risulterà certamente il caricamento di tutti i dati sperimentali relativi alle velocità di fiamma trattati in questa tesi e riassunti nell'Appendice A, effettuato in SciExpeM. Grazie a questo contributo, più utenti allo stesso tempo potranno utilizzare questi dati per la convalida di nuove cinetiche.

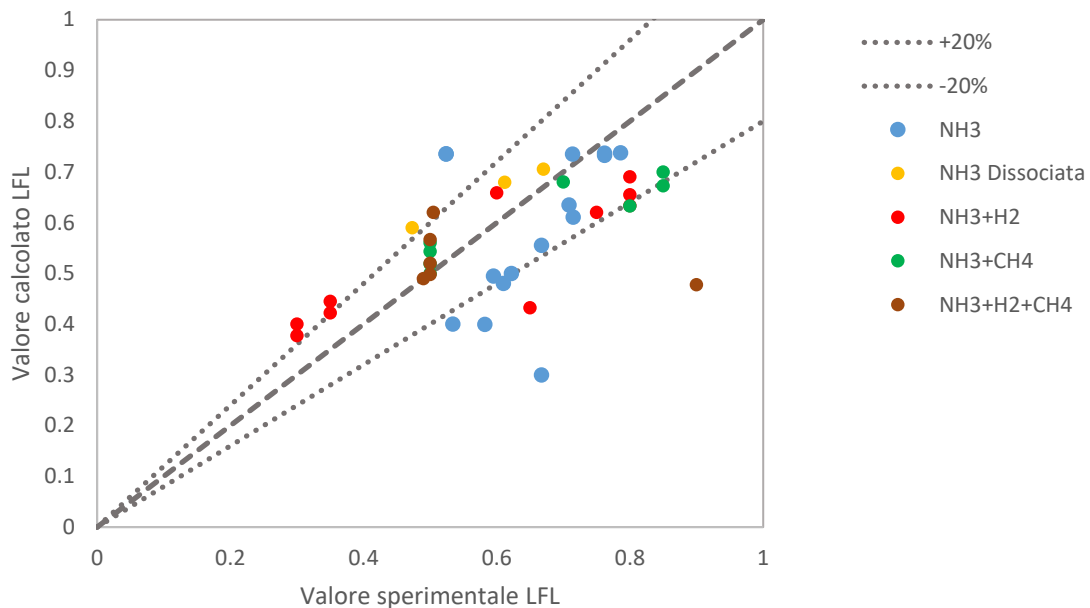


Figura 8-1: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, non considerando i coefficienti proposti da [40]

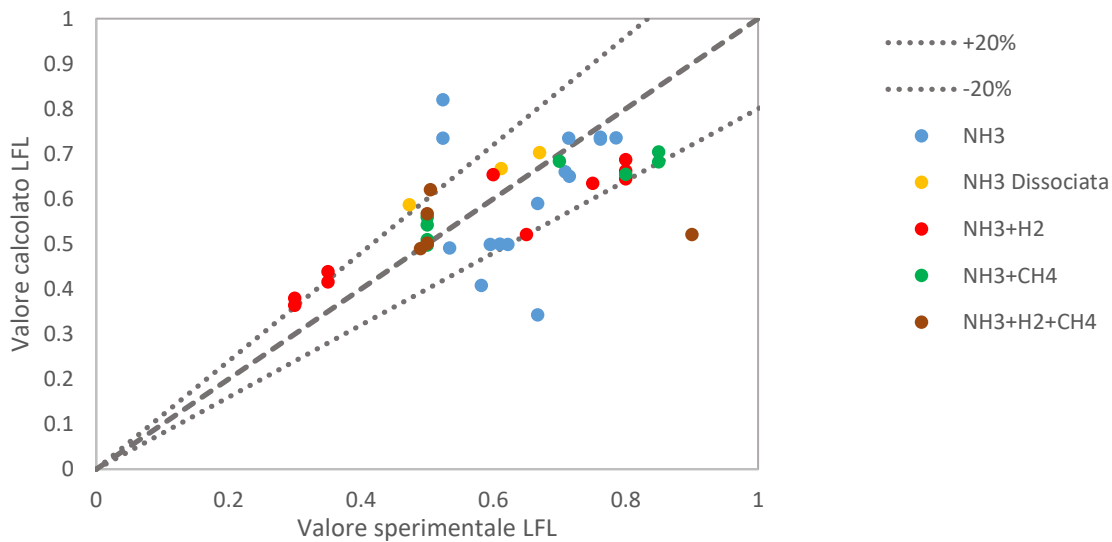


Figura 8-2: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, considerando i coefficienti proposti da [40]

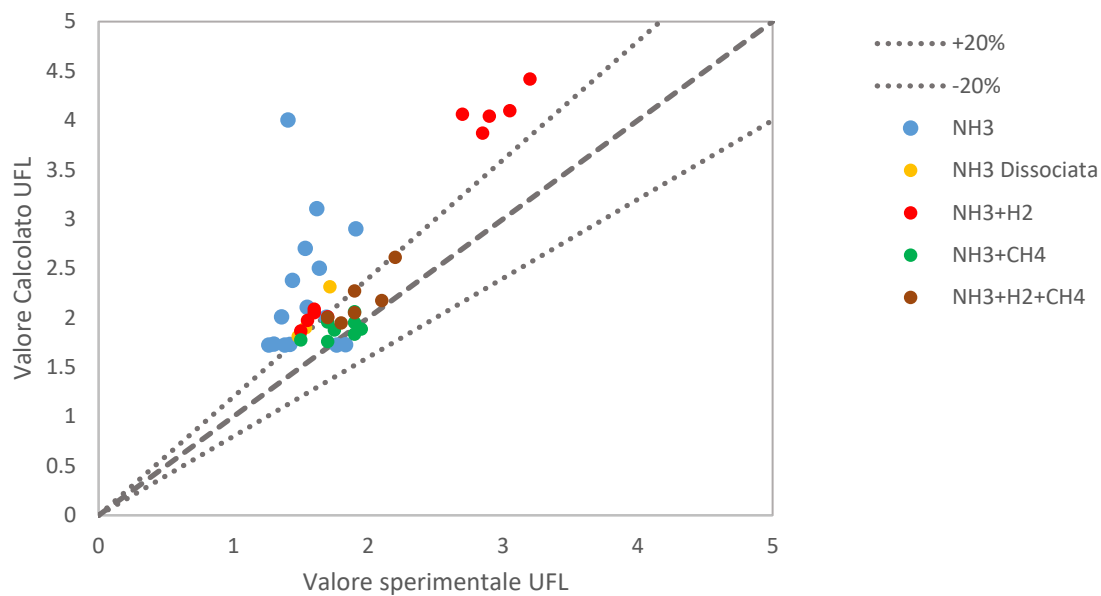


Figura 8-3: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, non considerando i coefficienti proposti da [40]

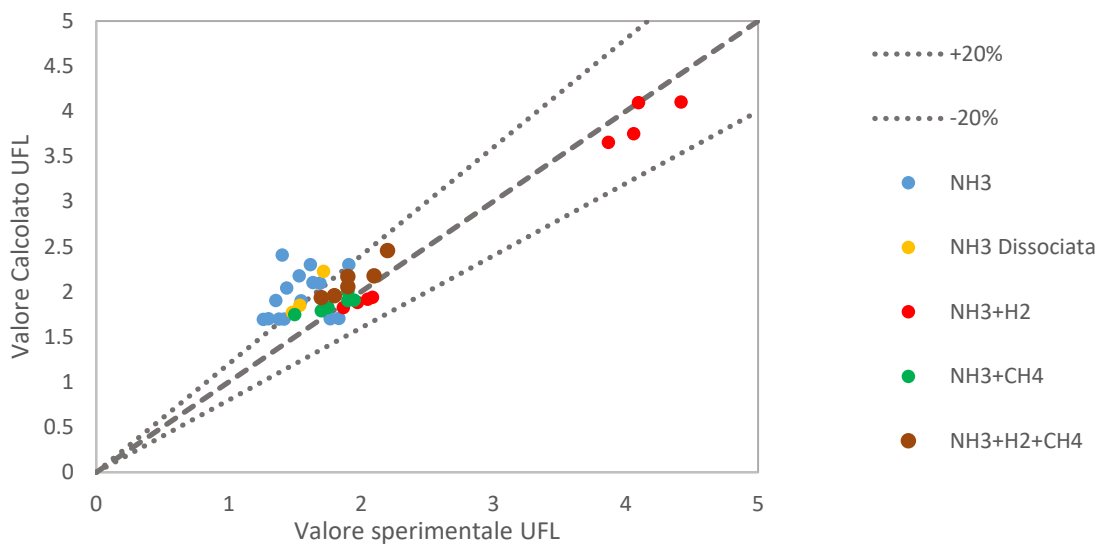


Figura 8-4: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, considerando i coefficienti proposti da [40]

Tabella 8.1: Limiti di infiammabilità ottenuti dalle diverse simulazioni

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
[44]	NH ₃ = 1	298 K	UFL = 1.3	UFL = 1.735	UFL = 1.7011
			LFL = 0.762	LFL = 0.7325	LFL = 0.7325
		573 K	UFL = 1.638	UFL = 2.5002	UFL = 2.1
			LFL = 0.622	LFL = 0.4997	LFL = 0.4993
		673 K	UFL = 1.909	UFL = 2.9008	UFL = 2.3001
			LFL = 0.534	LFL = 0.4	LFL = 0.4909
[45]	NH ₃ = 1	293 K	UFL = 1.381	UFL = 1.7242	UFL = 1.6957
			LFL = 0.7857	LFL = 0.7374	LFL = 0.7359
		443 K	UFL = 1.548	UFL = 2.1061	UFL = 1.9002
			LFL = 0.715	LFL = 0.6105	LFL = 0.6504
		593 K	UFL = 1.690476	UFL = 2.006	UFL = 2.0948
			LFL = 0.5952	LFL = 0.4944	LFL = 0.4991

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
		693 K	UFL = 1.767	UFL = 1.7251	UFL = 1.7001
			LFL = 0.524	LFL = 0.7359	LFL = 0.735
		793 K	UFL = 1.833	UFL = 1.7255	UFL = 1.7052
			LFL = 0.524	LFL = 0.735	LFL = 0.82
		893 K	UFL = 1.4047	UFL = 4.002	UFL = 2.4051
			LFL = 0.667	LFL = 0.2999	LFL = 0.3428
[46]	NH ₃ = 1	293 K	UFL = 1.2619	UFL = 1.7251	UFL = 1.6951
			LFL = 0.7619	LFL = 0.7368	LFL = 0.7372
		413 K	UFL = 1.357	UFL = 2.0089	UFL = 1.902
			LFL = 0.7085	LFL = 0.6349	LFL = 0.66
		523 K	UFL = 1.438	UFL = 2.38	UFL = 2.042
			LFL = 0.667	LFL = 0.555	LFL = 0.59
		623 K	UFL = 1.5338	UFL = 2.703	UFL = 2.1753

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
			LFL = 0.61	LFL = 0.48	LFL = 0.5
			723 K	UFL = 1.619	UFL = 3.104
			LFL = 0.582	LFL = 0.3992	LFL = 0.4081
[47]	NH ₃ = 1 H ₂ = 0 N ₂ = 0	298 K	UFL = 1.42	UFL = 1.73	UFL = 1.6958
			LFL = 0.714	LFL = 0.735	LFL = 0.735
	NH ₃ = 0.995 H ₂ = 0.0375 N ₂ = 0.0125	298 K	UFL = 1.482	UFL = 1.8105	UFL = 1.7726
			LFL = 0.67	LFL = 0.7054	LFL = 0.7032
	NH ₃ = 0.99 H ₂ = 0.075 N ₂ = 0.025	298 K	UFL = 1.537	UFL = 1.9	UFL = 1.8504
			LFL = 0.612	LFL = 0.6798	LFL = 0.6674
	NH ₃ = 0.75 H ₂ = 0.1875 N ₂ = 0.0625	298 K	UFL = 1.717	UFL = 2.3136	UFL = 2.2272
			LFL = 0.473	LFL = 0.59	LFL = 0.5875
[19]	NH ₃ = 0.5 H ₂ = 0.5	298 K	UFL = 2.9	UFL = 4.0408	UFL = 3.8901
			LFL = 0.65	LFL = 0.4325	LFL = 0.5214

