

POLITECNICO DI MILANO
Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica
“Giulio Natta”



SVILUPPO DI MECCANISMI GLOBALI DI COMBUSTIONE

Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica di:

Elisa ALBERTI

Matr. 734956

Relatori: Prof. Tiziano FARAVELLI
Correlatore: Ing. Alberto CUOCI

Anno Accademico 2009–2010

Bisogna rendere ogni cosa il più semplice possibile,
ma non più semplice di ciò che sia possibile!

(A. Einstein)

Complicare è facile, semplificare è difficile!

(B. Munari)

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il Prof. Tiziano Faravelli per l'attenzione che mi ha dedicato e la fiducia dimostratami durante lo svolgimento di questo lavoro.

Un ringraziamento speciale va all'Ing. Alberto Cuoci per la pazienza e la disponibilità con cui mi ha seguita e indirizzata durante tutti questi mesi. Desideriamo inoltre ringraziare l'Ing. Alessio Frassoldati per l'aiuto offertomi nella risoluzione delle problematiche incontrate e per gli utili consigli che mi ha dato.

Ringrazio la mia famiglia per avermi sostenuta ed essermi stata vicino e per avermi appoggiata nelle mie scelte in questi lunghi 5 anni, senza di loro non sarei arrivata fin qui.

Ringrazio di cuore Roberto per avermi aiutata e incoraggiata in tutto questo periodo.

Desidero ringraziare le mie speciali compagne di studio, nonché amiche, Laura, Marta e Veronica, con cui ho condiviso momenti di gioia e di svago e momento di panico durante lo studio dei numerosi esami preparati insieme.

Un grazie va ai miei amici, in particolare a Denise e Sara, per il sostegno datomi in questi anni di studio.

Grazie anche ai miei amici del poli e compagni di "bunker" con cui ho passato le lunghe giornate milanesi.

Infine un grazie anche a tutti quelli che ho dimenticato di citare qui ma che hanno condiviso una parte del mio cammino.

Elisa

SOMMARIO

RINGRAZIAMENTI.....	I
INDICE DELLE FIGURE.....	IV
INDICE DELLE TABELLE.....	IX
INTRODUZIONE.....	1
Capitolo 1: MODELLAZIONE DEI FLUSSI REATTIVI	
TURBOLENTI.....	3
1.1 Equazioni di trasporto	3
1.1.1 Conservazione della massa	4
1.1.2 Conservazione della specie	5
1.1.3 Conservazione della quantità di moto	5
1.1.4 Conservazione dell'energia	6
1.2 Leggi costitutive.....	7
1.2.1 Legge di Newton	7
1.2.2 Legge di Fick.....	8
1.2.3 Legge di Fourier	9
1.2.4 Equazione di stato	9
1.3 Equazioni di Navier-Stokes.....	9
1.4 Reattori e sistemi di combustione	11
1.4.1 Fiamme laminari a controdiffusione	12
1.4.2 Fiamme laminari premiscelate	22
1.4.3 Reattore a flusso segregato (Flusso a pistone)	24
1.4.4 Reattore perfettamente miscelato CSTR.....	25
1.5 Modellazione della turbolenza	26
1.5.1 Mediazione secondo Reynolds.....	28
1.5.2 Mediazione secondo Favre.....	29
1.6 Equazioni di trasporto nell'approccio <i>RANS</i>	29
1.6.1 Flussi turbolenti di specie ed entalpia	31

1.6.2 Sforzi Di Reynolds	31
1.7 Interazione cinetica – turbolenza	34
1.7.1 L’interazione Cinetica – Turbolenza.....	35
1.7.2 Modello Eddy Dissipation (ED).....	37
1.7.3 Modello Eddy Dissipation-Finite Rate (ED-FR)	38
1.7.4 Modello Eddy Dissipation Concept (EDC).....	39
1.7.5 Modello <i>flamelets</i> laminari stazionarie	41
1.7.6 Modello <i>flamelets</i> laminari non stazionarie	46
1.7.7 PDF trasportate.....	46
Capitolo 2: FLUIDODINAMICA COMPUTAZIONALE (CFD)	49
2.1 Il modello matematico.....	49
2.2 Il dominio di calcolo	50
2.3 Il metodo di discretizzazione	50
2.4 Algoritmo di risoluzione	51
2.5 Codice ANSYS-FLUENT®	51
Capitolo 3: MECCANISMI CINETICI DI COMBUSTIONE.....	52
3.1 Schemi cinetici dettagliati	53
3.2 Meccanismi cinetici globali	54
3.2.1 Meccanismi cinetici 1-step.....	54
3.2.2 Meccanismi cinetici 2-step.....	55
3.2.3 Meccanismi cinetici 4-step.....	57
3.2.4 Meccanismi cinetici globali in ossicombustione.....	61
3.2.5 Meccanismi cinetici globali per Jet Fuel.....	63
Capitolo 4: OTTIMIZZAZIONE E DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI.....	68
4.1 Ottimizzazione di schemi cinetici ridotti	68
Capitolo 5: PROCEDURA PER LA FORMULAZIONE DI UNO SCHEMA CINETICO GLOBALE.....	71
5.1 Generazione del set di dati sperimentali	72
5.2 Tipi di esperimenti	74
5.3 Costruzione della funzione obiettivo	77
Capitolo 6: I CASI INVESTIGATI.....	79
6.1 METANO IN ARIA.....	79
6.1.1 Lo schema globale.....	84
6.1.2 Velocità di fiamma.....	90

6.1.3 Fiamma turbolenta	91
6.1.4 Considerazioni.....	98
6.2 METANO IN OSSIGENO.....	99
6.2.1 Lo schema globale.....	100
6.2.2 Velocità di fiamma.....	108
6.2.3 Fiamma turbolenta	109
6.2.4 Considerazioni.....	113
6.3 MISCELA METANO-IDROGENO IN ARIA.....	114
6.3.1 Lo schema cinetico globale.....	114
6.3.2 Velocità di fiamma.....	121
6.3.3 Fiamma turbolenta	122
6.3.4 Considerazioni.....	127
6.4 COMBUSTIBILI REALI: JET FUEL.....	128
6.4.1 Lo schema globale.....	130
6.4.2 Convalida del modello	138
6.4.3 Considerazioni.....	141
CONCLUSIONI.....	143
BIBLIOGRAFIA.....	146
Appendice A: CONSISTENZA TERMODINAMICA.....	150
Appendice B: CONFRONTO RISULTATI METANO IN ARIA	152
Appendice C: JET FUEL: ULTERIORI RISULTATI.....	155

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1.1: Configurazione generale di una fiamma laminare a controdiffusione.....	20
Figura 1.2: Andamento di temperatura e velocità assiale per una generica fiamma a controdiffusione	21
Figura 1.3: Andamento della velocità assiale all'aumentare dello strain rate	22
Figura 1.4: Andamento del profilo di temperatura all'aumentare dello <i>strain rate</i>	22
Figura 1.5: Confronto fra gli approcci esistenti per descrivere la turbolenza	27
Figura 1.6: Scale dei tempi della chimica e della fluidodinamica a confronto	36
Figura 1.7: Schema di una <i>fine structure region</i>	39
Figura 3.1: Cammini reattivi possibili per la combustione di metano in aria	53
Figura 3.2: Zone di reazione in una fiamma laminare diffusiva	58
Figura 3.3: Zone di reazione in una fiamma laminare premiscelata	59
Figura 4.1: Procedura di funzionamento dell'ottimizzatore	69
Figura 5.1: Confronto fra i dati sperimentali e gli andamenti calcolati con un meccanismo dettagliato: esempio eseguito simulando la fiamma turbolenta presentata nel capitolo 6.1.3 con il meccanismo di Glarborg	73
Figura 5.2: Determinazione della velocità di fiamma per la miscela discussa nel Capitolo 6.1 a partire da fiamme laminari twin	75
Figura 6.1: Andamento della frazione molare delle specie principali in funzione del tempo di residenza nel reattore di una miscela metano-aria stechiometrica. Legenda: quadrati rossi: T = 1500 K; triangoli blu: T = 2000 K	82
Figura 6.2: Alcuni risultati dell'ottimizzazione del caso 4 con lo schema a 4 step G4. Legenda: rosso: dato sperimentali; nero: valore di primo tentativo; blu: risultato dell'ottimizzazione. CSTR 1: T=1500, $\phi=0.8$; CSTR 2: T=1500, $\phi=1.2$; CSTR 3: T=2000, $\phi=1.2$; CSTR 4: T=2000, $\phi=0.8$	89

Figura 6.3: Velocità di fiamma: confronto fra il valore del modello dettagliato e quello degli schemi globali ottimizzati	90
Figura 6.4: Disegno del bruciatore con fiamme pilota.....	92
Figura 6.5: Bruciatore con fiamme pilota	92
Figura 6.6: <i>Mesh</i> utilizzata per la simulazione <i>CFD</i>	93
Figura 6.7: Campo di temperatura. Unità di misura: K. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = G6_3.....	94
Figura 6.8: Campo della frazione molare di diverse specie. Legenda: A= meccanismo dettagliato; B = G6_3	94
Figura 6.9: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli a 4 step.....	95
Figura 6.10: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli a 6 step.....	95
Figura 6.11: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G4; linea tratteggiata magenta: G4_2; linea tratteggiata azzurra: G4_3; linea tratteggiata verde: G4_4.	96
Figura 6.12: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G6; linea tratteggiata blu: G6_1; linea tratteggiata magenta: G6_2; linea tratteggiata azzurra: G6_3; linea tratteggiata verde: G6_4.....	97
Figura 6.13: Temperatura adiabatica di fiamma per un sistema CH ₄ /O ₂ (Frassoldati, Cuoci, Faravelli, & Ranzi, 2009).....	101
Figura 6.14: Campo di viscosità turbolenta. Unità di misura: kg/(m s). Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3	102
Figura 6.15: Profilo della velocità di una fiamma diffusiva twin in cui il combustibile entra a 800 cm/s simulata con griglie aventi numero di celle differenti. In legenda: p = punti, eqdist = griglia equispaziata, adatt = griglia adattiva	103
Figura 6.16: Velocità di fiamma: confronto fra i modelli.....	108
Figura 6.17: Campo di temperatura. Unità di misura: K. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3	110
Figura 6.18: Campo di frazione molare di diverse specie. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3	110
Figura 6.19: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli.....	111
Figura 6.20: Profilo assiale delle frazioni massive: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: GO5; linea continua blu: GO5_1; linea tratteggiata verde: GO5_2; linea tratteggiata azzurra: GO5_3.....	112

Figura 6.21: Frazione massiva di <i>OH</i> : confronto fra i modelli	113
Figura 6.22: Alcuni risultati dell'ottimizzazione del caso 4 con lo schema a 6 step JLM_C2H4. Legenda: rosso: dato sperimentali; nero: valore di primo tentativo; blu: risultato dell'ottimizzazione.....	120
Figura 6.23: Velocità di fiamma: confronto fra il modello dettagliato e quelli ottimizzati a 4 step	121
Figura 6.24: Velocità di fiamma: confronto fra il modello dettagliato e quelli ottimizzati a 6 step	121
Figura 6.25: Campo di temperatura. Unità di misura: Kelvin. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = schema G6_1. Si può osservare l'effetto del <i>lift off</i> (A) e l'effetto dell'”ancoraggio” (B).....	123
Figura 6.26: Campo di concentrazione di diverse specie. Legenda: A = schema dettagliato; B = schema G6_1.....	123
Figura 6.27: Profilo assiale di temperatura: confronto fra il modello dettagliato e quelli a 4 step ottimizzati.....	124
Figura 6.28: Profilo assiale di temperatura: confronto fra il modello dettagliato e quelli a 6 step ottimizzati.....	124
Figura 6.29: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G4; linea tratteggiata magenta: G4_2; linea tratteggiata azzurra: G4_3; linea tratteggiata verde: G4_4.	125
Figura 6.30: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 6 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G6; linea tratteggiata blu: G6_1; linea tratteggiata magenta: G6_2; linea tratteggiata azzurra: G6_3; linea tratteggiata verde: G6_4.....	126
Figura 6.31: Andamento della frazione molare in funzione del tempo di residenza per una miscela stechiometrica Jet_A-aria. Legenda: quadrati rossi: T=1500 K; triangoli blu: T=2000K.	133
Figura 6.32: Profilo di temperatura della fiamma a controdiffusione a 120 Hz: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6-1; linea tratteggiata magenta: GJ6-2; linea continua azzurra: GJ5 -3; linea tratteggiata blu: GJ5-1	139
Figura 6.33: Profilo di temperatura della fiamma a controdiffusione a 50 Hz: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6-1; linea tratteggiata magenta: GJ6-2; linea continua azzurra: GJ5 -3; linea tratteggiata blu: GJ5 -1	139

Figura 6.34: Profili assiali delle frazioni molari di CO e CO ₂ : confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6 -1; linea tratteggiata magenta: GJ6 -2; linea tratteggiata azzurra: GJ6 -3; linea tratteggiata blu: GJ6 -1	140
Figura 6.35: Velocità di fiamma: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea tratteggiata verde: GJ6 -1; linea tratteggiata magenta: GJ6 -2; linea tratteggiata azzurra: GJ5 -1; linea tratteggiata blu: GJ5 -1 senza vincolo su CO ₂	141
Figura B.1: Caso 2: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.	152
Figura B.2: Caso 3: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.	153
Figura B.3: Caso 4: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.	154
Figura C.1: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale	156
Figura C.2: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici	156
Figura C.3: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati	157
Figura C.4: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale	158
Figura C.5: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici	159
Figura C.6: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati	159
Figura C.7: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale	160
Figura C.8: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici	161
Figura C.9: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati	161
Figura C.10: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale ...	162

Figura C.11: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici.....	163
Figura C.12: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati.....	163
Figura C.13: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici.....	164
Figura C.14: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati.....	165
Figura C.15: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale ...	166
Figura C.16: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici.....	167
Figura C.17: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati.....	167

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 3.1: Valori numerici dei coefficienti presenti nelle equazioni 3.99 e 3.100	67
Tabella 6.1: Descrizione delle prove effettuate per convalidare le considerazioni su quali variabili introdurre nella funzione obiettivo.....	83
Tabella 6.2: Valori finali assunti dalle funzione obiettivo	83
Tabella 6.3: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore.....	84
Tabella 6.4: Relazione fra <i>strain rate</i> e valore della velocità di ingresso della miscela metano-aria.....	85
Tabella 6.5: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 4 step. Unità di misura: <i>cal, mol, l, s</i>	86
Tabella 6.6: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 6 step. Unità di misura: <i>cal, mol, l, s</i>	87
Tabella 6.7: Valore assunto dalla funzione obiettivo prima e dopo il processo di regressione ..	88
Tabella 6.8: Dimensioni del bruciatore	93
Tabella 6.9: Prove effettuate per analizzare il valore assunto dalla funzione obiettivo.....	104
Tabella 6.10: Descrizione del set di dati sperimentali	105
Tabella 6.11: Relazione fra <i>strain rate</i> e valore della velocità di ingresso del combustibile e del comburente	105
Tabella 6.12: Valori ottimizzati dei parametri cinetici. Unità di misura dei parametri: <i>cal, mol, l, s</i>	106
Tabella 6.13: Valore assunto dalla funzione obiettivo.....	107
Tabella 6.14: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore	115
Tabella 6.15: Relazione fra <i>strain rate</i> e valore della velocità di ingresso della miscela metano-aria.....	116

Tabella 6.16: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 4 step. Unità di misura dei parametri: cal, mol, l, s	117
Tabella 6.17: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 6 step. Unità di misura dei parametri: cal, mol, l, s	118
Tabella 6.18: Valori assunti dalla funzione obiettivo	119
Tabella 6.19: Composizione dei surrogati analizzati	130
Tabella 6.20: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore	134
Tabella 6.21: Velocità in ingresso di combustibile e comburente in funzione dello <i>strain rate</i>	135
Tabella 6.22: Valori dei parametri cinetici per gli schemi globali a 6 step. Unità di misura: cal, mol, l, s	136
Tabella 6.23: Valori dei parametri cinetici per gli schemi globali a 5 step per l'NC10. Unità di misura: cal, mol, l, s	137
Tabella 6.24: Valori assunti dalla funzione obiettivo	138

INTRODUZIONE

La simulazione numerica di sistemi reattivi turbolenti ha registrato significativi progressi nel corso degli anni, grazie ai miglioramenti conseguiti nella modellazione della fisica dei sistemi, allo sviluppo di algoritmi numerici sempre più robusti ed efficienti, all'evoluzione della potenza di calcolo disponibile ed all'introduzione di schemi cinetici dettagliati in grado di descrivere accuratamente la chimica dei processi.

Essendo svincolata dalle limitazioni del sistema reale, la simulazione *CFD* (*Computational Fluid Dynamics*) permette di osservare grandezze che altrimenti non sarebbero facilmente misurabili, come ad esempio le concentrazioni delle specie chimiche in un sistema reattivo.

La versatilità permessa dalla simulazione al calcolatore la rende, quindi, uno strumento estremamente importante, sia nell'ambito della progettazione di nuove apparecchiature, sia per la loro successiva conduzione ottimale. La descrizione di un sistema turbolento di combustione di interesse reale si presenta tuttavia come un compito estremamente complesso ed una rappresentazione accurata dei fenomeni chimici che vi hanno luogo richiede l'utilizzo di modelli cinetici che includano centinaia di specie e migliaia di reazioni. Per questo motivo l'applicazione di un modello cinetico dettagliato risulta ancora oggi difficilmente realizzabile nella simulazione fluidodinamica dei sistemi reattivi.

I primi approcci *CFD* trascuravano completamente gli aspetti cinetici del processo di combustione e facevano semplicemente riferimento al modello "miscelato = bruciato", in cui si assume che la velocità delle reazioni sia controllata solo dalla miscelazione tra combustibile e comburente. Nel corso del tempo questo approccio è stato in parte superato e sono stati proposti diversi schemi cinetici globali ad uno o più steps, in grado di garantire comunque delle richieste ridotte in termini di potenza di calcolo. Allo stato attuale, in letteratura sono presenti numerose formulazioni di schemi cinetici globali atti a descrivere il processo di combustione; tuttavia questi modelli semplificati hanno delle limitate possibilità di estrapolazione a condizioni diverse rispetto a quelle per cui sono stati concepiti e convalidati. Inoltre, i diversi autori, in base alle variabili che vogliono prevedere, formulano i meccanismi molecolari appoggiandosi ai sistemi reattivi che la descrivono nel modo più accurato: fino ad ora non è mai stata proposta una

procedura sistematica che possa essere applicata per formulare un modello semplificato che riesca a descrivere i diversi aspetti coinvolti nel processo di combustione.

L'obiettivo di questa tesi è quello di studiare diversi sistemi reattivi in modo da formulare una procedura automatica che consenta di sviluppare un modello cinetico semplificato, adatto a sostituire il più accurato modello dettagliato, che possa essere utilizzato anche in condizioni diverse da quelle in cui è stato formulato.

Il lavoro svolto si può suddividere principalmente in due parti distinte: l'individuazione di parametri cinetici ottimali da inserire nello schema globale e la convalida del modello trovato attraverso la simulazione di una fiamma diffusiva turbolenta o, nel caso in cui quest'ultima analisi non sia possibile a causa dell'elevato tempo di calcolo richiesto dalla simulazione *CFD*, attraverso la simulazione di ulteriori fiamme diffusive laminari.

L'obiettivo ultimo è quello di riuscire a formulare un opportuno modello globale che riesca a determinare un buon profilo di temperatura e di velocità di fiamma che possa essere usato per il postprocessamento e la valutazione delle emissioni di inquinanti.

Capitolo 1:

MODELLAZIONE DEI FLUSSI REATTIVI TURBOLENTI

Prima di addentrarsi nella presentazione dell'attività svolta durante il periodo di tesi, è necessario introdurre e spiegare in modo esauriente tutti gli strumenti teorici e pratici, matematici e non, di cui ci si è avvalsi nella realizzazione delle varie fasi del lavoro. In questo capitolo quindi saranno trattate le equazioni fondamentali per la modellazione dei flussi reattivi e saranno introdotti gli strumenti per la modellazione del fenomeno della turbolenza.

1.1 Equazioni di trasporto

In questo paragrafo si tratteranno le equazioni di conservazione necessarie alla modellazione dei flussi reattivi con molteplici specie chimiche. Il punto di partenza è l'equazione di conservazione di una proprietà estensiva in una precisa regione dello spazio, che prende il nome di volume di controllo. Tipicamente l'equazione di conservazione viene scritta in termini di relazione tra la velocità di cambiamento della suddetta proprietà e le determinazioni esterne ed interne al volume di controllo. Prendendo come riferimento una generica quantità ϕ nel volume V con superficie S , si può scrivere l'equazione di conservazione nella forma generale (indipendente dal tipo di sistema di riferimento):

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) dV + \int_S \rho\phi \underline{u} \cdot \hat{n} dS = \int_S \underline{Q}_S(\phi) \cdot \hat{n} dS + \int_V Q_V(\phi) dV \quad (1.1)$$

dove \hat{n} è il versore ortogonale ad ogni punto della superficie S positivo uscente e \underline{u} è la velocità del fluido. Il primo termine a primo membro è la velocità di cambiamento della quantità ϕ nel volume, mentre il secondo termine è il flusso convettivo di ϕ attraverso la superficie S che è legato alla velocità convettiva del fluido. A secondo membro il primo termine è il flusso di tipo diffusivo di ϕ attraverso la superficie S e il secondo termine è la produzione di ϕ nel volume V . Applicando il teorema della divergenza di Gauss si possono trasformare gli integrali di

superficie in integrali di volume. Considerando ora un volume di controllo infinitesimo, si arriva alla formulazione differenziale indipendente dal tipo di sistema di riferimento:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla(\rho\mathbf{u}\phi) = \nabla\mathbf{Q}_s(\phi) + Q_v(\phi) \quad (1.2)$$

o, in forma alternativa, introducendo la derivata lagrangiana:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\phi \quad (1.3)$$

Verranno di seguito presentate le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto, della specie e dell'energia, trascurando la loro derivazione e rimandando a un testo specifico (Bird, Stewart, & Lightfoot, 2002).