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
	NH ₃ = 0.9 H ₂ = 0.1	298 K	UFL = 1.7	UFL = 2.0081	UFL = 1.9551
			LFL = 0.6	LFL = 0.6588	LFL = 0.654
	NH ₃ = 0.1 CH ₄ = 0.9	298 K	UFL = 1.75	UFL = 1.8751	UFL = 1.885
			LFL = 0.5	LFL = 0.5184	LFL = 0.5094
	NH ₃ = 0.9 CH ₄ = 0.1	298 K	UFL = 1.5	UFL = 1.775	UFL = 1.7455
			LFL = 0.7	LFL = 0.68	LFL = 0.6836
	NH ₃ = 0.1 H ₂ = 0.2 CH ₄ = 0.7	298 K	UFL = 1.9	UFL = 2.05	UFL = 2.0551
			LFL = 0.49	LFL = 0.4898	LFL = 0.4899
	NH ₃ = 0.7 H ₂ = 0.2 CH ₄ = 0.1	298 K	UFL = 1.9	UFL = 2.2721	UFL = 2.1677
			LFL = 0.5	LFL = 0.5667	LFL = 0.5674
	NH ₃ = 0.1 H ₂ = 0.1 CH ₄ = 0.8	298 K	UFL = 1.8	UFL = 1.9483	UFL = 1.955
			LFL = 0.5	LFL = 0.4979	LFL = 0.5014
	NH ₃ = 0.8	298 K	UFL = 1.7	UFL = 2.003	UFL = 1.9351

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
[14]	H ₂ = 0.1 CH ₄ = 0.1	298 K	LFL = 0.505	LFL = 0.62	LFL = 0.6208
	NH ₃ = 0.1 H ₂ = 0.3 CH ₄ = 0.6		UFL = 2.1	UFL = 2.1751	UFL = 2.1753
	NH ₃ = 0.6 H ₂ = 0.3 CH ₄ = 0.4	298 K	LFL = 0.9	LFL = 0.4775	LFL = 0.5212
			UFL = 2.2	UFL = 2.6124	UFL = 2.455
	NH ₃ = 0.55 H ₂ = 0.45	298 K	LFL = 0.5	LFL = 0.52	LFL = 0.5021
			UFL = 2.85	UFL = 3.87	UFL = 3.6551
	NH ₃ = 0.95 H ₂ = 0.05	298 K	LFL = 0.35	LFL = 0.445	LFL = 0.4384
			UFL = 1.5	UFL = 1.8677	UFL = 1.8242
NH ₃ = 0.55 H ₂ = 0.45	341 K	LFL = 0.8	LFL = 0.69	LFL = 0.6875	
		UFL = 2.7	UFL = 4.0601	UFL = 3.75	
NH ₃ = 0.95 H ₂ = 0.05	341 K	LFL = 0.35	LFL = 0.4223	LFL = 0.4158	
		UFL = 1.55	UFL = 1.9736	UFL = 1.8804	
			LFL = 0.8	LFL = 0.655	LFL = 0.6624

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
	NH ₃ = 0.5 H ₂ = 0.5	368 K	UFL = 3.05	UFL = 4.096	UFL = 4.096
			LFL = 0.3	LFL = 0.3997	LFL = 0.3797
	NH ₃ = 0.95 H ₂ = 0.05	368 K	UFL = 1.6	UFL = 2.0501	UFL = 1.9184
			LFL = 0.8	LFL = 0.6335	LFL = 0.645
	NH ₃ = 0.5 H ₂ = 0.5	384 K	UFL = 3.2	UFL = 4.4192	UFL = 4.101
			LFL = 0.3	LFL = 0.3773	LFL = 0.3642
	NH ₃ = 0.95 H ₂ = 0.5	384 K	UFL = 1.6	UFL = 2.0881	UFL = 1.9384
			LFL = 0.75	LFL = 0.62	LFL = 0.635
	NH ₃ = 0.5 CH ₄ = 0.5	298 K	UFL = 1.95	UFL = 1.8853	UFL = 1.8247
			LFL = 0.5	LFL = 0.56	LFL = 0.5592
	NH ₃ = 0.95 CH ₄ = 0.05	298 K	UFL = 1.7	UFL = 1.7601	UFL = 1.7476
			LFL = 0.85	LFL = 0.7	LFL = 0.7044
	NH ₃ = 0.5	332 K	UFL = 1.9	UFL = 1.9502	UFL = 1.9057

Fonte	Composizione molare della miscela combustibile in aria	Temperatura iniziale	Dato Sperimentale	Non implementando nel modello i coefficienti di [40]	Implementando nel modello i coefficienti di [40]
	CH ₄ = 0.5		LFL = 0.5	LFL = 0.5434	LFL = 0.5422
	NH ₃ = 0.95 CH ₄ = 0.05	332 K	UFL = 1.9	UFL = 1.833	UFL = 1.7901
			LFL = 0.85	LFL = 0.6725	LFL = 0.6825
	NH ₃ = 0.5 CH ₄ = 0.5	384 K	UFL = 1.9	UFL = 2.0602	UFL = 2.0008
			LFL = 0.5	LFL = 0.4995	LFL = 0.4977
	NH ₃ = 0.95 CH ₄ = 0.05	384 K	UFL = 1.7	UFL = 1.9571	UFL = 1.9025
			LFL = 0.8	LFL = 0.6326	LFL = 0.655

9 Conclusioni e sviluppi futuri

L'ammoniaca negli ultimi anni sta riscontrando un crescente interesse in ambito energetico come energy carrier: grazie al 17.8% in peso di idrogeno e la sua struttura priva di carbonio, risulta essere un'ottima alternativa sia ai combustibili tradizionali, che all'idrogeno per lo stoccaggio e il trasporto di energia su lunghe distanze. Lo studio dei limiti di infiammabilità di miscele contenenti ammoniaca non è quindi utile solo ai fini della sicurezza, ma anche dell'impiego di questi composti in processi di combustione per produrre energia.

Al fine di elaborare un modello predittivo per la determinazione dei limiti di infiammabilità, è necessario validare la cinetica che si intende utilizzare.

A seguito di un'attenta analisi bibliografica, sono stati identificati 184 set di dati sperimentali inerenti a diverse miscele di ammoniaca, grazie a cui poter validare la cinetica proposta da Stagni [23]. Le simulazioni sono state effettuate utilizzando il Software OpenSMOKE++ e inizialmente non è stato preso in considerazione il contributo dell'irraggiamento. Notando un errore sistematico nel calcolo delle velocità di fiamma relativo al ramo della curva $\varphi > 1$, non solo si è preso in considerazione il contributo dell'irraggiamento, ma in OpenSMOKE++ sono stati implementati anche i coefficienti di emissività per le specie azotate proposte da [40].

Tuttavia, sebbene si possa notare un miglioramento nella predizione delle velocità di fiamma, permane l'errore sistematico di sovrastima dei valori di velocità di fiamma relativi al ramo ricco della curva, che descrive il comportamento della velocità di fiamma laminare. Non essendo una deviazione significativa dai dati sperimentali, si è deciso di considerare la cinetica validata e di proseguire con il calcolo dei limiti di infiammabilità sempre grazie a OPENSMOKE++, effettuando le simulazioni sia con il modello in cui sono stati implementati i coefficienti di emissività per le specie azotate di [40], sia il modello in cui questi coefficienti non sono stati considerati.

In entrambi i casi i limiti superiori di infiammabilità vengono sovrastimati nelle miscele in esame. Questo comportamento è legato all'errore sistematico di sovrastima nella parte ricca della curva di velocità laminare di fiamma e quindi al modello cinetico utilizzato.

Ciò va certamente a favore della sicurezza, dato che si è più conservativi, tuttavia sono richiesti ulteriori sforzi d'indagine e approfondimento della cinetica che coinvolge l'ammoniaca.

Utile a questo scopo risulterà certamente il caricamento in SciExpeM di tutti i dati sperimentali relativi alle velocità di fiamma trattati in questa tesi. Grazie a questo contributo, più utenti allo stesso tempo potranno utilizzare questi dati per la convalida di nuove cinetiche.

Bibliografia

- [1] I. - International Energy Agency, «Global Hydrogen Review 2021». [Online]. Disponibile su: www.iea.org/t&c/
- [2] *Ammonia : zero-carbon fertiliser, fuel and energy store*, Policy Briefing (2020), Royal Society Repot.
- [3] S. A. Steinmetz, H. A. Ahmed, W. R. Boyette, M. J. Dunn, W. L. Roberts, e A. R. Masri, «Effects of ammonia and hydrogen on the sooting characteristics of laminar coflow flames of ethylene and methane», *Fuel*, vol. 307, gen. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121914.
- [4] «Perry's Chemical Engineers' Handbook», 2008.
- [5] C. V. Mashuga e D. A. Crowl, «Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures», *Process Safety Progress*, vol. 18, n. 3, pagg. 127–134, 1999, doi: 10.1002/prs.680180303.
- [6] H. F. Coward e G. W. Jones, «Bulletin 50S BuREu OF MINES, LIMITS OF FLAMMABILITY OF GASES AND VAPORS».
- [7] M. Hertzberg, «FLAME STRETCH EXTINCTION IN FLOW GRADIENTS, FLAMMABILITY LIMITS UNDER NATURAL CONVECTION», 1984.
- [8] A. Z. Mendiburu, C. R. Coronado, e J. A. de Carvalho, «Difficulties on the determination of the flammability limits of fuel mixtures by the Law of Le Chatelier», *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 142, pagg. 45–55, ott. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.047.
- [9] M. G. Zabetakis, «Bulletin 627 BUREAU ob MINES FLAMMABILITY CHARACTERISTICS OF COMBUSTIBLE GASES AND VAPORS».
- [10] H.-J. Liaw and K.-Y Chen, «A model for predicting effect on fammability limits», 2000.
- [11] M. Goethals, B. Vanderstraeten, J. Berghmans, G. De Smedt, S. Vliegen, e E. Van't Oost, «Experimental study of the flammability limits of toluene-air mixtures at elevated pressure and temperature», 1999. [Online]. Disponibile su: www.elsevier.nl/locater/jhazmat
- [12] A. Hayakawa, T. Goto, R. Mimoto, Y. Arakawa, T. Kudo, e H. Kobayashi, «Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed

- flames at various pressures», *Fuel*, vol. 159, pagg. 98–106, lug. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.070.
- [13] C. C. Chen, S. H. Liu, e X. Kang, «Evaluating lower flammability limit of flammable mixtures using threshold temperature approach», *Chem Eng Sci*, vol. 185, pagg. 84–91, ago. 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.04.011.
- [14] G. Tang, P. Jin, Y. Bao, W. S. Chai, e L. Zhou, «Experimental investigation of premixed combustion limits of hydrogen and methane additives in ammonia», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 46, n. 39, pagg. 20765–20776, giu. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.154.
- [15] U. J. Pfahl, M. C. Ross, J. E. Shepherd, K. O. Pasamehmetoglu, e C. Unal, «Flammability Limits, Ignition Energy, and Flame Speeds in H₂-CH₄-NH₃-N₂-O₂ Mixtures», 2000.
- [16] A. Takahashi, Y. Urano, K. Tokuhashi, e S. Kondo, «Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases», *J Hazard Mater*, vol. 105, n. 1–3, pagg. 27–37, dic. 2003, doi: 10.1016/j.jhazmat.2003.07.002.
- [17] L. G. Britton, «Two Hundred Years of Flammable Limits».
- [18] G. G. O. F. M. S. George Arthur Burrell, *The condensation of gasoline from natural gas*. Delhi, India, 1915.
- [19] S. Mashruk *et al.*, «Combustion features of CH₄/NH₃/H₂ ternary blends», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, n. 70, pagg. 30315–30327, ago. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.254.
- [20] Andrea Bertolino, «Flammability limits modelling using a speed based method for pure fuels and mixtures», Politecnico di Milano, Milano, 2016.
- [21] S. Kondo, K. Takizawa, A. Takahashi, e K. Tokuhashi, «On the temperature dependence of flammability limits of gases», *J Hazard Mater*, vol. 187, n. 1–3, pagg. 585–590, mar. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.037.
- [22] D.B. Spalding, «A theory on in ammability limits and ame quenching», 1956.
- [23] A. Stagni *et al.*, «An experimental, theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia», *React Chem Eng*, vol. 5, n. 4, pagg. 696–711, apr. 2020, doi: 10.1039/c9re00429g.
- [24] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, e E. Ranzi, «OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms», *Comput Phys Commun*, vol. 192, pagg. 237–264, lug. 2015, doi: 10.1016/j.cpc.2015.02.014.
- [25] E. Ramalli, T. Dinelli, A. Nobili, A. Stagni, B. Pernici, e T. Faravelli, «Automatic validation and analysis of predictive models by means of big data and data

- science», *Chemical Engineering Journal*, vol. 454, feb. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.140149.
- [26] X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, e K. Cen, «Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames», *Combust Flame*, vol. 206, pagg. 214–226, ago. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.05.003.
- [27] T.; Jabbour e D. F. Clodic, «Burning Velocity and Refrigerant Flammability Classification/DISCUSSION», 2004.
- [28] K. Takizawa, A. Takahashi, K. Tokuhashi, S. Kondo, e A. Sekiya, «Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds», *J Hazard Mater*, vol. 155, n. 1–2, pagg. 144–152, giu. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.089.
- [29] J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, Y. Osaka, e T. Zeng, «Research on combustion and emission characteristics of ammonia under preheating conditions», *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 49, n. 7, pagg. 641–648, 2016, doi: 10.1252/jcej.15we075.
- [30] B. Mei *et al.*, «Experimental and kinetic modeling investigation on the laminar flame propagation of ammonia under oxygen enrichment and elevated pressure conditions», *Combust Flame*, vol. 210, pagg. 236–246, dic. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.08.033.
- [31] P. D. Rooney, «Mechanism of combustion limits in premixed gas flame at microgravity », *NASA-Lewis Grant No. NAG3-965*, 1988-1991.
- [32] A. Ichikawa, A. Hayakawa, Y. Kitagawa, K. D. Kunkuma Amila Somarathne, T. Kudo, e H. Kobayashi, «Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 40, n. 30, pagg. 9570–9578, ago. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.024.
- [33] P. Kumar e T. R. Meyer, «Experimental and modeling study of chemical-kinetics mechanisms for H₂-NH₃-air mixtures in laminar premixed jet flames», *Fuel*, vol. 108, pagg. 166–176, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.06.103.
- [34] J. H. Lee, J. H. Kim, J. H. Park, e O. C. Kwon, «Studies on properties of laminar premixed hydrogen-added ammonia/air flames for hydrogen production», *Int J Hydrogen Energy*, vol. 35, n. 3, pagg. 1054–1064, feb. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.071.
- [35] C. Lhuillier, P. Brequigny, N. Lamoureux, F. Contino, e C. Mounaïm-Rousselle, «Experimental investigation on laminar burning velocities of ammonia/hydrogen/air mixtures at elevated temperatures», *Fuel*, vol. 263, mar. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116653.