1.1.1 Conservazione della massa

La conservazione della massa, nota anche come equazione di continuità, si ottiene in forma integrale a partire dalla equazione generale precedentemente descritta. Il significato di tale equazione è che la massa si conserva:

$$\int_V \frac{\partial\rho}{\partial t} dV + \int_S \rho\mathbf{u} \cdot \hat{n} dS = 0 \quad (1.4)$$

dove ρ è la densità e \mathbf{u} è la velocità del fluido. Per i problemi di ingegneria chimica la velocità con la quale la massa cambia all'interno del volume di controllo è imputabile solamente ai flussi di materia attraverso la superficie S . Sempre applicando il teorema della divergenza, il termine di convezione viene trasformato in un integrale di volume e la forma differenziale, indipendente dal sistema di riferimento, può essere scritta come:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (1.5)$$

Da cui si ottiene l'equazione di continuità:

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\nabla\mathbf{u} \quad (1.6)$$

1.1.2 Conservazione della specie

Questa equazione di conservazione è la conservazione della massa della specie k -esima. Le forme integrale e differenziale sono le seguenti:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega_k) dV + \int_S \rho \underline{u} \omega_k \cdot \hat{n} dS = - \int_S \underline{j}_k \cdot \hat{n} dS + \int_V \dot{\Omega}_k dV \quad k = 1, \dots, N_C \quad (1.7)$$

$$\rho \frac{D\omega_k}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega_k) + \nabla \cdot (\rho \underline{u} \omega_k) = - \nabla \cdot \underline{j}_k + \dot{\Omega}_k \quad k = 1, \dots, N_C \quad (1.8)$$

dove N_C è il numero delle specie, \underline{j}_k è il flusso diffusivo molecolare, $\dot{\Omega}_k$ è la velocità di formazione massiva della specie k per unità di volume e ω_k è la frazione massiva della specie k .

Si ricorda che la somma dei flussi diffusivi e delle velocità di formazione sono uguali a zero:

$$\sum_{k=1}^{N_C} \underline{j}_k = \underline{0} \quad (1.9)$$

$$\sum_{k=1}^{N_C} \dot{\Omega}_k = 0 \quad (1.10)$$

Esse permettono di ottenere, sommando tutte le N_C equazioni della conservazione delle specie, l'equazione di continuità.

Solitamente si esprime il flusso diffusivo molecolare facendo riferimento ad una velocità di diffusione \underline{V}_k :

$$\underline{j}_k = \rho \omega_k \underline{V}_k \quad (1.11)$$

1.1.3 Conservazione della quantità di moto

L'equazione della quantità di moto è quella che considera le forze agenti sul volume di controllo: forze superficiali (pressione, tensione superficiale, sforzi tangenziali) e forze di campo (gravità, forza di Coriolis, forza elettromagnetica). La forma integrale è:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho \underline{u}) dV + \int_S \rho \underline{u} \underline{u} \cdot \hat{n} dS = \int_S \underline{\sigma} \cdot \hat{n} dS + \int_V \rho \underline{f} dV \quad (1.12)$$

dove con $\underline{\sigma}$ si intende il tensore degli sforzi, mentre il termine sorgente ha la seguente espressione:

$$\rho \underline{f} = \rho \sum_{k=1}^{N_C} \underline{f}_k \omega_k \quad (1.13)$$

dove \underline{f} è la forza di volume agente sulla k – esima specie e N_C è il numero totale di specie. Se si considera solo la forza di gravità allora \underline{f} coincide con il vettore accelerazione di gravità \underline{g} .

Il significato dell'equazione è che la velocità con cui cambia la quantità di moto all'interno del volume di controllo è uguale alla somma delle forze di volume e di superficie agenti sul fluido.

Sempre applicando il teorema della divergenza ai flussi convettivi e diffusivi, si ottiene la forma differenziale vettoriale indipendente dal sistema di riferimento:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \underline{u}) + \nabla(\rho \underline{u} \underline{u}) = \rho \underline{f} + \nabla \underline{\underline{\sigma}} \quad (1.14)$$

o meglio:

$$\rho \frac{D\underline{u}}{Dt} = \rho \underline{f} + \nabla \underline{\underline{\sigma}} \quad (1.15)$$

tante sono le dimensioni geometriche del problema che ci si accinge a risolvere, tante sono le equazioni scalari derivate dalle precedenti, una per ogni direzione. In un riferimento di coordinate cartesiane, nella generica direzione i – esima si ha:

$$\rho \frac{Du_i}{dt} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \nabla(\rho u_i \underline{u}) = \rho f_i + \nabla \underline{\underline{\sigma}}_i \quad (1.16)$$

Dove $\underline{\underline{\sigma}}_i = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \hat{i}_i$.

1.1.4 Conservazione dell'energia

L'equazione di conservazione dell'energia può essere scritta in forme differenti. Il punto di partenza per la derivazione di molte varianti della equazione di conservazione dell'energia è la conservazione dell'energia totale specifica per unità di massa \hat{E} . Tale energia è data dalla somma dell'energia cinetica specifica \hat{E}_k (associata al moto convettivo della materia) e della energia interna specifica \hat{U} (associata allo stato molecolare della materia e quindi, trascurando l'energia potenziale, funzione di temperatura, pressione e composizione del sistema in quanto variabile di stato):

$$\hat{E} = \hat{E}_k + \hat{U}(p, T, \omega_k) = \frac{1}{2} \underline{u} \cdot \underline{u} + \hat{U}(p, T, \omega_k) \quad (1.17)$$

L'equazione di conservazione nella forma integrale è quindi:

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{E}) dV + \int_S \rho \hat{E} \underline{u} \cdot \hat{n} dS = - \int_S \underline{q} \cdot \hat{n} dS + \int_S \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{u} \cdot \hat{n} dS + \int_V \dot{Q} dV + \int_V \rho \sum_{k=1}^{N_C} \omega_k \underline{f}_k \cdot (\underline{u} + \underline{V}_k) dV \quad (1.18)$$

Dove \dot{Q} è il termine sorgente dell'energia per il volume (cioè l'energia dovuta a flusso di radiazione o altra fonte come una scintilla) e \underline{q} è il flusso termico. Il quarto termine a secondo membro è la potenza prodotta dalle forze di volume sulla specie k . La forma vettoriale, indipendente dal sistema di riferimento, è:

$$\rho \frac{D\hat{E}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho \hat{E}) + \nabla(\rho \underline{u} \hat{E}) = -\nabla \underline{q} + \nabla(\underline{\sigma} \cdot \underline{u}) + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{NS} \omega_k \underline{f}_k \cdot (\underline{u} + \underline{V}_k) \quad (1.19)$$

Questa espressione è rispettosa del primo principio della termodinamica secondo cui la variazione dell'energia nell'unità di tempo di una particella di fluido è uguale alla somma del lavoro fatto sulla particella e della velocità di apporto di calore alla particella.

1.2 Leggi costitutive

Le equazioni di conservazione riportate nel paragrafo precedente sono da applicarsi a qualsiasi continuo e dal punto di vista matematico costituiscono un sistema di equazioni differenziali. Il numero di equazioni è inferiore a quello delle incognite, rendendo il sistema indeterminato. Le incognite del problema sono la densità del fluido ρ , il vettore della velocità del fluido \underline{u} , la pressione p , l'energia \hat{E} e le N_C frazioni massive ω_k a cui si aggiungono il tensore degli sforzi $\underline{\sigma}$, il flusso diffusivo molecolare \underline{j}_k e il flusso termico \underline{q} . Con l'espressione "leggi costitutive" si intendono quelle relazioni necessarie a conoscere le ultime tre variabili incognite aggiuntive. Esse dipendono dalle proprietà del continuo e si devono esprimere in funzione delle incognite principali del problema affinché sia possibile una chiusura del sistema. Sicuramente poi è necessaria una equazione di stato che permetta di determinare le variabili termodinamiche della miscela di gas. Di seguito si mostrano le leggi costitutive per i fluidi Newtoniani e l'equazione di stato del gas perfetto.

1.2.1 Legge di Newton

Il tensore degli sforzi $\underline{\sigma}$ per i fluidi Newtoniani rappresenta la velocità molecolare di trasporto della quantità di moto e può essere scritto usando la forma generalizzata della legge di Newton della viscosità:

$$\underline{\sigma} = 2\mu \underline{D} - \left(p + \frac{2}{3} \mu \nabla \underline{u} \right) \underline{I} = \left(2\mu \underline{D} - \frac{2}{3} \mu \nabla \underline{u} \underline{I} \right) - p \underline{I} = \underline{\tau} - p \underline{I} \quad (1.20)$$

dove μ è la viscosità dinamica, $\underline{\underline{I}}$ è il tensore identità, p è la pressione statica e $\underline{\underline{D}}$ è il tensore delle deformazioni:

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \left[\nabla \cdot \underline{u} + (\nabla \cdot \underline{u})^T \right] \quad (1.21)$$

Il tensore indicato con il simbolo $\underline{\underline{\tau}}$ è la parte viscosa del tensore degli sforzi $\underline{\underline{\sigma}}$. Si può esprimere che:

$$\underline{\underline{\tau}} = 2\mu\underline{\underline{D}} - \frac{2}{3}\mu\nabla\underline{u}\underline{\underline{I}} \quad (1.22)$$

che poi in coordinate cartesiane risulta:

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} - p\delta_{ij} = \left(2\mu D_{ij} - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \delta_{ij} \right) - p\delta_{ij} \quad (1.23)$$

Invece il tensore delle deformazioni risulta:

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.24)$$

dove δ_{ij} è l'indice di Krönecker che assume valore unitario se $i = j$ e valore nullo in caso contrario.

1.2.2 Legge di Fick

Il flusso diffusivo o la velocità diffusiva si possono ottenere risolvendo il sistema seguente (Poinsot & Veynante, 2001):

$$\nabla X_k = \sum_{p=1}^{N_c} \frac{X_k X_p}{\Gamma_{kp}} (V_p - V_k) + (\omega_k - X_k) \frac{\nabla p}{p} + \frac{\rho}{p} \sum_{p=1}^{N_c} \omega_k \omega_p (f_k - f_p) \quad \text{for } k=1, \dots, N_c \quad (1.25)$$

dove Γ_{kp} è il coefficiente binario di diffusione massivo della specie k nella specie p e X_k è la frazione molare della specie k . Il sistema è lineare di dimensioni N_c^2 da risolvere in ogni direzione, per ogni punto e in ogni istante. Solitamente per ragioni di costo computazionale si semplifica introducendo la legge di Fick. Tale legge permette di scrivere la velocità diffusiva o il flusso molecolare diffusivo come:

$$\omega_k \underline{V}_k = -\Gamma_{k,mix} \nabla \omega_k \quad (1.26)$$

$$\underline{j}_k = -\rho \cdot \Gamma_{k,mix} \nabla \omega_k \quad (1.27)$$

dove $\Gamma_{k,mix}$ è il coefficiente di diffusione della specie k nella miscela.

1.2.3 Legge di Fourier

Il flusso termico è solitamente valutato come la somma di un primo contributo dato dalla legge di Fourier e un secondo termine associato alla diffusione delle specie con valore di entalpia differente (solo per miscele di specie diverse):

$$\underline{q} = -\lambda \nabla T + \rho \sum_{k=1}^{N_C} \hat{H}_k \omega_k \underline{V}_k \quad (1.28)$$

dove λ è la conducibilità termica e \hat{H}_k è l'entalpia massiva specifica della specie k .

1.2.4 Equazione di stato

L'equazione di stato permette di esprimere una variabile di stato scelta come funzione di altre due variabili di stato del sistema come, per esempio:

$$p = p(\rho, T) \quad (1.29)$$

Nelle applicazioni di questo lavoro le condizioni sono tali da ritenere vera l'ipotesi che il comportamento della miscela di gas è approssimabile a quello del gas perfetto e quindi l'equazione di stato che si introduce è:

$$p = \rho RT \quad \hat{U} = \hat{C}_v T \quad (1.30)$$

1.3 Equazioni di Navier-Stokes

L'unione delle equazioni di conservazione e delle equazioni costitutive dei precedenti due paragrafi va a creare un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali per fluidi Newtoniani:

Conservazione della massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \underline{u}) = 0 \quad (1.31)$$

Conservazione della quantità di moto

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \rho \mathbf{f} - \nabla \left(p + \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{u} \right) + \nabla \left[\mu \left(\nabla \cdot \mathbf{u} + (\nabla \cdot \mathbf{u})^T \right) \right] \quad (1.32)$$

Conservazione delle specie

$$\rho \frac{D\omega_k}{Dt} = \nabla \cdot (\rho \cdot \Gamma_{k,mix} \nabla \omega_k) + \dot{\Omega}_k \quad k = 1, \dots, N_C \quad (1.33)$$

Conservazione dell'energia

$$\rho \frac{D\hat{E}}{Dt} = -\nabla \cdot (p\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\underline{\underline{\tau}} \cdot \mathbf{u}) + \nabla \cdot \left(\lambda \nabla T - \rho \sum_{k=1}^{N_C} \hat{H}_k \omega_k \mathbf{V}_k \right) + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{N_C} \omega_k \mathbf{f}_k \cdot (\mathbf{u} + \mathbf{V}_k) \quad (1.34)$$

Se si definisce l'entalpia massiva totale \hat{H}_{tot} e l'entalpia massiva \hat{H} come:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{E} + \frac{p}{\rho} \quad (1.35)$$

$$\hat{H} = \hat{U} + \frac{p}{\rho} \quad (1.36)$$

e introducendo queste definizioni nella equazione di conservazione dell'energia, si ottengono le equazioni di conservazione dell'entalpia totale e specifica rispettivamente:

$$\rho \frac{D\hat{H}_{tot}}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \nabla \cdot (\underline{\underline{\tau}} \cdot \mathbf{u}) + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{N_C} \omega_k \mathbf{f}_k \cdot (\mathbf{u} + \mathbf{V}_k) \quad (1.37)$$

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = \frac{Dp}{Dt} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \underline{\underline{\tau}} : \nabla \mathbf{u} + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{N_C} \omega_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{V}_k \quad (1.38)$$

Con \dot{Q}_{diss} si indica il termine sorgente dovuto al calore viscoso che è sempre una quantità positiva:

$$\dot{Q}_{diss} = \underline{\underline{\tau}} : \nabla \mathbf{u} > 0 \quad (1.39)$$

Il problema risiede nel fatto che le due equazioni scritte in precedenza sono di difficile implementazione in codici *CFD* in quanto si usa l'entalpia sensibile \hat{H}_s che contiene il termine

$\left(\sum_{k=1}^{N_C} \Delta \hat{H}_{f,k}^0 \cdot \omega_k \right)$ in aggiunta alla entalpia specifica \hat{H} :

$$\hat{H}_s = \hat{H} - \sum_{k=1}^{N_C} \Delta \hat{H}_{f,k}^0 \cdot \omega_k \quad (1.40)$$

Se si utilizza la conservazione della specie, l'equazione di conservazione dell'entalpia sensibile è ottenibile da quella dell'entalpia specifica:

$$\rho \frac{D\hat{H}_s}{Dt} = \dot{Q}_R + \frac{Dp}{Dt} + \nabla(\lambda \nabla T) - \nabla \left(\rho \sum_{k=1}^{N_c} \hat{H}_{s,k} \omega_k \underline{V}_k \right) + \dot{Q}_{diss} + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{N_c} \omega_k \underline{f}_k \cdot \underline{V}_k \quad (1.41)$$

dove il termine \dot{Q}_R è il calore rilasciato a causa delle reazioni chimiche:

$$\dot{Q}_R = - \sum_{k=1}^{N_c} \Delta \hat{H}_{f,k}^0 \dot{\Omega}_k \quad (1.42)$$

Solitamente si deriva un'equazione di conservazione riferita alla temperatura:

$$\rho \frac{D\hat{H}_s}{Dt} = \sum_{k=1}^{N_c} \hat{H}_{s,k} \rho \frac{D\omega_k}{Dt} + \rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} \quad (1.43)$$

Introducendola in quella dell'entalpia sensibile si ottiene:

$$\rho \hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = \dot{Q}_R^* + \frac{Dp}{Dt} + \nabla(\lambda \nabla T) - \left(\rho \sum_{k=1}^{N_c} \hat{C}_{p,k} \omega_k \underline{V}_k \right) \cdot \nabla T + \dot{Q}_{diss} + \dot{Q} + \rho \sum_{k=1}^{N_c} \omega_k \underline{f}_k \cdot \underline{V}_k \quad (1.44)$$

con \dot{Q}_R^* da intendersi come il calore rilasciato dalla combustione:

$$\dot{Q}_R^* = - \sum_{k=1}^{N_c} \hat{H}_k \dot{\Omega}_k = - \sum_{k=1}^{N_c} \hat{H}_{s,k} \dot{\Omega}_k - \sum_{k=1}^{N_c} \Delta \hat{H}_{f,k}^0 \dot{\Omega}_k = - \sum_{k=1}^{N_c} \hat{H}_{s,k} \dot{\Omega}_k + \dot{Q}_R \quad (1.45)$$

1.4 Reattori e sistemi di combustione

Per l'analisi delle cinetiche globali nel presente studio si è fatto riferimento a diversi sistemi reattivi di cui in questo capitolo si descriveranno le caratteristiche principali. In particolare si sono analizzate le fiamme laminari, le fiamme turbolente, i reattori PFR e i reattori CSTR.

Le fiamme laminari, in particolare, possono essere di due tipi:

- fiamme laminari premiscelate, in cui combustibile e comburente arrivano mescolati al bruciatore;
- fiamme laminari diffusive, in cui combustibile e comburente vengono alimentati separatamente e devono quindi miscelarsi nel bruciatore.

Definendo il rapporto di equivalenza ϕ come il rapporto tra la quantità di combustibile alimentato e la quantità di combustibile da alimentare in condizioni stechiometriche, è facile dedurre che in una fiamma premiscelata ϕ non varia, mentre in una fiamma diffusiva ϕ varia da punto a punto in funzione del grado di miscelazione raggiunto dai componenti. Nonostante la presenza di fenomeni di diffusione, che possono influenzare non poco la reattività nella fiamma, le fiamme diffusive rappresentano un importante campo di prova per i meccanismi cinetici di

combustione. Oltretutto, sono fiamme molto comuni, soprattutto in ambito industriale, in quanto la possibilità di mantenere separati combustibile e comburente prima dell'ingresso nel bruciatore garantisce un maggiore grado di sicurezza, evitando possibilità di ignizioni indesiderate al di fuori della camera di combustione.

Le fiamme diffusive si diversificano tra di loro in base alle modalità con cui vengono alimentati combustibile e comburente. In questo lavoro sono state considerate le seguenti tipologie di fiamma:

- fiamme laminari a controdiffusione: combustibile e comburente vengono posti in contatto alimentandoli attraverso due ugelli contrapposti;
- fiamme laminari a controdiffusione parzialmente premiscelate: il combustibile è già premiscelato con il comburente e la miscela così formata viene posta a contatto con il comburente attraverso l'uso di due ugelli contrapposti;
- fiamme laminari twin: attraverso due ugelli contrapposti si alimenta alla camera di combustione una miscela formata da combustibile e ossidante.

1.4.1 Fiamme laminari a controdiffusione

Nei paragrafi successivi verranno illustrate le caratteristiche peculiari delle fiamme laminari a controdiffusione.

La maggior parte delle fiamme laminari a controdiffusione presenta, in generale, una geometria bidimensionale con simmetria assiale. Mediante le opportune semplificazioni è possibile costruire un modello matematico della fiamma in modo che risulti monodimensionale.

In particolare, il modello matematico del sistema può essere trasformato in monodimensionale sotto le seguenti ipotesi:

- la temperatura e le frazioni massive delle specie dipendono solo dalla coordinata assiale x (misurata lungo l'asse che separa i due ugelli);
- tutte le proprietà fisiche del sistema dipendano solo dalla coordinata assiale x ;
- la velocità assiale u dipende solo dalla coordinata x .

Affinché le ipotesi introdotte siano verificate è necessario che la distanza tra gli ugelli del combustibile e dell'ossidante sia inferiore al loro diametro. In questo modo è possibile trascurare gli effetti di bordo.

Nel caso in cui gli effetti di bordo non fossero trascurabili, questi provocherebbero una deformazione del fronte di fiamma, facendogli assumere una forma arcuata: non sarebbe più possibile quindi trascurare gli effetti radiali, rendendo necessario lo sviluppo di un modello bidimensionale.

Il modello trattato è quello elaborato da Kee (Kee, Miller, Evans, & Dixon-Lewis, 1988), in cui la variabile indipendente è la distanza dall'ugello del combustibile x .

Tale modello si propone di calcolare le frazioni massive delle specie Y_i , la temperatura della miscela T , la velocità assiale u ed il rapporto tra la velocità radiale e la coordinata radiale v/r risolvendo l'equazione di continuità, di conservazione della quantità di moto, di conservazione dell'energia e di conservazione delle specie chimiche.