- [36] J. Li, H. Huang, N. Kobayashi, Z. He, e Y. Nagai, «Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NO_x formation», *Int J Energy Res*, vol. 38, n. 9, pagg. 1214–1223, lug. 2014, doi: 10.1002/er.3141.
- [37] S. Wang, Z. Wang, C. Chen, A. M. Elbaz, Z. Sun, e W. L. Roberts, «Applying heat flux method to laminar burning velocity measurements of NH₃/CH₄/air at elevated pressures and kinetic modeling study», *Combust Flame*, vol. 236, feb. 2022, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111788.
- [38] T. Shu, Y. Xue, Z. Zhou, e Z. Ren, «An experimental study of laminar ammonia/methane/air premixed flames using expanding spherical flames», *Fuel*, vol. 290, apr. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.120003.
- [39] D. Hou, Z. Zhang, Q. Cheng, B. Liu, M. Zhou, e G. Li, «Experimental and kinetic studies of laminar burning velocities of ammonia with high Lewis number at elevated pressures», *Fuel*, vol. 320, lug. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123913.
- [40] H. Nakamura e M. Shindo, «Effects of radiation heat loss on laminar premixed ammonia/air flames», *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, n. 2, pagg. 1741–1748, 2019, doi: 10.1016/j.proci.2018.06.138.
- [41] X. Han, Z. Wang, M. Costa, Z. Sun, Y. He, e K. Cen, «Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH₃/air, NH₃/H₂/air, NH₃/CO/air and NH₃/CH₄/air premixed flames», *Combust Flame*, vol. 206, pagg. 214–226, ago. 2019, doi: 10.1016/j.combustflame.2019.05.003.
- [42] C. Chen *et al.*, «Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocity enhancement by ozone additive in NH₃+O₂+N₂ and NH₃+CH₄/C₂H₆/C₃H₈+air flames», *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 39, n. 4, pagg. 4237–4246, gen. 2023, doi: 10.1016/j.proci.2022.07.025.
- [43] Z. Wang *et al.*, «Experimental and kinetic study on the laminar burning velocities of NH₃ mixing with CH₃OH and C₂H₅OH in premixed flames», *Combust Flame*, vol. 229, lug. 2021, doi: 10.1016/j.combustflame.2021.02.038.
- [44] G. F. P. Harris e P. E. Macdermott, «FLAMMABILITY AND EXPLOSIBILITY OF AMMONIA».
- [45] G. Ciccarelli, D. Jackson, e J. Verreault, «Flammability limits of NH₃-H₂-N₂-air mixtures at elevated initial temperatures», *Combust Flame*, vol. 144, n. 1–2, pagg. 53–63, gen. 2006, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.06.010.
- [46] J. C. A.G. White, «Soc. 121», 1922.
- [47] H. Lesmana, M. Zhu, Z. Zhang, J. Gao, J. Wu, e D. Zhang, «Experimental and kinetic modelling studies of flammability limits of partially dissociated NH₃ and air mixtures», *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 38, n. 2, pagg. 2023–2030, gen. 2021, doi: 10.1016/j.proci.2020.06.248.

A Appendice A

In questa appendice vengono riportati tutti i risultati numerici ottenuti dalle simulazioni in OpenSMOKE++, per la determinazione della velocità laminare di fiamma. Si è deciso di riportare anche i dati sperimentali riportati in [29], come esempio di dataset non considerato attendibile ai fini della convalida della cinetica. A seguito del confronto con i risultati ottenuti da tutti gli altri autori.

A.1. NH₃ + ARIA

NH₃ + ARIA (298 K, 1 atm)

Riferimento	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[41]	0.85	3.0	5.1666
	0.9	4.2	5.7065
	0.95	5.5	6.207
	1	6.1	6.8532
	1.05	6.4	7.8224
	1.1	6.3	8.3438
	1.15	6.0	8.3731
	1.2	5.5	8.1396
	1.25	4.9	7.7752
[12]	0.8	2.0875	4.5606
	0.9	4.1375	5.7251
	1	6.975	6.8741
	1.1	6.7875	8.3747
	1.2	5.45	8.1761
[27]	0.8401	4.237337192	5.0495
	1.1338	7.235890014	8.401
	1.19075386	6.390738061	8.1928
	1.25658113	5.163531114	7.7206
[30]	0.90	5.49	5.7211
	1.00	6.53	6.8658

Riferimento	φ	Dato Sperimentale	Risultato della simulazione
		S_L [cm/s]	S_L [cm/s]
	1.10	8.18	8.3785
	1.20	7.53	8.1858
	1.30	5.98	7.4051
[15]	0.7853	3.774240232	4.3516
	0.895	5.279305355	5.6555
	1	6.066570188	7.0415
	1.1349	6.587554269	8.4005
[28]	0.89322751	4.688856729	5.6349
	0.94908421	5.615050651	6.1966
	1.00775929	6.807525326	6.8759
	1.06819318	7.143270622	8.0772
	1.12765219	7.085383502	8.4052
[31]	0.775968418	1.386010363	4.1404
	0.784050139	1.461569305	4.3352
	0.780035008	1.50362154	4.2801
	0.809304162	2.318489333	4.6818
	0.854763841	3.368508386	5.1724
	0.904124901	4.023535032	5.1749
	0.952261785	5.880253152	6.2173
	1.041993531	6.795427788	7.664
	1.14313827	8.122266427	8.4154
	1.239374122	6.718055943	7.8784
	1.358876067	5.002715799	6.8352
	1.382171952	4.784022853	6.6554
	1.430858631	3.346618474	6.213
	1.458191314	3.153099993	5.9557
	1.476650083	2.926046365	5.7881
1.495909171	2.682178953	5.624	

NH₃ + ARIA (298 K, 35% O₂)

Riferimento	Pressione [atm]	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[30]	1	0.6	9.30	13.618
		0.7	14.84	18.154
		0.8	19.37	21.777
		0.9	23.50	24.335
		1.0	26.38	25.729
		1.1	27.47	25.520
		1.2	26.20	23.958
		1.3	22.34	21.883
		1.4	20.31	19.592
		1.5	17.28	17.325
	2	0.6	8.63	11.824
		0.7	12.90	16.117
		0.8	17.33	19.497
		0.9	21.94	21.905
		1.0	24.18	23.461
		1.1	24.86	23.720
		1.2	24.05	22.435
		1.3	21.26	20.429
		1.4	18.97	18.167
	5	0.6	7.07	9.121
		0.7	11.04	13.052
		0.8	15.08	16.130
		0.9	18.42	18.300
		1.0	20.20	19.930
		1.1	21.41	20.740
		1.2	20.18	19.793
		1.3	17.85	17.908
1.4		15.53	15.757	
1.5	13.31	13.672		

NH₃ + ARIA (298 K)

Riferimento	φ	Contenuto di O ₂ [%]	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[30]	0.7	25%	6.09	6.368
		30%	8.43	11.782
		35%	14.84	18.209
		40%	20.73	25.298
		45%	29.12	32.807
	1	25%	10.07	11.559
		30%	17.94	18.439
		35%	26.38	25.837
		40%	34.33	33.397
		45%	42.97	40.945
	1.5	25%	7.58	8.827
		30%	11.78	13.169
		35%	17.28	17.443
		40%	22.29	21.547
		45%	27.46	25.472

Riferimento	Pressione [Torr]	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[31]	1500	0.78	1.0751	1.0764
		0.81	1.5118	3.5047
		0.80	1.7723	3.3846
		0.83	2.0662	3.8074
	250	0.792	2.083	1.178
		0.855	3.385	6.265
		0.952	6.023	7.527
		1.042	7.350	8.864
		1.143	8.307	9.472
		1.240	7.979	8.998
		1.334	5.675	8.170
		1.383	4.843	7.700
		1.431	4.044	7.239
		1.454	4.044	7.018
		1.459	3.901	6.974
		1.478	3.666	6.805

Riferimento	Pressione [Torr]	φ	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
[31]	100	0.790	1.831	5.9206
		0.818	2.159	6.366
		0.795	2.386	6.006
		0.799	2.587	6.076
		0.834	3.335	6.651
		0.857	4.116	7.024
		0.905	4.158	7.734
		0.952	5.595	8.401
		1.041	7.476	9.612
		1.145	8.013	10.155
		1.240	7.483	9.754
		1.335	6.163	8.952
		1.344	6.188	8.872
		1.383	5.028	8.515
	1.431	5.305	8.079	
	50	0.846	2.831	7.799
		0.838	3.226	7.644
		0.856	3.259	7.985
		0.905	4.049	8.850
		0.880	4.587	8.431
		0.952	5.880	9.552
		1.041	6.728	10.463
		1.143	7.727	10.667
		1.201	7.668	10.486
		1.221	7.727	10.367
		1.249	7.760	10.159
		1.277	7.835	9.931
1.239		6.886	10.227	
1.306	6.911	9.671		
1.343	5.415	9.331		
1.384	4.448	8.928		
1.392	4.456	8.850		
1.306	6.911	9.671		

NH₃ + ARIA (1 atm)

Riferimento	Temperatura [K]	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[29]	573	0.8	35.4674221	19.8584
		0.9	42.66288952	23.1547
		1	48.83852691	26.1698
		1.1	54.39093484	28.7486
		1.2	53.03116147	28.6452
		1.25	51.07648725	27.9277
	473	0.8	22.32294618	12.3486
		0.9	27.08215297	14.4317
		1	32.46458924	17.0006
		1.1	36.14730878	19.2855
		1.2	35.2407932	19.1613
		1.25	33.93767705	18.5633
	373	0.8	13.31444759	7.2235
		0.9	16.6572238	8.855
		1	20.05665722	10.4468
		1.1	22.83286119	12.3304
		1.2	22.26628895	12.1528
		1.25	21.30311615	11.6918
	298	0.8	8.328611898	4.5513
		0.9	10.53824363	5.7176
		1	13.0878187	6.8661
1.1		14.78753541	8.366	
1.2		14.39093484	8.1675	
1.25		13.76770538	7.8074	

NH₃ + ARIA (298 K)

Riferimento	φ	Pressione [atm]	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
[12]	0.9	1	4.146	5.731
		3	2.889	4.395
		5	2.563	3.754
	1	1	6.971	6.877
		3	4.732	5.306
		5	3.926	4.548
	1.2	1	5.4730	8.2105
		3	5.0929	6.4075
		5	4.4848	5.4424

A.2. NH₃ + H₂ + ARIANH₃ + H₂ + ARIA (298 K, 1 atm)

Riferimento	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[26]	0.15	0.75	6	6.4437
		0.8	7.1	7.4735
		0.85	8.1	8.4011
		0.9	9.1	9.2276
		0.95	10	10.003
		1	10.7	10.8924
		1.05	11.2	11.9343
		1.1	11.1	12.4389
		1.15	10.6	12.4603
		1.2	9.9	12.1947
		1.25	9.2	11.7578
		1.3	8.3	11.2271
		1.35	7.6	10.6531
		1.4	6.9	10.0673
	0.25	0.7	7.5	7.8885
		0.75	9	9.4267
		0.8	10.4	10.8519
		0.85	11.8	12.1659
		0.9	13.2	13.3641
		0.95	14.4	14.49
		1	15.5	15.6563
		1.05	16.1	16.7556
		1.1	15.8	17.1215
		1.15	15	16.8445
		1.2	14.1	16.3508
		1.25	13.1	15.7818
1.3	12.2	15.1308		
1.35	11.2	14.4332		
1.4	10.3	13.7177		
1.45	9.3	13.0077		
1.5	8.4	12.3229		
1.55	7.7	11.6676		
1.6	7	11.046		