1.4.1.1 Equazione di conservazione della massa totale

Per definire la conservazione della massa totale viene introdotta l'equazione di continuità:

$$\nabla(\rho \underline{v}) = 0 \quad (1.46)$$

Sviluppando la divergenza in coordinate cilindriche, che meglio si adattano alla descrizione del sistema in esame, si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(v \rho r) = 0 \quad (1.47)$$

Dato che, per ipotesi, ρ e u dipendono solo da x è possibile dedurre che:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(v r) = 2f(x) \quad (1.48)$$

Integrando questa equazione nella coordinata radiale si ottiene che la velocità radiale v è linearmente dipendente da r stessa:

$$v = f(x)r \quad (1.49)$$

E quindi la derivata di v rispetto a r risulta:

$$\frac{\partial v}{\partial r} = f(x) = \frac{v}{r} \quad (1.50)$$

Sostituendo le relazioni ricavate nella formulazione in coordinate cilindriche dell'equazione di continuità si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho u) + 2\rho \frac{v}{r} = 0 \quad (1.51)$$

definendo le due funzioni della coordinata assiale x :

$$U(x) = \frac{\rho u}{2} \quad (1.52)$$

$$G(x) = -\frac{\rho v}{r} \quad (1.53)$$

e sostituendole nell'equazione di continuità si ottiene:

$$G(x) = \frac{dU(x)}{dx} \quad (1.54)$$

1.4.1.2 Equazione di conservazione della quantità di moto

Dalla formulazione generale dell'equazione di conservazione della quantità di moto:

$$\rho \frac{D\underline{v}}{Dt} = -\nabla P - \underline{\tau} + \rho \underline{g} \quad (1.55)$$

nel caso in esame si derivano le due equazioni valide per la coordinata assiale e per quella radiale:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_{rx})}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} \right] \quad (1.56)$$

$$\rho \left(v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial x} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} - \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_{rr})}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rx}}{\partial x} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \right] \quad (1.57)$$

in cui τ_{ij} rappresentano le componenti del tensore degli sforzi.

Direzione assiale

Tenendo conto della legge di Newton che permette di calcolare le componenti del tensore degli sforzi si hanno le seguenti relazioni:

$$\tau_{rx} = -\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (1.58)$$

$$\tau_{xx} = -\mu \left(2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \quad (1.59)$$

e considerando che la fiamma è stazionaria, quindi possono essere trascurate le derivate rispetto al tempo, si ottiene:

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(ru \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(2 \frac{du}{dx} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \right] \quad (1.60)$$

Sviluppando le derivate della (1.52) e sostituendo nella (1.60) si ottiene:

$$4U \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{4}{3} \frac{du}{dx} - \frac{2}{3r} \frac{\partial (vr)}{\partial r} \right) \right] \quad (1.61)$$

Sostituendo in questa equazione la (1.50) si ottiene:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -4U \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) + \frac{2\mu}{r} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{4}{3} \frac{du}{dx} - \frac{4}{3} \frac{v}{r} \right) \right] \quad (1.62)$$

Tenendo conto delle seguenti espressioni ricavate dalla (1.53) e dalla (1.54) si può scrivere:

$$v = -\frac{r}{\rho} \frac{dU}{dx} \quad (1.63)$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -r \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \quad (1.64)$$

ed utilizzando la (1.52) si ottiene la formulazione definitiva per la conservazione della quantità di moto lungo la coordinata assiale:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -4U \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) - 2\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) + \frac{4}{3} \frac{d}{dx} \left[2\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{U}{\rho} \right) + v \frac{dU}{dx} \right] \quad (1.65)$$

Direzione radiale

In questo caso le componenti del tensore degli sforzi coinvolte sono fornite dalle relazioni:

$$\tau_{rr} = -\mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \quad (1.66)$$

$$\tau_{\theta\theta} = -\mu \left(2 \frac{v}{r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \quad (1.67)$$

$$\tau_{rx} = -\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (1.68)$$

che sostituite nella (1.57) forniscono l'equazione seguente:

$$\rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial r} \right) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \right] - \frac{\mu}{r} \left(2 \frac{v}{r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (1.69)$$

Essendo la divergenza della velocità funzione solamente della coordinata x per le ipotesi formulate, si ha l'equazione:

$$\nabla \underline{v} = \frac{du}{dx} + 2 \frac{v}{r} \quad (1.70)$$

che permette di ricavare la seguente:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \right] = \frac{\mu}{r} \left(2 \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla \underline{v}) \right) \quad (1.71)$$

Sostituendo la (1.71) nella (1.69) ed effettuando le opportune semplificazioni si ottiene:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 2U \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) - \frac{v^2 \rho}{r} - r \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \right] \quad (1.72)$$

Aggiungendo e sottraendo il termine $\left(\frac{r}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \frac{d(2U)}{dx}$, semplificando e dividendo a destra ed a sinistra dell'uguale per r si ottiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} = \frac{d}{dx} \left(\frac{2U}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) - \frac{3}{\rho} \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 - \frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\rho} \frac{dU}{dx} \right) \right] \quad (1.73)$$

Dalle equazioni (1.65) e (1.73) risulta che le derivate della pressione $\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r}$ e $\frac{\partial P}{\partial x}$ sono funzioni della sola coordinata x , quindi si può scrivere:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) = 0 \quad (1.74)$$

da cui deriva la relazione:

$$\frac{1}{r} \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right) = \text{costante} = H \quad (1.75)$$

La costante H è un autovalore del sistema.

Tenendo conto della (1.54) otteniamo dall'equazione di conservazione della quantità di moto in direzione radiale la seguente funzione solo della coordinata x :

$$\frac{d}{dx} \left[\mu \frac{d}{dx} \left(\frac{G}{\rho} \right) \right] - 2 \frac{d}{dx} \left(\frac{UG}{\rho} \right) + \frac{3}{\rho} G^2 + H = 0 \quad (1.76)$$

1.4.1.3 Equazione di conservazione della specie i -esima

A partire dalla formulazione generale:

$$\rho \frac{D\omega_i}{Dt} = -\nabla \cdot \underline{j}_i + \dot{\Omega}_i \quad (1.77)$$

in cui ω_i è la frazione massiva, \underline{j}_i è il flusso materiale diffusivo e $\dot{\Omega}_i$ è il termine di produzione della specie i - *esima*, ricordando che, per ipotesi, la composizione della miscela gassosa è funzione della sola coordinata assiale, si ricava:

$$\rho v + \rho u \frac{\partial \omega_i}{\partial x} = -\frac{\partial j_{i,x}}{\partial x} + \dot{\Omega}_i \quad (1.78)$$

in cui:

$$j_{i,x} = \rho \omega_i V_{i,x} \quad (1.79)$$

con $V_{i,x}$ velocità di diffusione lungo la coordinata x data dalla relazione

$$V_{i,x} = -\frac{1}{\omega_i} \Gamma_{i,mix} \frac{d\omega_i}{dx} + V_T \quad (1.80)$$

nella quale il termine V_T tiene conto dei contributi non ordinari, quali, ad esempio, quelli legati all'effetto Soret.

Sostituendo nella (1.78) si ottiene:

$$\rho u \frac{\partial \omega_i}{\partial x} = -\frac{d(\rho \omega_i V_{i,x})}{dx} + \dot{\Omega}_i \quad (1.81)$$

da cui, ricordando la (1.52), si ricava:

$$2U \frac{\partial \omega_i}{\partial x} = -\frac{d(\rho \omega_i V_{i,x})}{dx} + \dot{\Omega}_i \quad (1.82)$$

1.4.1.4 Equazione di conservazione dell'energia

L'equazione di conservazione dell'energia è espressa dall'equazione:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = -\nabla q \quad (1.83)$$

in cui \hat{h} è l'entalpia specifica massiva totale e q è il flusso termico.

In una miscela multicomponente $\hat{H} = \hat{H}(T, \omega_i)$, la derivata sostanziale nell'equazione (1.83) diventa:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho \frac{D\left(\sum_i \hat{H}_i \omega_i\right)}{Dt} = \rho \left(\hat{C}_p \frac{DT}{Dt} + \sum_i \hat{H}_i \frac{D\omega_i}{Dt} \right) \quad (1.84)$$

in cui \hat{C}_p è il calore specifico massico a pressione costante medio di miscela e \hat{H}_i è l'entalpia specifica massiva della specie i – *esima*. Dall'equazione di conservazione della specie i – *esima* si può ricavare la seguente espressione:

$$\rho \frac{D\omega_i}{Dt} = \left[-\nabla j_i + \dot{\Omega}_i \right] \quad (1.85)$$

Sostituendo, l'equazione (1.84) diventa:

$$\rho \frac{D\hat{H}}{Dt} = \rho C_p \frac{DT}{Dt} + \sum_i \hat{H}_i \left[-\nabla j_i + \dot{\Omega}_i \right] \quad (1.86)$$

Sostituendo la (1.86) nella (1.83) si ottiene:

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = -\nabla q + \sum_i \hat{H}_i [\nabla j_i - \dot{\Omega}_i] \quad (1.87)$$

Il flusso termico può essere scomposto nella somma di tre termini: uno conduttivo, uno legato alla diffusione materiale ed uno radiativo.

Grazie all'ipotesi di adiabaticità del sistema è possibile trascurare il contributo radiativo; rimangono così il termine conduttivo q^C e quello diffusivo q^D espressi dalle relazioni:

$$q^C = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (1.88)$$

$$q^D = \sum_i \hat{H}_i j_i = \rho \sum_i \hat{H}_i \omega_i V_i \quad (1.89)$$

Sostituendo l'espressione di q nell'equazione (1.87) si ottiene:

$$\rho \hat{C}_p u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \sum_i \frac{d}{dx} (\hat{H}_i j_i) + \sum_i H_i \frac{dj_i}{dx} - \sum_i \hat{H}_i \dot{\Omega}_i \quad (1.90)$$

Sviluppando la derivata e semplificando si ottiene:

$$\rho \hat{C}_p u \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \sum_i j_i \frac{d\hat{H}_i}{dx} - \sum_i \hat{H}_i \dot{\Omega}_i \quad (1.91)$$

Utilizzando l'equazione (1.79) si ottiene la relazione:

$$\rho \hat{C}_p u \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \sum_i \rho \omega_i V_{i,x} c_{p,i} \frac{dT}{dx} + \sum_i \hat{H}_i \dot{\Omega}_i = 0 \quad (1.92)$$

dalla quale si ricava la formulazione del bilancio di energia dividendo per c_p e introducendo la (1.52):

$$2U \frac{dT}{dx} - \frac{1}{\hat{C}_p} \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho}{\hat{C}_p} \sum_i \omega_i V_{i,x} \hat{C}_{p,i} \frac{dT}{dx} + \frac{1}{\hat{C}_p} \sum_i \hat{H}_i \dot{\Omega}_i = 0 \quad (1.93)$$

Condizioni al contorno

Il modello matematico è composto dalle equazioni differenziali (1.54), (1.75), (1.76), (1.82) e (1.93) e per la sua soluzione è necessario fissare delle opportune condizioni al contorno. Le condizioni al contorno sono imposte sul lato combustibile e sul lato ossidante, agli estremi della coordinata assiale.

Lato combustibile

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \\ U = \frac{\rho_c u_c}{2} \\ G = 0 \\ T = T_c \\ \rho u \omega_i + \rho \omega_i V_{i,x} = (\rho u \omega_i)_c \end{array} \right. \quad (1.94)$$

Lato ossidante

$$\left\{ \begin{array}{l} x = L \\ U = \frac{\rho_o u_o}{2} \\ G = 0 \\ T = T_o \\ \rho u \omega_i + \rho \omega_i V_{i,x} = (\rho u \omega_i)_o \end{array} \right. \quad (1.95)$$

Le due equazioni che rappresentano le condizioni al contorno sui flussi totali massivi tengono conto anche della retrodiffusione nel bruciatore in quanto vi compare la velocità di diffusione delle specie.

1.4.1.5 Struttura della fiamma a controdiffusione

Le fiamme a controdiffusione sono composte, come detto in precedenza, dai due flussi di combustibile e comburente alimentati attraverso due ugelli coassiali posti l'uno di fronte all'altro.

Il campo di moto in questo sistema presenta una configurazione a simmetria assiale con un piano di ristagno, ovvero una sezione ortogonale all'asse in cui la velocità assiale dei flussi è nulla, posto tra i due ugelli, come illustrato in Figura 1.1.

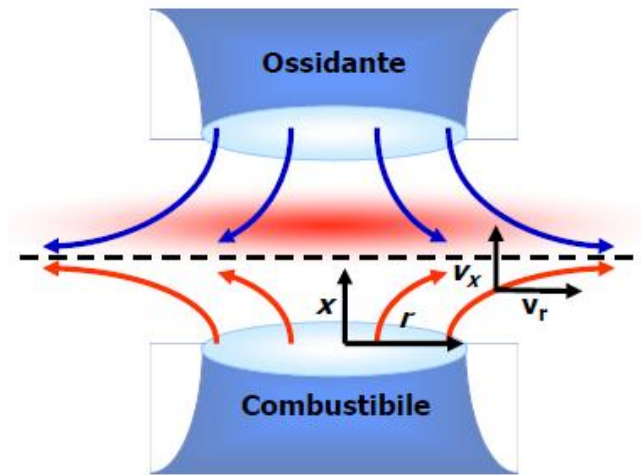


Figura 1.1: Configurazione generale di una fiamma laminare a controdiffusione

La posizione del piano di ristagno lungo la coordinata assiale dipende dal bilancio delle quantità di moto e può essere determinata, in maniera approssimata, applicando la regola della leva:

$$\frac{\rho_c v_c^2}{x_{SP}} = \frac{\rho_o v_o^2}{D - x_{SP}} \quad (1.96)$$

in cui ρ_c e ρ_o sono rispettivamente, la densità del combustibile e dell'ossidante, v_c e v_o sono le velocità di ingresso di combustibile ed ossidante, D è la distanza tra gli ugelli e x_{SP} è la posizione del piano di ristagno lungo la coordinata assiale, misurata a partire dall'ugello di ingresso del combustibile.

Dalla formula (1.96) si ricava:

$$x_{SP} = \frac{D}{1 + \frac{\rho_o v_o^2}{\rho_c v_c^2}} \quad (1.97)$$

Le approssimazioni introdotte per ricavare questa formula sono legate al fatto che si è trascurata la dipendenza delle velocità dei flussi dalla temperatura; l'aumento della temperatura dovuto al calore liberato provoca, infatti, una diminuzione della densità che, per il principio di conservazione della massa, causa un aumento della velocità del flusso.

Il fronte di fiamma si trova nel punto in cui la composizione della miscela raggiunge il valore stechiometrico, che non corrisponde necessariamente col piano di ristagno. Nelle fiamme puramente diffusive, in cui una corrente contiene solamente combustibile e l'altra solo comburente, la fiamma si sviluppa nella zona tra l'ugello che porta l'ossidante ed il piano di ristagno, come appare dai profili riportati in Figura 1.2, perché nella maggior parte dei casi è necessaria una massa di comburente maggiore di quella di combustibile per raggiungere le condizioni di miscela stechiometrica.

Il picco di temperatura si trova in corrispondenza del fronte di fiamma, dove sono situati anche i valori massimi di concentrazione dei prodotti di ossidazione completa, ovvero H_2O e CO_2 . I picchi delle concentrazioni dei prodotti delle reazioni di pirolisi e dei radicali, invece, sono situati in corrispondenza del piano di ristagno, in cui il tempo di contatto è maggiore e la temperatura è abbastanza alta da permettere alle reazioni di avere luogo. I valori massimi per quanto riguarda le specie intermedie, quali H_2 e CO , si trovano in una posizione compresa tra il piano di ristagno ed il fronte di fiamma.

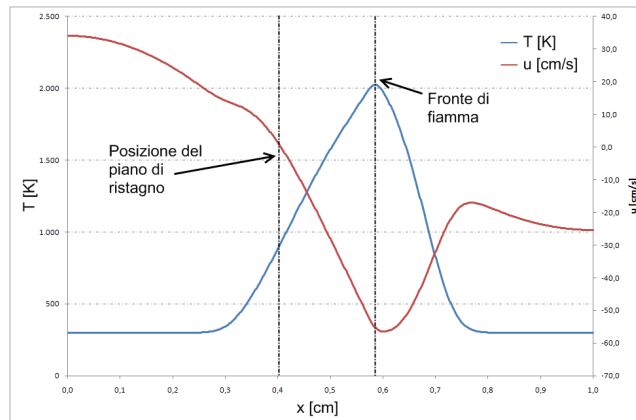


Figura 1.2: Andamento di temperatura e velocità assiale per una generica fiamma a controdiffusione

1.4.1.6 Strain rate di una fiamma a controdiffusione

Un parametro molto importante per una fiamma a controdiffusione è lo *strain rate* della fiamma κ . Lo *strain rate* è definito come gradiente della velocità assiale nel punto di ristagno e rappresenta una stima del reciproco del tempo di residenza in fiamma (infatti la sua unità di misura è $1/s$).

Il calcolo esatto dello *strain rate* richiede la soluzione dell'equazione di conservazione della quantità di moto, ma una sua stima approssimata è possibile a partire dalle sole proprietà delle portate in ingresso, come affermato da Olten e Senkan (1999), utilizzando la formula:

$$\kappa = \frac{2v_o}{D} \left(1 + \frac{v_c}{v_o} \left(\frac{\rho_c}{\rho_o} \right)^{0.5} \right) \quad (1.98)$$

in cui v_o e v_c sono rispettivamente le velocità di ingresso dell'ossidante e del combustibile, ρ_o e ρ_c sono le densità delle correnti di ossidante e combustibile mentre D è la distanza tra i due ugelli.

Aumentando le velocità di ingresso dei flussi dagli ugelli si causa un incremento dello *strain rate* della fiamma il cui effetto è un assottigliamento sempre maggiore della zona reattiva ed uno spostamento del picco verso il piano di ristagno. All'aumentare delle velocità dei flussi la

conduzione di calore verso i lati esterni della fiamma non può più essere bilanciata dalla produzione di calore dovuta alle reazioni chimiche, quindi la fiamma non può più autosostenersi e si spegne.

In Figura 1.3 e in Figura 1.4 sono riportate le modificazioni che subiscono i profili della velocità assiale e di temperatura all'aumentare dello *strain rate*.

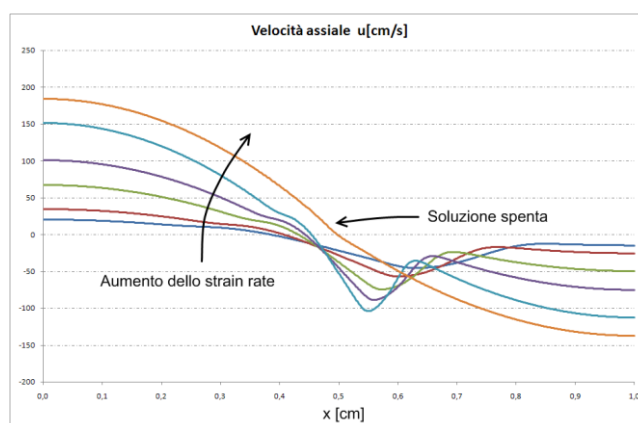


Figura 1.3: Andamento della velocità assiale all'aumentare dello *strain rate*

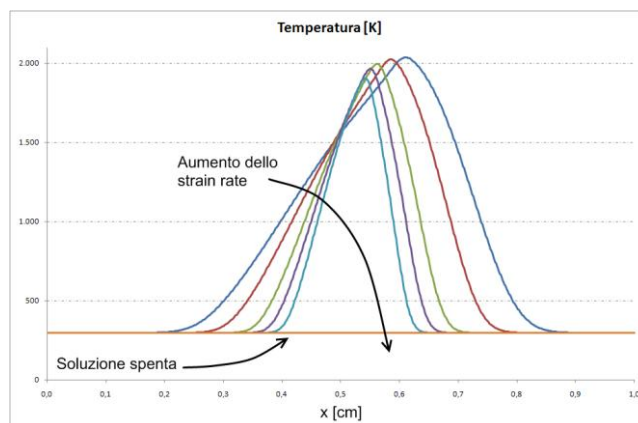


Figura 1.4: Andamento del profilo di temperatura all'aumentare dello *strain rate*

1.4.2 Fiamme laminari premiscelate

Nel modello per le fiamme laminari premiscelate i profili delle variabili sono ritenuti piatti lungo la coordinata radiale e di conseguenza le equazioni del sistema dipendono dalla sola coordinata assiale, come avviene nel modello del reattore *PF* (paragrafo 1.4.3). A differenza di quest'ultimo, però, in questo caso sono presenti anche i termini diffusivi, che permettono una retroazione termica e molecolare.

Le equazioni alla base del modello, come descritto da Kee et al. (1994), sono:

- Equazione di conservazione della massa totale:

$$\frac{d(\rho u)}{dx} = 0 \quad (1.99)$$

in cui ρ è la densità della miscela e u è la velocità lungo l'asse.

- Equazione di conservazione della specie i-esima:

$$\frac{d\omega_i}{dx} = \frac{1}{\dot{m}} \frac{dj_i}{dx} + \frac{\dot{\Omega}_i}{\dot{m}} \quad (1.100)$$

nella quale ω_i è la frazione massiva della specie i-esima, \dot{m} è la portata massiva totale, j_i è il flusso diffusivo riferito alla specie i-esima e $\dot{\Omega}_i$ è il termine di produzione della specie i-esima.

- Equazione di conservazione dell'energia:

$$\dot{m} \hat{C}_p \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) - \sum_i j_i \hat{C}_{p,i} \frac{dT}{dx} - \sum_i \hat{H}_i \dot{\Omega}_i = 0 \quad (1.101)$$

con \hat{C}_p calore specifico a pressione costante di miscela, $\hat{C}_{p,i}$ calore specifico a pressione costante della specie i-esima, k conducibilità termica ed h_i entalpia specifica della specie i-esima.