Riferimento	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	0.35	0.7	11.2	11.8792
		0.75	13.4	14.1942
		0.8	15.5	16.3901
		0.85	17.6	18.4449
		0.9	19.7	20.3504
		0.95	21.4	22.1166
		1	23	23.7391
		1.05	23.9	24.961
		1.1	23.8	25.1862
		1.15	22.7	24.4095
		1.2	21.1	23.1614
		1.25	19.4	21.927
		1.3	18.1	20.9016
		1.35	16.8	19.9431
		1.4	15.5	19.0069
		1.45	14.4	18.0805
		1.5	13.3	17.1883
		0.4	0.7	13
	0.75		15.8	17.5393
	0.8		18.6	20.2307
	0.85		21.3	22.7887
	0.9		23.7	25.1829
	0.95		25.9	27.3976
	1		27.8	29.3347
	1.05		29.1	30.7237
	1.1		29.3	31.0087
	1.15		28.4	30.1005
1.2	26.7		28.4597	
1.25	24.7	26.6241		
1.3	22.7	25.0182		
1.35	21.1	23.752		
1.4	19.6	22.5942		
[36]	0.4	0.73	44.255	35.4583
		0.79	52.094	41.614
		0.83	58.521	47.6035
		0.87	63.460	52.1921
		0.96	71.299	61.4011
		1.01	74.513	64.7674
		1.05	77.726	68.0775

Riferimento	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.09	79.686	69.8324
		1.14	80.627	70.6969
		1.18	79.294	70.32
		1.23	75.0615	68.3103
		1.27	71.221	66,42,18
		1.31	67.928	63.6763
		1.37	63.695	58.9058
		0.455	0.62	23.875
	0.73		32.262	27.453
	0.83		43.628	39.991
	0.88		48.096	44.467
	0.93		53.505	48.595
	0.99		55.543	52.173
	1.04		57.738	53.415
	1.09		59.933	53.984
	1.14		60.795	56.681
	1.19		59.227	55.027
	1.25		57.973	52.289
	1.35		51.153	45.180
	0.5	0.76	24.580	26.826
		0.84	35.711	33.396
		0.91	40.885	38.698
		1.00	45.745	44.343
		1.07	48.253	46.326
		1.14	49.507	46.648
		1.22	47.312	43.774
		1.30	42.688	39.037
	0.545	1.37	39.239	34.896
		0.71	20.347	18.762
		0.78	24.267	24.256
		0.85	28.421	28.821
		0.93	31.321	33.582
		1.00	34.378	37.054
		1.07	32.654	37.461
		1.14	32.105	39.210
	0.615	1.21	30.773	36.433
1.28		29.597	31.492	
0.61		11.333	8.886	
0.68		13.841	13.257	

Riferimento	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.75	16.506	16.343
		0.81	19.093	19.316
		0.88	21.993	23.114
		0.95	24.658	25.986
		1.02	27.324	27.757
		1.08	28.735	28.066
		1.15	27.167	28.293
		1.22	26.697	26.045
		1.29	25.207	23.642
	0.667	0.60	9.843	7.111
		0.72	11.803	12.382
		0.84	15.095	17.084
		0.96	18.074	21.055
		1.01	19.406	22.238
		1.08	20.817	22.511
		1.11	20.112	23.568
		1.13	20.817	23.211
		1.15	20.582	22.845
		1.20	20.582	21.732
		1.32	18.779	19.381

NH₃ + H₂ + ARIA (298 K, φ=1)

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di H ₂	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[32]	1	0	6.9	6.9
		0.05	9.4	7.9
		0.1	11.2	9.3
		0.15	11.8	10.9
		0.2	13.8	13.0
		0.4	31.2	29.3
		0.6	62.2	64.9
		0.8	122.2	122.8
		1	211.9	222.3
	3	0	4.61	5.30
		0.05	5.50	6.05
		0.1	6.44	6.96
		0.15	7.61	8.05
		0.2	9.08	9.41
		0.4	18.24	19.35
		0.6	41.25	44.10
	5	0	3.90	4.54
		0.05	4.39	5.17
		0.1	5.41	5.92
		0.15	6.27	6.79
		0.2	7.13	7.86
0.4		14.22	15.34	
[33]	1	0.25	16.38	15.66
		0.55	39.80	54.14
		0.8	101.62	122.75
		1	183.73	222.26
[34]	1	0.1	12.685	9.253
		0.3	23.153	19.210
		0.5	42.260	44.655

NH₃ + H₂ + ARIA (1 atm, [35])

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
298	0.6	0.8	48.92	42.5203
		0.9	61.80	54.5461
		1	66.38	64.2211
		1.1	70.52	69.8224
		1.2	67.54	69.6582
		1.3	62.27	64.4386
		1.4	53.81	56.6396
	0.5	0.8	33.94	29.757
		0.9	41.04	37.678
		1	48.85	44.137
		1.1	46.91	47.1515
		1.2	45.44	44.7663
		1.3	39.14	39.1181
		1.4	31.93	33.4617
	0.4	0.8	19.71	19.8115
		0.9	25.06	24.8923
		1	28.17	29.138
		1.1	31.63	30.9305
		1.2	29.02	28.4745
		1.3	30.04	25.0502
		1.4	26.88	22.6246
	0.3	0.8	13.72	13.0719
		0.9	15.73	16.2248
		1	19.26	19.0275
		1.1	22.84	20.5353
		1.2	19.94	19.2613
		1.3	20.74	17.7207
		1.4	17.24	16.128
	0.2	0.8	7.67	8.8565
		0.9	10.16	10.9438
1		13.04	12.8882	
1.1		14.79	14.4768	
1.2		14.64	14.0926	
1.3		13.99	13.0513	
1.4		12.67	11.8061	
0.1	0.8	6.19	6.2485	
	0.9	7.95	7.7613	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1	11.01	9.2166
		1.1	11.25	10.8036
		1.2	9.94	10.6391
		1.3	7.60	9.7633
	0.05	0.8	4.81	5.2934
		0.9	6.15	6.6011
		1	8.63	7.853
		1.1	9.31	9.4863
	0	1.2	8.79	9.2807
		0.9	4.57	5.7176
		1	6.52	6.8661
		1.1	7.53	8.3666
	323	0.6	0.8	56.79
0.9			63.85	62.1657
1			74.60	72.3516
1.1			78.68	79.0701
1.2			76.93	78.8753
1.3			71.30	73.1409
1.4			65.93	64.5254
0.5		0.8	38.67	34.3852
		0.9	45.76	43.1958
		1	52.18	50.2832
		1.1	53.54	53.4929
		1.2	50.59	50.8449
		1.3	44.67	44.5819
0.4		1.4	36.89	39.2291
		0.8	25.66	23.0136
		0.9	30.62	28.6563
		1	36.21	33.3034
		1.1	38.07	35.1746
		1.2	34.85	32.4347
0.3		1.3	29.86	28.5573
		1.4	25.54	25.8071
		0.8	16.86	15.1546
		0.9	21.67	18.6963
		1	26.71	21.8042
	1.1	26.42	23.4058	
	1.2	24.22	21.9581	
	1.3	21.16	20.2528	
	1.4	17.46	18.49	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]	
	0.2	0.8	10.40	10.2905	
		0.9	14.15	12.6634	
		1	18.13	14.8412	
		1.1	18.32	16.5262	
		1.2	16.64	16.0836	
		1.3	14.68	14.9357	
		1.4	12.26	13.5516	
	0.1	0.8	6.73	7.311	
		0.9	9.44	9.0136	
		1	12.14	10.6476	
		1.1	12.89	12.3415	
		1.2	12.29	12.1692	
		1.3	10.49	11.2032	
	0.05	0.8	5.37	6.2067	
		0.9	7.18	7.6771	
		1	9.53	9.0871	
		1.1	11.00	10.8566	
		1.2	9.91	10.6409	
		1.3	8.46	9.6537	
	0	0.9	5.30	6.6613	
		1	7.72	7.9519	
		1.1	9.19	9.584	
		1.2	8.29	9.3878	
	373	0.6	0.8	69.93	63.8717
			0.9	83.01	80.349
			1	92.79	92.9321
			1.1	93.51	99.8383
			1.2	93.66	99.4849
1.3			88.54	92.628	
1.4			80.51	82.2172	
0.5		0.8	49.24	45.4765	
		0.9	53.47	56.036	
		1	61.34	64.2432	
		1.1	67.58	67.7073	
		1.2	65.81	64.431	
		1.3	57.52	56.8605	
		1.4	50.44	48.8771	
0.4		0.8	31.73	30.0035	
		0.9	38.84	36.954	
		1	42.43	42.5168	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.1	45.12	44.5785
		1.2	44.28	41.2631
		1.3	39.10	36.4503
		1.4	33.53	33.0291
	0.3	0.8	20.69	20.2137
		0.9	24.78	24.5644
		1	29.68	28.2615
		1.1	32.23	29.9462
		1.2	29.16	28.0727
		1.3	26.15	25.9146
		1.4	22.70	23.7661
		0.2	0.8	12.63
	0.9		15.81	16.6501
	1		18.77	19.2851
	1.1		22.66	21.1446
	1.2		20.88	20.572
	1.3		18.42	19.2169
	1.4		15.62	17.5583
	0.1		0.8	8.75
		0.9	10.23	11.901
		1	14.38	13.9053
		1.1	15.60	15.8403
		1.2	15.28	15.6599
		1.3	13.59	14.5282
		1.4	12.23	13.1233
		0.05	0.8	7.28
	0.9		8.55	10.1699
	1		11.52	11.9138
	1.1		13.20	13.9404
	1.2		13.42	13.7103
	1.3		12.23	12.5554
	1.4		9.84	11.2393
0	0.9		8.24	8.855
	1	10.36	10.4468	
	1.1	11.72	12.3304	
	1.2	11.50	12.1528	
	1.3	9.19	11.1345	
423	0.6	0.8	84.83	82.7632
		0.9	100.21	101.9361
		1	109.84	116.118

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.1	115.91	123.6176
		1.2	115.80	122.9252
		1.3	103.92	114.8895
		1.4	102.07	102.5244
	0.5	0.8	62.62	58.0596
		0.9	69.15	70.7252
		1	74.72	80.1525
		1.1	80.37	83.8406
		1.2	76.83	79.8843
		1.3	70.13	70.8387
		1.4	57.73	61.2256
	0.4	0.8	45.80	38.9222
		0.9	55.04	47.1299
		1	59.58	53.4425
		1.1	60.27	55.5052
		1.2	55.75	51.4886
		1.3	46.81	45.6025
		1.4	42.45	41.3683
	0.3	0.8	29.47	26.0605
		0.9	35.08	31.6326
		1	41.42	35.6994
		1.1	41.46	37.4387
		1.2	37.84	35.1264
		1.3	32.35	32.47
		1.4	29.15	29.9127
	0.2	0.8	17.12	17.855
		0.9	21.06	21.3967
		1	27.21	24.5253
1.1		28.90	26.5236	
1.2		26.96	25.7658	
1.3		24.41	24.178	
1.4		21.82	22.2186	
0.1	0.8	13.79	12.8313	
	0.9	15.43	15.4077	
	1	21.21	17.7914	
	1.1	21.27	19.9388	
	1.2	19.64	19.7324	
	1.3	18.68	18.4295	
	1.4	15.11	16.774	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	0.05	0.8	10.41	10.9658
		0.9	13.31	13.1932
		1	15.52	15.3116
		1.1	18.48	17.5451
		1.2	17.47	17.3094
		1.3	16.20	15.9776
		1.4	12.79	14.4155
	0	0.8	8.32	9.5336
		0.9	10.91	11.5196
		1	13.66	13.4363
		1.1	15.31	15.5413
		1.2	14.66	15.3908
		1.3	12.70	14.2114
	473	0.6	0.8	111.78
0.9			127.80	126.6395
1			131.72	142.4609
1.1			139.98	150.4849
1.2			140.21	149.4057
1.3			130.38	140.0328
1.4			127.51	125.6935
0.5		0.8	78.53	73.5148
		0.9	85.84	88.0767
		1	95.32	98.5432
		1.1	101.09	102.2805
		1.2	98.86	97.4987
		1.3	92.16	86.9864
		1.4	85.91	75.539
0.4		0.8	53.34	49.6631
		0.9	60.91	59.1798
		1	67.10	66.19
		1.1	69.42	68.0809
		1.2	69.07	63.2298
		1.3	59.45	56.1297
		1.4	52.89	50.9873
0.3		0.8	36.49	33.7591
		0.9	40.75	39.8377
		1	49.01	44.6415
		1.1	50.01	46.2302
		1.2	46.84	43.3381

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.3	40.82	40.0718
		1.4	36.58	37.069
	0.2	0.8	22.52	22.943
		0.9	28.04	27.1618
		1	32.23	30.758
		1.1	35.60	32.7881
		1.2	33.49	31.7916
		1.3	30.54	29.9544
		1.4	27.27	27.6833
	0.1	0.8	15.78	16.4961
		0.9	20.04	19.5919
		1	24.12	22.405
		1.1	25.08	24.6877
		1.2	24.81	24.4226
		1.3	22.59	22.927
		1.4	19.29	21.0002
	0.005	0.8	13.61	14.1488
		0.9	17.19	16.8223
		1	20.47	19.3472
		1.1	21.34	21.7622
		1.2	21.17	21.5137
		1.3	19.26	20.0064
		1.4	16.44	18.184
	0	0.8	10.80	12.3486
		0.9	12.91	14.7317
		1	16.08	17.0006
		1.1	17.94	19.2855
		1.2	17.73	19.1613
1.3		16.40	17.8104	
1.4		12.48	16.1217	

NH₃ + H₂ + ARIA (1 atm, [41])

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
298	0.15	0.8	7.4	7.4124
		0.9	9.3	9.1724
		1	11.0	10.8408
		1.05	11.7	11.9042
		1.1	11.9	12.4317
		1.15	11.6	12.4596
		1.2	11.0	12.2034
		1.25	10.3	11.7766
		1.3	9.5	11.2572
		1.35	8.7	10.6955
		1.4	7.8	10.1231
	0.25	0.8	10.9	10.6994
		0.9	13.5	13.2465
		1	15.9	15.5486
		1.05	16.8	16.6735
		1.1	17.1	17.0933
		1.15	16.6	16.8473
		1.2	15.6	16.3656
		1.25	14.7	15.8104
		1.3	13.7	15.1706
		1.35	12.7	14.4816
		1.4	11.7	13.7816
	0.35	0.8	15.5	16.1628
		0.9	19.6	20.0660
		1	23.1	23.4746
		1.05	24.2	24.7648
		1.1	24.3	25.0824
		1.15	23.4	24.3864
		1.2	22.0	23.1855
		1.25	20.3	21.9583
		1.3	18.9	20.9482
		1.35	17.6	19.9742
		1.4	16.4	19.0348
	0.4	0.8	18.8	19.8562
		0.9	23.6	24.8438
		1	27.7	29.0692

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.05	29.0	30.5280
		1.1	29.2	30.8986
		1.15	28.3	30.0619
		1.2	26.6	28.4721
		1.25	24.7	26.6816
		1.3	22.7	25.0455
		1.35	21.0	23.7649
		1.4	19.5	22.6061
348	0.15	0.8	10.1	10.0583
		0.9	12.5	12.2657
		1	14.7	14.3228
		1.05	15.5	15.5342
		1.1	15.9	16.1177
		1.15	15.5	16.1342
		1.2	14.8	15.8306
		1.25	14.0	15.3199
		1.3	13.0	14.6905
		1.35	11.9	14.0033
	1.4	10.8	13.2976	
	0.25	0.8	14.5	14.4548
		0.9	17.9	17.6234
		1	20.9	20.4315
		1.05	22.0	21.6980
		1.1	22.4	22.1425
		1.15	21.7	21.8082
		1.2	20.5	21.1746
		1.25	19.2	20.4788
		1.3	17.9	19.6969
		1.35	16.5	18.8561
	1.4	15.0	17.9929	
	0.35	0.8	20.6	21.6324
		0.9	25.8	26.5102
		1	30.1	30.6027
		1.05	31.6	32.0383
		1.1	31.7	32.3323
		1.15	30.6	31.4481
		1.2	28.8	29.9442
		1.25	26.7	28.3891
1.3		24.8	27.0616	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	0.4	1.35	23.2	25.8670
		1.4	21.7	24.6867
		0.8	24.0	26.5006
		0.9	30.4	32.7007
		1	35.8	37.7455
		1.05	37.5	39.3722
		1.1	37.9	39.7169
		1.15	36.9	38.6768
		1.2	34.9	36.7208
		1.25	32.3	34.4663
		1.3	29.8	32.3393
		1.35	27.7	30.7272
		1.4	26.0	29.2502
		398	0.15	0.8
0.9	16.6			15.9158
1	19.3			18.4226
1.05	20.4			19.7797
1.1	20.8			20.4222
1.15	20.3			20.4189
1.2	19.4			20.0709
1.25	18.3			19.4803
1.3	17.0			18.7438
1.35	15.6			17.9323
1.4	14.1			17.0942
0.25	0.8		19.5	18.8132
	0.9		23.8	22.7463
	1		27.5	26.1061
	1.05		29.0	27.5163
	1.1		29.5	27.9729
	1.15		28.8	27.5281
	1.2		27.4	26.7309
	1.25		25.9	25.8977
	1.3		24.5	24.9742
	1.35		23.0	23.9799
1.4	21.5		22.9545	
0.35	0.8	26.8	28.1489	
	0.9	33.3	34.0518	
	1	38.6	38.8726	
	1.05	40.0	40.4314	

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.1	39.9	40.6987
		1.15	38.2	39.6237
		1.2	35.7	37.7863
		1.25	33.2	35.8467
		1.3	31.1	34.1881
		1.35	29.1	32.7147
		1.4	27.3	31.3150
	0.4	0.8	33.2	34.5425
		0.9	40.9	42.0272
		1	47.0	47.8696
		1.05	48.7	49.6087
		1.1	48.7	49.8837
		1.15	47.0	48.5662
		1.2	44.2	46.1955
		1.25	41.0	43.4632
		1.3	37.7	40.8537
		1.35	35.1	38.7740
		1.4	32.8	37.0201
		448	0.15	0.8
0.9	21.7			20.4134
1	25.1			23.3610
1.05	26.5			24.8112
1.1	27.1			25.4631
1.15	26.6			25.3996
1.2	25.6			24.9801
1.25	24.5			24.2963
1.3	23.2			23.4441
1.35	21.7			22.4905
0.25	1.4		20.2	21.4955
	0.8		25.1	24.3813
	0.9		30.4	29.0326
	1		35.0	32.9187
	1.05		36.8	34.3953
	1.1		37.4	34.8083
	1.15		36.6	34.1994
	1.2		35.0	33.1991
	1.25		33.0	32.1718
1.3	31.1	31.0831		
1.35	29.2	29.9138		

Temperatura [K]	Frazione molare di H ₂	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	0.35	1.4	27.1	28.6813
		0.8	35.7	36.0241
		0.9	43.4	43.1378
		1	49.7	48.6370
		1.05	51.4	50.2312
		1.1	51.1	50.3628
		1.15	49.2	49.0008
		1.2	46.3	46.7739
		1.25	43.0	44.4007
		1.3	40.2	42.3758
		1.35	37.7	40.6454
		1.4	35.5	38.9573
		0.4	0.8	42.6
	0.9		52.2	53.0586
	1		59.6	59.6383
	1.05		61.4	61.4434
	1.1		61.4	61.5983
	1.15		59.5	59.9844
	1.2		56.2	57.1509
	1.25		52.2	53.8437
	1.3		48.2	50.6837
	1.35		44.9	48.1357
	1.4	42.3	46.261	

A.3. NH₃ + CO + ARIANH₃ + CO + ARIA (298 K, 1 atm, [41])

Riferimento	Frazione molare di CO	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
HAN	0.2	0.8	7.7	7.6083
		0.85	8.6	8.5112
		0.9	9.8	9.2927
		0.95	10.6	9.9527
		1	11.2	10.5177
		1.05	11.6	10.9698
		1.1	11.5	11.1179
		1.15	10.9	10.941
		1.2	10.2	10.6035
		1.25	9.5	10.2082
		1.3	8.7	9.7455
		1.35	8	9.2356
		1.4	7	8.7067
		1.45	6.3	8.1835
	0.4	0.7	10.5	10.7851
		0.75	12.3	12.5187
		0.8	14.2	14.1764
		0.85	15.9	15.6719
		0.9	17.3	16.9552
		0.95	18.5	17.97
		1	19.4	18.6728
		1.05	19.8	19.0032
		1.1	19.7	18.9026
		1.15	19	19.3364
		1.2	18	17.3547
		1.25	16.6	16.123
		1.3	15.2	14.8424
		1.35	13.8	13.6631
	0.6	1.4	12.5	12.6634
		1.45	11.3	11.8777
		1.5	10.3	11.175
		1.55	9.2	10.5173
		1.6	8.6	9.2219
0.6	0.7	18.1	18.9411	
	0.75	20.9	21.6185	
	0.8	23.5	24.1379	
	0.85	26.1	26.4282	

Riferimento	Frazione molare di CO	φ	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
		0.9	28.3	28.4737
		0.95	30.2	30.2234
		1	31.6	31.6457
		1.05	32.6	32.7129
		1.1	33.3	33.4027
		1.15	33.5	33.6922
		1.2	33.3	33.5691
		1.25	32.7	33.0246
		1.3	31.9	32.0621
		1.35	30.6	30.7035
		1.4	28.9	28.991
		1.45	26.8	26.9863
		1.5	24.9	24.8034
		1.55	22.8	22.5611
		1.6	20.5	20.3778
		0.7	24.6	24.9105
		0.75	28	27.9747
		0.8	31.1	30.9107
		0.85	34.1	33.6887
		0.9	36.9	36.2894
		0.95	39.4	38.6988
		1	41.7	40.9072
		1.05	43.7	42.8837
		1.1	45.6	44.6513
		1.15	47.2	46.2173
	0.8	1.2	48.6	47.5737
		1.25	49.7	48.6958
		1.3	50.6	49.5949
		1.35	51.1	50.2827
		1.4	51.5	50.7477
		1.45	51.7	50.9836
		1.5	51.4	51.0072
		1.55	50.9	50.7954
		1.6	50.3	50.3617
		1.65	49.6	49.7025
		1.7	48.7	48.8254

A.4. NH₃ + H₂ + CO + ARIANH₃ + H₂ + CO + ARIA (298 K, 1 atm, 0.6:0.2:0.2, [41])

Riferimento	Pressione [atm]	φ	Dato Sperimentale S _t [cm/s]	Risultato della simulazione S _t [cm/s]
Wang	1	0.70	12.389	12.648
		0.80	16.565	16.971
		0.90	20.289	20.680
		0.95	22.815	22.164
		1.00	23.589	23.312
		1.10	22.932	24.074
		1.20	21.545	22.188
		1.30	18.668	19.178
		1.40	15.967	16.901
		1.50	13.922	15.084
		1.60	12.068	13.204
	3	0.70	6.796	7.558
		0.80	10.111	10.764
		0.90	12.915	13.431
		0.95	15.076	14.528
		1.00	15.996	15.503
		1.10	15.003	16.016
		1.20	13.265	14.486
		1.30	11.381	12.966
		1.40	9.512	11.506
		1.50	8.023	10.161
	5	0.80	7.570	8.525
		0.90	9.074	10.791
		0.95	11.863	11.700
		1.00	13.002	12.534
		1.20	12.564	13.400
		1.30	11.235	12.211
1.40		9.717	10.861	
1.50		8.402	9.558	
	1.60	7.147	8.385	

A.5. NH₃ + CH₄ + ARIANH₃ + CH₄ + ARIA (298 K)

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[41]	1	0.2	0.75	6.1	6.9322
			0.8	7.7	8.1719
			0.85	8.9	9.2905
			0.9	9.9	10.2562
			0.95	10.6	11.0567
			1	11.1	11.7053
			1.05	11.1	12.1105
			1.1	10.4	11.9249
			1.15	9.5	11.2621
			1.2	8.5	10.5213
			1.25	7.6	9.8206
			1.3	6.8	9.1218
			1.35	6.2	8.432
	1.4	5.4	7.7688		
	1	0.4	0.7	7.9	8.8797
			0.75	9.8	10.968
			0.8	11.7	12.9523
			0.85	13.3	14.7517
			0.9	14.8	16.2955
			0.95	15.9	17.5173
			1	16.6	18.335
			1.05	16.6	18.6067
			1.1	15.7	18.0996
			1.15	14.2	16.7492
			1.2	12.4	14.8951
			1.25	10.7	13.0792
			1.3	9.2	11.6167
	1.35	8	10.4275		
	1.4	7	9.3965		
	1.45	6.2	8.4385		
	1.5	5.7	7.5883		
	1	0.6	0.7	10.8	11.9801
			0.75	13.3	14.6984
0.8			15.7	17.2807	