- Equazione di stato dei gas perfetti:

$$\rho = \frac{P \cdot PM}{RT} \quad (1.102)$$

con PM peso molare in $kg/kmol$.

Per la soluzione del sistema in oggetto sono necessarie le seguenti quattro condizioni al contorno:

- $x = 0$:

$$\varepsilon_{i0} = \omega_{i0} + \frac{Aj_i}{\dot{m}} \Big|_{x=0} \quad (1.103)$$

$$T = T_0 \quad (1.104)$$

Tali condizioni impongono la temperatura di ingresso della miscela e le frazioni massive, che vengono ricavate considerando quelle della miscela in ingresso modificate dai flussi diffusivi.

- $x = L$:

$$\left. \frac{d\omega_i}{dx} \right|_L = 0 \quad (1.105)$$

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_L = 0 \quad (1.106)$$

Le condizioni alla fine della fiamma impongono l'assenza di gradienti in uscita, ovvero che il sistema abbia raggiunto valori stazionari per le concentrazioni delle specie e per la temperatura.

La simulazione di una fiamma laminare premiscelata permette anche di risolvere un altro tipo di problema, ovvero determinare la velocità di fiamma predetta da un particolare schema cinetico di combustione.

Una fiamma laminare premiscelata stabilizzata su un bruciatore piatto, vale a dire una fiamma il cui fronte non si sposta lungo la coordinata assiale, presenta una velocità di fiamma pari alla velocità alla quale vengono alimentati i gas al sistema.

L'equazione di conservazione della massa totale impone che:

$$\rho_u S_L A = \rho_u v_u A = \rho_b v_b A \quad (1.107)$$

in cui S_L indica la velocità di fiamma in m/s , A è la sezione del bruciatore, con il pedice u si intende la miscela non bruciata e con il pedice b si indica la miscela a valle del fronte di fiamma.

Nella risoluzione del sistema l'incognita è in questo caso rappresentata dalla portata massiva alimentata al bruciatore, viene quindi a mancare la condizione al contorno (1.103).

Il vincolo sulla portata massiva alimentata viene sostituito imponendo la temperatura dei gas in un punto prossimo all'ugello ad un livello superiore a quello della portata alimentata, in modo da collocare il fronte di fiamma in una posizione assegnata.

1.4.3 Reattore a flusso segregato (Flusso a pistone)

Un reattore PF è un sistema reattivo in cui non sono presenti i termini di diffusione né per quanto riguarda le equazioni di conservazione delle specie chimiche, né per il trasporto di energia.

La definizione di flusso a pistone è legata al fatto che in un PFR non sono presenti gradienti radiali, quindi i profili di concentrazione e di temperatura sono piatti sulla sezione ortogonale all'asse. In pratica il modello ideale del reattore PF suppone che il fluido sia perfettamente miscelato in direzione radiale e segregato tra sezioni successive in direzione assiale.

Le equazioni costitutive del modello matematico di un reattore *PF* sono le seguenti:

- Equazione di conservazione delle specie chimiche:

$$\rho \frac{d\omega_i}{d\tau} = \dot{\Omega}_i \quad (1.108)$$

in cui ρ è la densità della miscela, ω_i è la frazione massiva della specie *i*-esima, τ è il tempo di residenza e $\dot{\Omega}_i$ è la velocità di formazione della specie *i*-esima.

- Equazione di conservazione dell'energia:

$$\rho \hat{C}_p \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta \hat{H}_j^R) R_j + \frac{US}{V} (T_{ext} - T) \quad (1.109)$$

in cui \hat{H}_j è l'entalpia massiva di reazione relativa alla reazione *j*-esima, U è il coefficiente globale di scambio, S è la superficie dedicata allo scambio, V è il volume del reattore e T_{ext} è la temperatura esterna al *PFR*.

Nel caso in cui il tempo di residenza nel reattore, definito come il rapporto tra il volume del reattore e la portata fluente, sia sufficientemente elevato le grandezze in uscita raggiungono la condizione di equilibrio. Il confronto di modelli reattivi differenti in un *PFR* consente quindi di verificare anche se questi siano in grado di predire esatte condizioni di equilibrio del sistema.

1.4.4 Reattore perfettamente miscelato CSTR

Il reattore a flusso perfettamente miscelato, noto anche come CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor), si presenta come l'estremo opposto del reattore PFR. La differenza essenziale è l'assunzione di completa uniformità della concentrazione delle specie e della temperatura all'interno dell'intero volume del reattore, cosa contrastante con l'assunzione di nessuna interazione di elementi di fluido successivi all'interno del volume del PFR. All'interno di questo reattore la conversione avviene in corrispondenza di un determinato valore di temperatura e concentrazione delle specie che corrisponde anche alle condizioni della corrente uscente dallo stesso. Questo tipo di reattore opera in condizioni stazionarie, per cui nelle equazioni che lo caratterizzano non è presente il termine di accumulo.

Le equazioni costitutive del modello matematico di un reattore *CSTR* sono le seguenti:

- Equazione di conservazione delle specie chimiche:

$$\Delta W_i = R_i V \quad (1.110)$$

Il primo addendo del secondo membro rappresenta il trasferimento di materia attraverso la superficie di contorno di fase.

- Equazione di conservazione dell'energia:

$$W_{in,tot} \hat{C}_{p,mix} (T_{out} - T_{in}) = V \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta \hat{H}_j^R R_j) + US (T_{ext} - T_{out}) \quad (1.111)$$

in cui \hat{H}_j è l'entalpia massiva di reazione relativa alla reazione j-esima, U è il coefficiente globale di scambio, S è la superficie dedicata allo scambio, V è il volume del reattore e T_{ext} è la temperatura esterna del fluido refrigerante o riscaldante.

1.5 Modellazione della turbolenza

Un fluido in movimento, a seconda del valore assunto dal numero di Reynolds, può presentarsi in due regimi di moto profondamente differenti: quando il numero di Reynolds assume valori bassi sotto un certo valore critico, il regime di moto è laminare, invece quando il numero di Reynolds supera un valore critico, il regime di moto diventa turbolento. In regime di moto laminare le particelle di fluido sono caratterizzate da un moto regolare, in cui si muovono ordinate secondo le linee di flusso, mentre in regime turbolento le particelle di fluido seguono traiettorie estremamente tortuose e complicate, i moti sono caotici e casuali e le grandezze fisiche locali variano nel tempo senza leggi precise e determinabili. Si parla anche di instabilità della turbolenza e di impossibilità nel separare le fluttuazioni dal comportamento medio del fluido. A causa della turbolenza nel sistema in esame si riscontra irregolarità, diffusione incrementata e dissipazione energetica.

La nascita di un flusso turbolento dipende dalla stabilità della configurazione laminare, che diviene instabile all'aumentare del rapporto fra forze d'inerzia e le forze viscosive, ossia all'aumentare del numero di Reynolds:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (1.112)$$

dove ρ è la densità del fluido, v la velocità media del fluido, L la lunghezza caratteristica e μ la viscosità dinamica.

Un moto turbolento sviluppa macrovortici che a loro volta includono vortici via via più piccoli, quindi la turbolenza si può vedere come un compenetrarsi continuo di vortici a diverse scale, che vanno dalla scala legata alla geometria in questione fino alla scala di Kolmogorov, ossia la scala più piccola associata ad un moto turbolento. La microscala di Kolmogorov è rappresentativa delle dimensioni a cui avviene la dissipazione di energia cinetica ad energia interna del fluido. A questa scala gli effetti molecolari diventano significativi.

Per simulare il moto turbolento esistono molti approcci differenti, ma i tre principali risultano essere:

- Il flusso è statisticamente stazionario e allora le equazioni di moto sono mediate nel tempo in modo che il comportamento medio del fluido non vari. Si ottiene a seguito della mediazione un sistema di equazioni differenziali che prende il nome di *Reynolds-Averaged Navier-Stokes (RANS)*. La mediazione, come si illustrerà in seguito, introduce la necessità di chiusura del sistema di equazioni. La chiusura è realizzata usando dei modelli che sono approssimazioni della turbolenza;
- Nell'approccio *Large Eddy Simulation (LES)* si risolvono le equazioni per le scale di moto di fluido più grandi, lasciando la descrizione delle scale più piccole a modelli. Esso costituisce un approccio intermedio tra *RANS* e il successivo *DNS*;
- L'approccio più accurato è la *Direct Numerical Simulation (DNS)* dove la risoluzione delle Navier-Stokes è eseguita per descrivere in modo rigoroso anche le scale di moto turbolento più piccole.

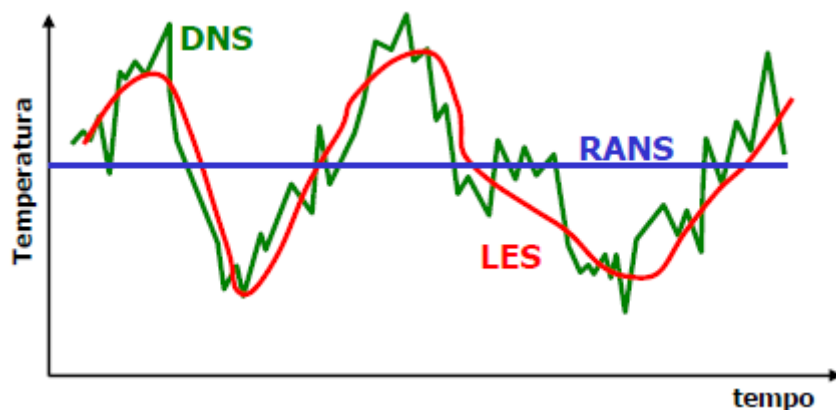


Figura 1.5: Confronto fra gli approcci esistenti per descrivere la turbolenza

In generale, meno approssimazioni si fanno all'interno di un approccio risolutivo, minore risulta essere la differenza fra il risultato della simulazione rispetto alla situazione reale. Tuttavia aumentando il dettaglio aumentano considerevolmente i costi computazionali. La simulazione numerica diretta può essere realizzata solo per situazioni teoriche semplici e allo stato attuale si è ancora lontani dalla sua applicazione in problemi ingegneristici. La ragione risiede nel fatto che, per descrivere il moto del fluido senza l'utilizzo di modelli, la discretizzazione del dominio computazionale, dove le equazioni di conservazione sono risolte, deve essere molto fine. La grandezza caratteristica della cella del dominio computazionale deve essere inferiore alla scala di Kolmogorov, scala che raggiunge valori molto bassi al crescere del numero di Reynolds. Il numero di punti di griglia necessari per valori del numero di Reynolds compreso tra 10^4 e 10^6 va da 10^9 a 10^{14} , il che significa impossibilità di risoluzione in tempi ragionevoli.