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
			0.85	18	19.6216
			0.9	19.8	21.6307
			0.95	21.2	23.2149
			1	22.1	24.2731
			1.05	22.2	24.6798
			1.1	21.5	24.2568
			1.15	19.8	22.8725
			1.2	17.3	20.6282
			1.25	14.4	17.9161
			1.3	11.9	15.2606
			1.35	9.8	13.0426
			1.4	8.3	11.266
			1.45	7.1	9.7907
			1.5	6.1	8.5847
			1	0.8	0.7
	0.75	16.8			17.9618
	0.8	19.9			21.0439
	0.85	22.5			23.8469
	0.9	24.9			26.2611
	0.95	26.7			28.1846
	1	27.7			29.5134
	1.05	28			30.1269
	1.1	27.3			29.8884
	1.15	25.5			28.645
	1.2	22.8	26.3702		
1.25	19.2	23.2749			
1.3	15.1	19.8243			
1.35	11.7	16.5105			
1.4	9.2	13.6575			
1.45	7.4	11.4102			
1.5	6.2	9.7189			
[38]	5	0.1	0.70	2.296	2.160
			0.80	3.029	3.581
			0.90	3.997	4.705
			1.00	4.659	5.552
			1.10	5.140	6.556
			1.20	4.938	6.059
			1.30	4.069	5.211
			1.40	2.678	4.373
		0.5	0.6	1.112	2.046

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]	
			0.8	5.514	7.391	
			1.0	9.898	11.118	
			1.2	7.458	9.181	
			1.4	5.163	5.598	
		0.9	0.6	3.002	3.322	
			0.8	9.961	11.550	
			1.0	17.135	17.444	
			1.2	13.093	14.182	
			1.4	6.009	6.704	
		1	0.1	0.7	3.052	4.219
				0.8	4.524	6.123
				0.9	6.013	7.651
				1	7.593	8.888
	1.1			8.633	9.722	
	1.2			6.774	9.175	
	1.3			4.861	8.172	
	0.5		0.6	3.542	5.635	
			0.7	7.589	10.436	
			0.8	12.211	15.155	
			0.9	15.520	19.024	
			1	18.468	21.361	
			1.1	18.481	21.192	
			1.2	15.002	17.636	
	0.9		1.3	11.253	13.096	
			1.4	7.197	10.033	
			0.6	6.045	8.953	
			0.7	13.044	15.981	
			0.8	21.033	22.867	
			0.9	25.998	28.553	
			1.0	29.828	32.162	
	0.3		1.1	31.084	32.802	
			1.2	27.299	29.426	
			1.3	20.741	22.287	
			1.4	14.129	14.783	
			0.2	2.845	3.821	
0.3			4.885	7.202		
0.5			8.163	10.515		
0.6	10.883	13.245				
0.8	12.986	14.976				

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
			0.9	13.048	14.826
			1.1	10.636	12.344
			1.2	8.348	10.168
			1.4	4.947	8.421
		0.7	0.2	4.452	7.348
			0.3	10.080	13.307
			0.5	16.325	19.137
			0.6	20.654	23.926
			0.8	23.993	26.865
			0.9	23.746	27.025
			1.1	20.963	23.398
			1.2	14.532	17.267
			1.4	9.770	12.107
			[37]	1	0.8
0.8	20.634	21.054			
0.9	25.567	26.276			
0.95	27.215	28.232			
1	28.338	29.532			
1.1	27.810	29.910			
1.2	23.178	26.387			
1.3	16.092	19.826			
1.4	10.438	13.657			
1.5	7.383	9.699			
0.6	0.7	12.138			11.980
	0.8	16.589			17.288
	0.9	20.222			21.641
	0.95	21.433			23.226
	1	22.161			24.285
	1.1	21.136			24.273
	1.2	16.811			20.646
	1.3	11.931			15.265
0.4	1.4	8.408			11.270
	0.8	12.748			12.953
	0.9	15.432			16.297
	0.95	16.249			17.518
	1	16.758	18.335		
	1.1	15.295	18.099		
	1.2	11.817	14.896		
1.3	9.025	11.618			

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	3	0.8	1.4	7.123	9.397
			0.7	8.940	8.814
			0.8	13.180	13.500
			0.9	16.901	17.393
			0.95	18.076	18.838
			1	19.124	19.845
			1.1	18.422	19.990
			1.2	15.219	16.649
			1.3	10.634	11.609
		1.4	7.016	8.194	
		0.6	0.7	7.396	7.052
			0.8	10.829	10.889
			0.9	13.583	14.046
			0.95	14.482	15.207
	1		15.300	16.022	
	1.1		14.724	16.040	
	1.2		12.247	13.101	
	0.4	1.3	8.548	9.599	
		0.8	8.134	8.136	
		0.9	10.207	10.483	
		0.95	11.037	11.342	
		1	11.601	11.988	
		1.1	11.210	12.115	
		1.2	9.055	10.095	
	5	0.8	1.3	6.498	8.067
			0.7	7.029	6.563
			0.8	10.447	10.502
			0.9	13.661	13.785
			0.95	14.639	14.983
			1	15.427	15.806
1.1			14.123	15.807	
1.2			11.020	12.740	
1.3			7.611	8.856	
0.6		1.4	4.889	6.570	
		0.7	6.196	5.237	
		0.8	8.781	8.434	
		0.9	10.781	11.068	
		0.95	11.437	12.016	
		1	12.181	12.683	

Riferimento	Pressione [atm]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]	
			1.1	11.213	12.685	
			1.2	8.827	10.256	
			1.3	6.076	7.679	
		0.4	0.8	6.836	6.362	
			0.9	8.178	8.331	
			0.95	8.849	9.028	
			1	9.184	9.562	
			1.1	8.289	9.781	
			1.2	6.474	8.270	
			1.3	4.307	6.666	
			0.1	0.9	7.50	7.6385
				0.95	8.11	8.2526
		1		9.04	8.8726	
		1.05		9.47	9.5118	
		1.1		9.60	9.7005	
1.15	9.21	9.5127				
1.2	8.97	9.1477				
1.25	8.39	8.6722				
1.3	7.78	8.1376				
1.35	7.04	7.5825				
[42]	1	0.5	1.4	6.49	7.0317	
			0.7	9.74	10.43	
			0.75	12.12	12.85	
			0.8	13.73	15.15	
			0.85	15.28	17.23	
			0.9	16.76	19.01	
			0.95	18.24	20.42	
			1	19.29	21.35	
			1.05	19.48	21.67	
			1.1	18.63	21.17	
		1.15	16.79	19.76		
		1.2	15.08	17.62		
		1.25	13.38	15.23		
		1.3	12.05	13.10		
		1.35	10.37	11.40		
1.4	9.18	10.03				
1.45	7.88	8.88				
1.5	7.62	7.90				

NH₃ + CH₄ + ARIA (1 atm)

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
[37]	298	0.2	0.8	7.8	8.1726
			0.9	9.8	10.2576
			1	11.2	11.7061
			1.05	11.5	12.1107
			1.1	11.3	11.9251
			1.15	10.4	11.2623
			1.2	9.3	10.5214
			1.25	8.3	9.8208
			1.3	7.3	9.1220
			1.35	6.4	8.4321
			1.4	5.5	7.7689
			0.4	0.7	8.6
		0.8		12.0	12.9527
		0.9		14.9	16.2967
		1		16.7	18.3364
		1.05		16.9	18.6078
		1.1		16.4	18.0986
		1.15		15.1	16.7476
		1.2		13.4	14.8933
		1.25		11.4	13.0786
		1.3		9.7	11.6165
		1.35		8.3	10.4273
		1.4		7.0	9.3964
		0.6	1.45	5.9	8.4384
			1.5	5.2	7.5882
			0.7	10.8	11.9801
			0.8	15.5	17.2881
			0.9	19.6	21.6405
			1	22.0	24.2851
			1.05	22.3	24.6935
			1.1	21.9	24.2731
			1.15	20.6	22.8913
			1.2	18.4	20.6468
			1.25	15.9	17.9284
			1.3	13.2	15.2606
		1.35	11.1	13.0426	
1.4	9.3	11.2660			

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]		
			1.45	7.8	9.7906		
			1.5	6.5	8.5845		
		0.8	0.7	13.4	14.7190		
			0.8	19.5	21.0540		
			0.9	24.5	26.2763		
			1	27.4	29.5321		
			1.05	27.9	30.1468		
			1.1	27.6	29.9089		
			1.15	26.3	28.6648		
			1.2	23.9	26.3862		
			1.25	20.8	23.2836		
			1.3	17.4	19.8234		
			1.35	14.2	16.5095		
			1.4	11.3	13.6567		
			1.45	9.2	11.4091		
			1.5	7.3	9.7208		
			348	0.2	0.8	10.9	11.0144
					0.9	13.3	13.6043
	1	15.0			15.3469		
	1.05	15.3			15.7697		
	1.1	15.0			15.5019		
	1.15	13.9			14.6629		
	1.2	12.5			13.7179		
	1.25	11.1			12.8466		
	1.3	9.8			11.9897		
	1.35	8.7			11.1411		
	1.4	7.6		10.3215			
	0.4	0.7		11.1	12.1853		
		0.8		15.4	17.2402		
		0.9		19.0	21.3179		
		1		21.2	23.7252		
		1.05		21.5	23.9987		
		1.1		21.0	23.3580		
		1.15		19.6	21.7255		
		1.2	17.4	19.4660			
	1.25	15.0	17.1767				
	1.3	12.9	15.2863				
	1.35	11.0	13.7592				
	1.4	9.3	12.4428				
	1.45	7.9	11.2561				

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.6	1.5	6.8	10.1560
			0.7	14.5	16.2916
			0.8	20.2	22.8542
			0.9	25.2	28.1412
			1	28.2	31.2762
			1.05	28.8	31.7236
			1.1	28.4	31.1986
			1.15	26.9	29.5555
			1.2	24.6	26.8883
			1.25	21.5	23.6064
			1.3	18.3	20.2951
			1.35	15.4	17.4465
			1.4	12.9	15.0924
			1.45	10.9	13.2045
			1.5	9.2	11.6351
		0.8	0.7	17.9	19.9117
			0.8	25.1	27.7275
			0.9	31.3	34.0572
			1	35.1	37.9351
			1.05	35.7	38.6497
			1.1	35.4	38.3584
			1.15	33.9	36.9132
			1.2	31.2	34.2549
			1.25	27.4	30.5886
	0.2	398	0.8	13.5	14.4680
			0.9	16.6	17.6026
			1	18.9	19.6379
			1.05	19.5	20.0585
			1.1	19.1	19.6865
			1.15	18.0	18.6487
			1.2	16.3	17.4691
			1.25	14.7	16.4017
			1.3	13.2	15.3695
1.35			11.6	14.3502	
1.4			10.1	13.3568	

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.4	0.7	15.7	16.2634
			0.8	20.8	22.3922
			0.9	25.3	27.2451
			1	28.0	30.0133
			1.05	28.4	30.2725
			1.1	27.7	29.4770
			1.15	25.9	27.5505
			1.2	23.2	24.8557
			1.25	20.3	22.0569
			1.3	17.6	19.6931
			1.35	15.1	17.7882
			1.4	12.9	16.1260
			1.45	10.8	14.6009
			1.5	9.0	13.2539
			0.6	0.7	19.0
		0.8		26.2	29.4680
		0.9		32.4	35.7218
		1		36.1	39.3346
		1.05		36.7	39.8081
		1.1		36.2	39.1568
		1.15		34.5	37.2423
		1.2		31.6	34.1322
		1.25		28.0	30.2553
		1.3		23.9	26.2753
		1.35		20.1	22.7342
		1.4		17.0	19.7166
		1.45		14.3	17.2733
		1.5		11.8	15.2709
		0.8		0.7	23.5
			0.8	32.7	35.6103
			0.9	40.4	43.0942
			1	44.9	47.5947
			1.05	45.6	48.4015
			1.1	45.3	48.0497
			1.15	43.4	46.3707
			1.2	40.4	43.3158
			1.25	35.8	39.0639
			1.3	30.8	34.1207
			1.35	25.7	29.1348

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]	
			1.4	21.2	24.5299	
			1.45	17.5	20.6289	
			1.5	14.2	14.5189	
		448	0.2	0.8	18.9	18.6223
				0.9	22.8	22.3368
				1	25.4	24.6537
				1.05	25.9	25.0497
				1.1	25.5	24.5496
				1.15	24.0	23.2887
				1.2	22.1	21.8439
				1.25	20.0	20.5491
				1.3	18.1	19.3233
				1.35	16.2	18.1162
				1.4	14.1	16.9356
				0.4	0.7	19.5
			0.8		26.2	28.5058
			0.9		31.8	34.163
			1		35.2	37.2744
			1.05		35.6	37.5004
			1.1		34.9	36.5291
			1.15		32.9	34.286
			1.2		29.7	31.1276
			1.25		26.1	27.7775
			1.3		23.0	24.8705
			1.35		20.0	22.5296
			0.6		1.4	17.3
				1.45	14.8	18.6134
				1.5	12.4	17.0167
				0.7	24.7	27.9097
				0.8	33.9	37.2434
				0.9	41.2	44.4946
				1	45.7	48.5712
				1.05	46.3	49.0564
				1.1	45.8	48.2665
				1.15	43.7	46.0544
				1.2	40.2	42.4943
1.25				35.9	38.0095	
1.3			31.3	33.2785		
1.35			27.0	28.9429		
1.4	23.1	25.2301				

Riferimento	Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₄	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
			1.45	19.9	22.1142
			1.5	17.0	19.6552
		0.8	0.7	30.5	33.8149
			0.8	41.5	44.9003
			0.9	50.7	53.5692
			1	56.1	58.6878
			1.05	57.1	59.5753
			1.1	56.8	59.1402
			1.15	54.8	57.2372
			1.2	51.2	53.7786
			1.25	45.9	48.9508
			1.3	39.8	43.2111
			1.35	33.7	37.3158
			1.4	27.9	31.7305
			1.45	22.9	26.8553
			1.5	18.8	23.0607

A.6. $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{ARIA}$ $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{ARIA}$ (298 K, 1 atm)

Riferimento	Frazione molare di C_2H_6	φ	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
[42]	0.1	0.70	9.96	10.69
		0.85	11.64	11.93
		0.90	12.59	12.99
		1.00	13.56	13.85
		1.05	14.05	14.50
		1.10	14.14	14.84
		1.15	13.55	14.57
		1.20	12.53	13.77
		1.25	11.48	12.85
		1.30	10.45	12.02
		1.35	9.30	11.23
		1.40	8.37	10.46
	0.5	0.65	13.21	14.84
		0.7	16.57	17.87
		0.75	19.38	20.80
		0.8	21.82	23.53
		0.85	24.98	26.01
		0.9	27.01	28.16
		0.95	28.52	29.90
		1	29.29	31.15
		1.05	29.39	31.83
		1.1	28.88	31.84
		1.15	27.37	31.08
		1.2	25.51	29.53
		1.25	22.32	27.30
		1.3	19.65	24.65
		1.35	16.95	21.88
		1.4	14.37	19.23
1.45	12.52	16.89		
1.5	11.33	14.90		
1.55	10.67	13.20		
1.6	10.03	11.75		

A.7. $\text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{ARIA}$ $\text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{ARIA}$ (298 K, 1 atm)

Riferimento	Frazione molare di C_3H_8	φ	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
[42]	0.1	0.8	20.01	10.92
		0.85	22.08	12.27
		0.9	23.92	13.42
		0.95	25.65	14.35
		1	26.67	15.01
		1.05	27.29	15.28
		1.1	27.32	14.92
		1.15	26.67	13.99
		1.2	25.80	12.85
		1.25	24.43	11.85
		1.3	23.25	10.97
		1.35	21.72	10.14
		1.4	20.50	9.34
		0.5	0.65	12.37
	0.7		15.92	16.73
	0.75		19.31	19.70
	0.8		22.33	22.48
	0.85		25.31	24.99
	0.9		27.54	27.14
	0.95		28.98	28.86
	1		29.60	30.07
	1.05		29.40	30.70
	1.1		28.42	30.66
	1.15		26.74	29.85
	1.2		24.45	28.25
	1.25		21.68	25.94
	1.3	18.61	23.15	
1.35	15.41	20.20		
1.4	12.32	17.38		
1.45	9.59	14.90		
1.5	7.52	12.84		

A.8. NH₃ + CH₃OH + ARIANH₃ + CH₃OH + ARIA (298 K, 1 atm, [43])

Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₃ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
298	0.2	0.8	7.0	6.8907
		0.9	10.4	8.7815
		1	12.4	10.1122
		1.05	13.0	10.5230
		1.1	13.2	10.5112
		1.2	12.0	9.6916
		1.3	10.2	8.6767
		1.4	8.6	7.5857
		1.5	7.2	6.5622
		1.6	6.0	5.6655
	0.4	0.7	7.9	7.3214
		0.8	13.1	10.7932
		0.9	16.9	13.9669
		1	19.5	16.2117
		1.05	20.1	16.7498
		1.1	20.2	16.7024
		1.2	18.6	14.8554
		1.3	15.9	12.2420
		1.4	13.0	10.3703
		1.5	10.8	8.9142
	0.6	1.6	9.0	7.6967
		1.7	7.5	6.6675
		1.8	6.4	5.8321
		0.7	12.1	10.3639
		0.8	18.2	15.3294
		0.9	23.2	19.9500
		1	26.5	23.3513
		1.05	27.3	24.3425
		1.1	27.6	24.7251
		1.2	26.5	23.4502
0.8	1.3	23.5	20.0793	
	1.4	19.8	16.1283	
0.8	1.5	16.3	12.9134	
	1.6	13.3	10.8533	
0.8	1.7	10.9	9.2763	
	1.8	9.0	8.1017	
0.8	0.7	15.5	13.4591	

Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₃ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.8	23.1	19.9950
		0.9	29.2	26.1209
		1	33.2	30.8280
		1.05	34.4	32.4096
		1.1	34.9	33.3723
		1.2	34.4	33.2093
		1.3	31.7	30.3944
		1.4	27.5	25.9165
		1.5	23.1	21.0974
		1.6	18.9	16.7875
348	0.2	0.8	9.3	9.266
		0.9	13.5	11.623
		1	16.0	13.234
		1.05	16.8	13.673
		1.1	16.9	13.609
		1.2	15.5	12.529
		1.3	13.2	11.278
		1.4	11.3	9.938
		1.5	9.6	8.666
		1.6	8.1	7.536
	0.4	0.7	10.5	9.9333
		0.8	17.0	14.2910
		0.9	21.8	18.1891
		1	25.0	20.8653
		1.05	25.7	21.4701
		1.1	25.8	21.3807
		1.2	24.0	19.1253
		1.3	20.5	15.8607
		1.4	16.9	13.4801
		1.5	14.1	11.6640
	0.6	1.6	11.8	10.1366
		1.7	10.0	8.8276
		1.8	8.5	7.7387
		0.7	16.0	13.9412
		0.8	23.6	20.1250
		0.9	29.7	25.1435
		1	33.5	29.7904
		1.05	34.5	30.9459
		1.1	34.8	31.3820
		1.2	33.3	29.8701
1.3	29.5	25.8338		
1.4	24.9	20.9848		
1.5	20.5	16.8881		
1.6	16.8	14.2449		

Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₃ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.7	13.8	12.2777
		1.8	11.6	10.7713
	0.8	0.7	20.4	18.0757
		0.8	30.0	26.1513
		0.9	37.3	33.5473
		1	42.1	39.1498
		1.05	43.5	41.0181
		1.1	44.2	42.1495
		1.2	43.3	41.9897
		1.3	39.9	38.7179
		1.4	34.6	33.3906
		1.5	29.1	27.5207
		1.6	23.8	22.1725
		1.7	19.4	17.9557
		1.8	15.8	15.0331
		0.7	20.4	18.0757
398	0.2	0.8	11.8	12.1688
		0.9	17.3	15.0341
		1	20.7	16.9327
		1.05	21.5	17.3868
		1.1	21.8	17.2535
		1.2	20.2	15.8687
		1.3	17.4	14.3538
		1.4	15.0	12.7463
		1.5	12.8	11.2010
		1.6	10.8	9.8107
	0.4	0.7	13.5	13.1442
		0.8	21.6	18.4850
		0.9	27.8	23.1543
		1	31.7	26.2630
		1.05	32.6	26.9231
		1.1	32.6	26.7778
		1.2	30.5	24.0927
		1.3	26.2	20.1181
		1.4	21.9	17.1425
		1.5	18.2	14.9253
	0.6	1.6	15.3	13.0372
		1.7	13.0	11.3944
		1.8	11.1	10.0336
		0.7	20.6	18.3296
	0.8	29.7	25.8435	
	0.9	37.2	32.4711	
	1	42.1	37.1748	
	1.05	43.3	38.4912	

Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₃ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.1	43.7	38.9709
		1.2	41.9	37.2004
		1.3	37.4	32.4801
		1.4	31.7	26.6928
		1.5	26.2	21.6383
		1.6	21.6	18.3166
		1.7	17.9	15.8065
		1.8	15.0	13.8973
	0.8	0.7	26.5	23.5856
		0.8	38.1	33.3548
		0.9	47.0	42.1014
		1	52.7	48.6308
		1.05	54.5	50.7915
		1.1	55.3	52.0934
		1.2	54.1	51.9411
		1.3	50.0	48.2145
		1.4	43.7	42.0220
		1.5	36.8	35.0649
448	0.2	0.8	15.7	15.6789
		0.9	21.8	19.0973
		1	25.7	21.2881
		1.05	26.8	21.5159
		1.1	27.0	19.7725
		1.2	24.9	17.9480
		1.3	21.5	16.0454
		1.4	18.6	14.1922
		1.5	15.9	12.1512
	0.4	1.6	13.5	11.0368
		0.7	17.9	17.0406
		0.8	27.5	23.4592
		0.9	34.6	28.9389
		1	39.2	32.4783
		1.05	40.2	33.1830
		1.1	40.3	32.9704
		1.2	37.5	29.8251
		1.3	32.4	25.0798
1.4	26.9	21.4180		
1.5	22.8	18.7540		
1.6	19.3	16.4800		
1.7	16.4	14.5371		
1.8	13.9	12.8947		

Temperatura [K]	Frazione molare di CH ₃ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
	0.6	0.7	26.9	23.5335
		0.8	37.9	32.4577
		0.9	46.7	40.2131
		1	52.1	45.5817
		1.05	53.4	47.0618
		1.1	53.6	47.5780
		1.2	51.2	45.5455
		1.3	45.5	40.1160
		1.4	38.6	33.3186
		1.5	31.8	27.1869
		1.6	26.1	23.0455
		1.7	21.9	19.9933
	1.8	18.3	17.7145	
	0.8	0.7	34.9	30.3260
		0.8	48.0	41.8469
		0.9	58.4	51.9864
		1	65.1	59.4522
		1.05	67.0	61.9007
		1.1	67.9	63.3822
		1.2	66.5	63.2248
		1.3	61.3	59.0425
		1.4	53.5	51.9646
		1.5	45.1	43.8517
		1.6	37.3	36.1653
1.7		30.8	29.7411	
1.8	25.4	25.1258		

A.9. $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ARIA}$ $\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ARIA}$ (298 K, 1 atm, [43])

Temperatura [K]	Frazione molare di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	φ	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
298	0.2	0.7	8.0	8.742
		0.8	11.5	12.113
		0.9	14.6	14.907
		1	16.4	16.654
		1.05	16.7	16.936
		1.1	16.4	16.607
		1.2	14.3	14.242
		1.3	11.5	11.646
		1.4	9.3	9.780
		1.5	7.4	8.185
	1.6	5.9	6.804	
	0.4	0.7	12.5	13.623
		0.8	17.7	18.519
		0.9	21.7	22.574
		1	23.8	25.144
		1.05	24.1	25.665
		1.1	23.8	25.546
		1.2	21.2	23.138
		1.3	17.2	18.593
		1.4	13.1	14.000
		1.5	10.0	10.777
	1.6	7.7	8.506	
	0.6	0.7	16.1	17.136
		0.8	22.1	23.053
		0.9	26.6	27.943
		1	29.2	31.145
		1.05	29.9	31.929
		1.1	29.6	32.069
1.2		27.3	30.149	
1.3		22.7	25.425	
0.8	1.4	17.5	19.341	
	0.7	18.4	20.041	
		0.8	25.5	26.703

Temperatura [K]	Frazione molare di C ₂ H ₅ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.9	31.0	32.268
		1	34.1	36.042
		1.05	34.9	37.077
		1.1	35.0	37.456
		1.2	33.1	35.997
		1.3	28.6	31.376
348	0.2	0.8	10.9	11.866
		0.9	15.7	16.064
		1	19.3	19.473
		1.05	21.4	21.533
		1.1	21.6	21.820
		1.2	21.1	21.388
		1.3	18.3	18.489
		1.4	14.8	15.193
		1.5	11.8	12.838
	0.4	1.6	9.4	10.854
		0.7	17.3	18.269
		0.8	23.8	24.294
		0.9	28.5	29.187
		1	30.9	32.211
		1.05	31.1	32.797
		1.1	30.5	32.619
		1.2	27.1	29.736
		1.3	21.7	24.264
	0.6	1.4	16.8	18.535
		1.5	12.8	14.350
		1.6	9.8	11.433
		0.7	22.5	22.916
		0.8	29.6	30.113
		0.9	35.1	35.984
		1	38.0	39.765
		1.05	38.5	40.666
		1.1	38.1	40.810
	0.8	1.2	34.9	38.528
		1.3	29.0	32.936
		1.4	22.1	25.557
1.5		16.4	18.636	
1.6		12.1	13.816	
0.8	0.7	24.6	26.528	

Temperatura [K]	Frazione molare di C ₂ H ₅ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		0.8	33.6	34.753
		0.9	40.3	41.492
		1	44.5	45.984
		1.05	45.5	47.206
		1.1	45.5	47.646
		1.2	43.1	45.929
		1.3	37.6	40.525
		1.4	29.8	32.253
		1.5	22.3	23.580
		1.6	16.3	16.097
398	0.2	0.7	15.2	15.744
		0.8	21.0	20.820
		0.9	25.3	24.870
		1	27.7	27.233
		1.05	28.0	27.512
		1.1	27.3	26.954
		1.2	23.6	23.481
		1.3	19.3	19.410
		1.4	15.5	16.506
		1.5	12.5	14.044
	1.6	10.0	11.937	
	0.4	0.7	23.2	23.914
		0.8	30.5	31.122
		0.9	36.2	36.874
		1	39.3	40.342
		1.05	39.6	40.973
		1.1	39.0	40.733
		1.2	35.1	37.358
		1.3	28.8	30.911
		1.4	22.5	23.968
		1.5	17.6	18.683
	1.6	13.7	15.000	
	0.6	0.7	28.6	29.812
		0.8	37.7	38.403
0.9		44.4	45.296	
1		48.1	49.657	
1.05		48.6	50.674	
1.1		48.2	50.804	
1.2	44.7	48.147		

Temperatura [K]	Frazione molare di C ₂ H ₅ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1.3	37.6	41.666
		1.4	29.4	32.956
		1.5	22.2	24.510
		1.6	16.9	18.316
	0.8	0.7	0.7	0.7
		0.8	0.8	0.8
		0.9	0.9	0.9
		1	1	1
		1.05	1.05	1.05
		1.1	1.1	1.1
		1.2	1.2	1.2
		1.3	1.3	1.3
		1.4	1.4	1.4
		1.5	1.5	1.5
		1.6	1.6	1.6
		448	0.2	0.7
0.8	38.9			39.089
0.9	45.7			45.736
1	49.4			49.638
1.05	49.7			50.302
1.1	48.9			49.973
1.2	44.1			46.068
1.3	36.5			38.607
1.4	29.0			30.364
1.5	22.9			23.866
1.6	18.1			19.288
0.4	0.7			29.9
	0.8		38.9	39.089
	0.9		45.7	45.736
	1		49.4	49.638
	1.05		49.7	50.302
	1.1		48.9	49.973
	1.2		44.1	46.068
	1.3		36.5	38.607
	1.4		29.0	30.364
	1.5		22.9	23.866
	1.6		18.1	19.288
	0.6		0.7	36.5
0.8			47.2	48.003
0.9		55.4	55.972	

Temperatura [K]	Frazione molare di C ₂ H ₅ OH	φ	Dato Sperimentale S _L [cm/s]	Risultato della simulazione S _L [cm/s]
		1	60.2	60.915
		1.05	60.9	62.040
		1.1	60.6	62.158
		1.2	56.5	59.104
		1.3	48.5	51.731
		1.4	38.9	41.975
		1.5	30.0	31.617
		1.6	22.4	23.843
	0.8	0.7	40.4	43.702
		0.8	54.0	55.247
		0.9	64.0	64.400
		1	70.0	70.333
		1.05	71.4	71.894
		1.1	71.6	72.433
		1.2	68.3	70.181
		1.3	60.6	63.215
		1.4	49.6	52.283
		1.5	38.2	39.788
		1.6	29.1	28.777

A.10. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{He} + \text{Ar}$ $\text{NH}_3 + \text{O}_2 + \text{Ar} + \text{He}$ (298 K, 1 atm)

Riferimento	φ	Pressure [atm]	Dato Sperimentale S_L [cm/s]	Risultato della simulazione S_L [cm/s]
[39]	0.7	0.10	21.056	22.716
		0.15	19.507	21.700
		0.20	18.242	20.789
		0.50	15.630	17.444
		0.90	13.894	15.093
		1.50	11.742	12.835
	1.3	0.10	21.685	13.623
		0.15	20.734	18.519
		0.20	19.442	22.574
		0.50	16.325	25.144
		0.90	13.673	25.665
		1.50	11.659	25.546

Indice delle Figure

Figura 1-1: Impiego dell'ammoniaca globale prodotta.....	1
Figura 1-2: Previsioni sull'utilizzo dell'ammoniaca nei prossimi 30 anni.....	2
Figura 2-1: Schematizzazione del processo Haber-Bosch	3
Figura 2-2: Produzione di Idrogeno attraverso lo Steam Reforming.....	4
Figura 2-3: Produzione di Ammoniaca Green	5
Figura 2-4: Utilizzi dell'Ammoniaca in via di sviluppo	6
Figura 2-5: Confronto tra i costi di trasporto di Ammoniaca e Idrogeno [2].....	8
Figura 3-1: Triangolo del fuoco [4].....	11
Figura 3-2: Proprietà di una miscela infiammabile [4].....	12
Figura 3-3: Diagramma di infiammabilità [4]	13
Figura 3-4: Nella Fig. a viene mostrata la procedura da seguire qualora si voglia fare manutenzione a un vessel. Nella Fig. b viene invece mostrata la procedura di messa in servizio del vessel [4]	14
Figura 4-1: Immagini di Schlieren per miscela ammoniaca/aria a $\varphi=1$ [12].....	22
Figura 4-2: Propagazione di una fiamma ammoniaca/aria [12]	23
Figura 4-3: Fotografie di fiamme ammoniaca/aria a pressione atmosferica e φ variabili [12]	23
Figura 4-4: Andamento della pressione durante la propagazione di fiamma [11].....	23
Figura 4-5: Immagini di Schlieren per miscele ammoniaca/aria (a) 1 atm e (b) 5 atm [12]	25
Figura 4-6: Immagini di (a) ammoniaca/idrogeno e (b) ammoniaca/metano con l'aggiunta del 20% di additivi [14]	26
Figura 4-7: Effetti della portata totale di miscela ammoniaca/idrogeno sui limiti di infiammabilità [14]	27
Figura 4-8: Effetti della portata totale di miscela ammoniaca/metano sui limiti di infiammabilità [14]	27
Figura 4-9: Comportamento dei limiti di infiammabilità all'aumentare della percentuale di additivo [14]	28

Figura 4-10: Andamento dei limiti di infiammabilità in miscele ammoniacca/idrogeno/aria e ammoniacca/metano/aria al variare della temperature [14]	29
Figura 4-11: Frame video della propagazione di una fiamma laminare [15]	31
Figura 4-12: Frame video della propagazione di una fiamma turbolenta [15].....	32
Figura 4-13: Apparato sperimentale [16]	33
Figura 5-1: Apparato sperimentale [18]	36
Figura 5-2: Apparato sperimentale [6]	38
Figura 5-3: Apparato sperimentale [19]	44
Figura 5-4: Risultati dell'analisi di chemiluminescenza [19].....	46
Figura 6-1: Andamento velocità di fiamma [28]	53
Figura 6-2: Schematizzazione della teoria di Mallard e Le Chatelier	54
Figura 7-1: Dati sperimentali per una miscela ammoniacca/aria a pressione e temperatura ambiente: cerchi [27], quadrati [30], rombi [15], triangoli [28], cerchi vuoti [12], croci [26], rombi vuoti [31]. Le linee tratteggiate rappresentano i risultati ottenuti dal modello: quella grigia non tiene in conto del contributo dell'irraggiamento e dei coefficienti di [40], al contrario di quella arancione	75
Figura 7-2: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e $P=3$ atm, sulla base dei dati sperimentali di [12].....	76
Figura 7-3: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e $P=5$ atm, sulla base dei dati sperimentali di [11].....	76
Figura 7-4: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e $\varphi=0.9$, sulla base dei dati sperimentali di [11]	77
Figura 7-5: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e $\varphi=1$, sulla base dei dati sperimentali di [11]	77
Figura 7-6: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e $\varphi=1.2$, sulla base dei dati sperimentali di [11]	78
Figura 7-7: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e pressione atmosferica, sulla base dei dati sperimentali di [30]	78
Figura 7-8: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e 2 atm, sulla base dei dati sperimentali di [27].....	79
Figura 7-9: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria ($O_2=35\%$) a 298 K e 5 atm, sulla base dei dati sperimentali di [27].....	79
Figura 7-10: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacca/aria a 298 K e 1 atm e $\varphi = 0.7$, sulla base dei dati sperimentali di [27].....	80

Figura 7-11: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria a 298 K e 1 atm e $\varphi=1$, sulla base dei dati sperimentali di [27]	80
Figura 7-12: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria a 298 K e 1 atm e $\varphi=1.5$, sulla base dei dati sperimentali di [27]	81
Figura 7-13: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/ossigeno/argon/elio a 298 K e $\varphi=0.7$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	81
Figura 7-14: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/ossigeno/argon/elio a 298 K e $\varphi=1.3$, sulla base dei dati sperimentali di [36]	82
Figura 7-15: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/CO/aria a 298 K, 1 atm e CO=0.2, sulla base dei dati sperimentali di [26]	82
Figura 7-16: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/CO/aria a 298 K, 1 atm e CO=0.4, sulla base dei dati sperimentali di [23]	83
Figura 7-17: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/CO/aria a 298 K, 1 atm e CO=0.6, sulla base dei dati sperimentali di [23]	83
Figura 7-18: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/CO/aria a 298 K e CO=0.8, sulla base dei dati sperimentali di [23]	84
Figura 7-19: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/CO/H ₂ /aria a 298 K, 1 atm e CO=0.2 / H ₂ =0.2, sulla base dei dati sperimentali di [26]	84
Figura 7-20: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/H ₂ /aria a 298 K, 1 atm e H ₂ =0.15, sulla base dei dati sperimentali di [38]	85
Figura 7-21: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/H ₂ /aria a 298 K, 1 atm e H ₂ =0.25, sulla base dei dati sperimentali di [38]	85
Figura 7-22: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/H ₂ /aria a 298 K, 1 atm e H ₂ =0.35, sulla base dei dati sperimentali di [38]	86
Figura 7-23: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/H ₂ /aria a 298 K, 1 atm e H ₂ =0.4, sulla base dei dati sperimentali di [38]	86
Figura 7-24: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/metano/aria a 298 K, 1 atm e CH ₄ =0.2, sulla base dei dati sperimentali di [39]	87
Figura 7-25: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacaria/metano/aria a 298 K, 1 atm e CH ₄ =0.4, sulla base dei dati sperimentali di [39]	87

Figura 7-26: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_4=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	88
Figura 7-27: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_4=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	88
Figura 7-28: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_2\text{H}_6=0.1$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	89
Figura 7-29: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_2\text{H}_6=0.5$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	89
Figura 7-30: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/propano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_3\text{H}_8=0.1$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	90
Figura 7-31: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/propano/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_3\text{H}_8=0.5$, sulla base dei dati sperimentali di [39]	90
Figura 7-32: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_3\text{OH}=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [43].....	91
Figura 7-33: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_3\text{OH}=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [43].....	91
Figura 7-34: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_3\text{OH}=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [43].....	92
Figura 7-35: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/metanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{CH}_3\text{OH}=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [43].....	92
Figura 7-36: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.2$, sulla base dei dati sperimentali di [40].....	93
Figura 7-37: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniacale/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0.4$, sulla base dei dati sperimentali di [40].....	93

Figura 7-38: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.6$, sulla base dei dati sperimentali di [40].....	94
Figura 7-39: Andamento della velocità di fiamma per una miscela ammoniac/etanolo/aria a 298 K, 1 atm e $C_2H_5OH=0.8$, sulla base dei dati sperimentali di [40].....	94
Figura 8-1: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, non considerando i coefficienti proposti da [40]	97
Figura 8-2: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, considerando i coefficienti proposti da [40]	97
Figura 8-3: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, non considerando i coefficienti proposti da [40]	98
Figura 8-4: Confronto tra i dati sperimentali e i dati ottenuti dalle simulazioni riassunte in Tabella 8.1, considerando i coefficienti proposti da [40]	98

Indice delle Tabelle

Tabella 2.1: Confronto tra Idrogeno e Ammoniaca	7
Tabella 2.2: Tecnologie che sfruttano l'Ammoniaca [2]	10
Tabella 5.1: Confronto dei dati ottenuti dal Bureau de Mines [17]	40
Tabella 7.1: Tabella riassuntiva di tutte le simulazioni effettuate per la convalida della cinetica	62
Tabella 7.2: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per NO, espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40].....	74
Tabella 7.3: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per N ₂ O, espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40]	74
Tabella 7.4: Coefficienti di assorbimento di Planck ($m^{-1}\cdot atm^{-1}$) per NH ₃ , espresso mediante la formula $C_0+C_1 T +C_2 T^2 +C_3 T^3+C_4 T^4+C_5 T^5 +C_6 T^6$ (T in K) [40]	74
Tabella 8.1: Limiti di infiammabilità ottenuti dalle diverse simulazioni	99

Ringraziamenti

Ringrazio il Professor Frassoldati per avermi dato l'opportunità di approfondire una tematica così interessante e ricca di sfaccettature, per essere sempre stato disponibile ad aiutarmi e a supportarmi in questo percorso.

I miei ringraziamenti vanno anche all'intero gruppo di ricerca CRECK Modeling del Politecnico di Milano, per avermi permesso di utilizzare la cinetica da loro sviluppata, e avermi indirizzato nell'utilizzo dei software.