La turbolenza genera fluttuazioni intorno ai valori medi delle grandezze del flusso. Dal momento che nelle applicazioni pratiche servono i valori medi di tali grandezze, si esegue una operazione di mediazione delle equazioni di conservazione di massa, specie, energia e quantità di moto. Siccome il valore istantaneo di una grandezza è pari alla somma della fluttuazione indotta dalla turbolenza e dal valore medio, l'operazione di mediazione inevitabilmente introduce dei termini che sono la media del prodotto delle fluttuazioni delle grandezze. Questi nuovi termini risultano delle incognite aggiuntive al problema. Per questo motivo si necessita di modelli di chiusura delle equazioni che descrivano in modo approssimato la turbolenza così che sia possibile conoscere le incognite introdotte dall'operazione di mediazione. Esistono due operazioni di media tipicamente utilizzate: la prima è la media temporale di Reynolds e la seconda è la media di Favre, cioè una media pesata per la massa.

1.5.1 Mediazione secondo Reynolds

Il valore istantaneo di ϕ è pari alla somma del valore medio $\bar{\phi}$ e della sua fluttuazione ϕ' :

$$\phi(x_i, t) = \bar{\phi}(x_i, t) + \phi'(x_i, t) \quad (1.113)$$

Il valore medio dell'espressione precedente $\bar{\phi}$ si definisce come media temporale di ϕ con intervallo di mediazione Δt sufficientemente maggiore della scala temporale dei moti turbolenti:

$$\bar{\phi}(x_i, t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi(x_i, t) dt \quad (1.114)$$

La media delle fluttuazioni è nulla per definizione stessa della fluttuazione:

$$\bar{\phi}'(x_i, t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi'(x_i, t) dt = 0 \quad (1.115)$$

Se si considera invece la media del prodotto delle fluttuazioni di due variabili ϕ' e ψ' :

$$\overline{\phi'\psi'}(x_i, t) = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \phi'(x_i, t) \cdot \psi'(x_i, t) dt \neq 0 \quad (1.116)$$

essa risulta diversa da zero.

La mediazione secondo Reynolds sulla equazione di continuità risulta nella seguente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\overline{\rho \underline{u}} + \overline{\rho' \underline{u}'}) = 0 \quad (1.117)$$

1.5.2 Mediazione secondo Favre

L'equazione di continuità mediata secondo Reynolds contiene la nuova quantità $\overline{\rho' \underline{u}'}$ incognita che necessita di essere modellata. La mediazione della densità secondo Reynolds produce molti altri termini incogniti $\overline{\rho' \phi'}$, costituiti dalla fluttuazione di densità e dalla fluttuazione della generica quantità ϕ , in quanto nei flussi reattivi la densità è soggetta a variazioni. La mediazione secondo Favre $\tilde{\phi}$, essendo una mediazione pesata sulla massa (quindi sulla densità del fluido), risolve questo problema:

$$\tilde{\phi}(x_i, t) = \phi(x_i, t) + \phi''(x_i, t) \quad (1.118)$$

e la quantità $\tilde{\phi}$ è definita come:

$$\tilde{\phi}(x_i, t) = \frac{\overline{\rho \phi}}{\bar{\rho}} \quad (1.119)$$

La fluttuazione ϕ'' gode delle seguenti importanti proprietà:

$$\overline{\phi''(x_i, t)} = \frac{\overline{\rho(\phi - \tilde{\phi})}}{\bar{\rho}} = 0 \quad (1.120)$$

$$\overline{\rho \phi''(x_i, t)} = 0 \quad (1.121)$$

$$\overline{\phi''(x_i, t)} = -\frac{\overline{\rho' \phi'}}{\bar{\rho}} \neq 0 \quad (1.122)$$

1.6 Equazioni di trasporto nell'approccio RANS

In questo paragrafo, avendo introdotto nel precedente gli strumenti necessari alla mediazione delle equazioni, si mostrano le equazioni di conservazione nella forma mediata coerente con l'approccio RANS (*Reynolds-Averaged Navier-Stokes*). Le equazioni sono le seguenti:

Conservazione della massa

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \underline{\tilde{u}}) = 0 \quad (1.123)$$

Conservazione della quantità di moto

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{u}) + \nabla(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{u}) = -\nabla\bar{p} + \nabla\bar{\tau} + \nabla(\bar{\rho}\underline{u}''\underline{u}'') + \bar{\rho}\tilde{f} \quad (1.124)$$

Conservazione delle specie

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\tilde{\omega}_k) + \nabla(\bar{\rho}\tilde{u}\tilde{\omega}_k) = \nabla(\overline{\rho \cdot \Gamma_{k,mix} \nabla \omega_k}) + \bar{\Omega}_k - \nabla(\bar{\rho}\omega_k''\underline{u}'') \quad k=1, \dots, N_C \quad (1.125)$$

Conservazione dell'energia

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\hat{H}_s) + \nabla(\bar{\rho}\tilde{u}\hat{H}_s) = \bar{Q}_R + \frac{D\bar{p}}{Dt} + \nabla(\overline{\lambda \nabla T}) + \bar{Q}_{diss} + \bar{Q} - \nabla\left(\overline{\rho \sum_{k=1}^{N_C} \hat{H}_{s,k} \omega_k V_k}\right) - \nabla(\bar{\rho}\underline{u}''\hat{H}_s'') \quad (1.126)$$

con $\frac{D\bar{p}}{Dt} = \frac{\partial\bar{p}}{\partial t} + \underline{u}\nabla\bar{p} = \frac{\partial\bar{p}}{\partial t} + \tilde{u}\nabla\bar{p} + \underline{u}''\nabla\bar{p}$ e nell'ultima, per semplicità, si è trascurato il termine dovuto alle forze esterne di volume.

Si arriva quindi ad una forma delle equazioni molto simile a quella derivante da una media classica di Reynolds, con il vantaggio della media di Favre. I termini aggiuntivi incogniti che richiedono chiusura sono:

- il tensore degli sforzi di Reynolds $\nabla(\bar{\rho}\underline{u}''\underline{u}'')$
- il flusso turbolento delle specie $\nabla(\bar{\rho}\underline{u}''\omega_k'')$
- il flusso turbolento di entalpia $\nabla(\bar{\rho}\underline{u}''H_s'')$

Il procedimento attraverso il quale si forniscono equazioni aggiuntive per la determinazione dei termini elencati in precedenza è definito *chiusura della turbolenza* o *modellazione della turbolenza*. Inoltre la mediazione di Favre introduce anche il termine $\bar{\Omega}_k$ che rappresenta la velocità di formazione della specie k : la quantificazione di questo termine è trattata nel paragrafo successivo riguardante l'interazione cinetica-turbolenza, ed è solitamente chiamata *chiusura del termine sorgente chimico* e costituisce uno dei maggiori problemi nella simulazione numerica dei flussi reattivi. Ora si analizzano i modelli che è possibile utilizzare per chiudere le equazioni rispetto alle tre categorie di variabili aggiuntive incognite che richiedono chiusura.

1.6.1 Flussi turbolenti di specie ed entalpia

Solitamente un flusso può essere visto come direttamente proporzionale ad un gradiente. I flussi dovuti alla turbolenza di specie ed entalpia si possono quindi definire come:

$$\overline{\rho \underline{u}'' \omega_k''} = -\frac{\mu_t}{Sc_{t,k}} \nabla \tilde{\omega}_k \quad k = 1, \dots, N_C \quad (1.127)$$

$$\nabla \left(\overline{\rho \underline{u}'' \hat{H}_s''} \right) = -\frac{\mu_t}{\sigma_t} \nabla \hat{H}_s \quad (1.128)$$

dove μ_t è la viscosità dinamica turbolenta che sarà successivamente definita, $Sc_{t,k}$ è il numero di Schmidt turbolento per la specie k e σ_t è una costante assunta solitamente pari a 0.85 (Poinsot & Veynante, 2001). La validità di tale assunzione non è assoluta, ma legata al fatto che non ci siano flussi turbolenti caratterizzati da trasporto contro gradiente.

1.6.2 Sforzi Di Reynolds

Prima di valutare gli sforzi di Reynolds, si deve introdurre l'ipotesi di Boussinesq secondo la quale anche per i flussi turbolenti ci deve essere un legame con i gradienti che li provocano. Il flusso di quantità di moto turbolento, in analogia al trasporto molecolare della quantità di moto, può essere espresso in funzione del gradiente di velocità mediante l'introduzione della viscosità turbolenta μ_t . Gli sforzi di Reynolds hanno la stessa forma del tensore degli sforzi:

$$\overline{\rho \underline{u}'' \underline{u}''} = \overline{\rho \underline{u}'' \underline{u}''} = \mu_t \underline{\underline{\tau}} + \frac{2}{3} \overline{\rho} k \quad (1.129)$$

Dalla precedente si può ricavare anche l'espressione dell'energia cinetica turbolenta k :

$$k = \frac{1}{2} \underline{\underline{u_i'' u_i''}} \quad (1.130)$$

Grazie all'ipotesi di Boussinesq, il problema della chiusura delle equazioni è da porsi nella forma della stima della viscosità turbolenta. Questa proprietà può essere valutata in diversi modi: utilizzando equazioni algebriche (non richiedenti equazioni di bilancio aggiuntive), con chiusura ad una equazione e con chiusura a due equazioni.

L'approccio più semplice è quello sviluppato da Prandtl:

$$\mu_t = \overline{\rho} l_{mix}^2 \left| \underline{\underline{\tilde{S}}} \right| \quad (1.131)$$

dove l_{mix} è la lunghezza di miscelazione (una sorta di libero cammino medio) e $\underline{\underline{\tilde{S}}}$ è il tensore degli sforzi medio:

$$\tilde{S} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.132)$$

Si usano poi formule empiriche per valutare l_{mix} che sono fortemente dipendenti dalla geometria del flusso e non possono essere quindi generalizzate.

Tra i modelli a una equazione si deve citare quello di Prandtl-Kolmogorov che lega la viscosità turbolenta alla energia cinetica turbolenta:

$$\mu_t = \bar{\rho} C_\mu l_{mix} \sqrt{k} \quad (1.133)$$

dove C_μ è la costante del modello (pari a 0.09) e l_{mix} è una lunghezza caratteristica che dipende dalla geometria del flusso.

Gli approcci a due equazioni permettono di ottenere le stime migliori e tengono conto sia della energia cinetica turbolenta k che della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε . Nel modello $k - \varepsilon$, dovuto a Jones e Lauder, la viscosità turbolenta è ricavabile dalla seguente espressione:

$$\mu_t = \bar{\rho} C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (1.134)$$

Si usano poi due equazioni di trasporto delle quantità k ed ε . Il punto di partenza per ottenere una equazione di trasporto dell'energia cinetica è l'equazione di Navier-Stokes, mediata secondo Favre, opportunamente rimaneggiata:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}k) + \nabla(\bar{\rho}\tilde{u}k) = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \bar{\rho}\varepsilon \quad (1.135)$$

L'equazione per la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta è derivata empiricamente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}\varepsilon) + \nabla(\bar{\rho}\tilde{u}\varepsilon) = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{1\varepsilon} P_k - C_{2\varepsilon} \bar{\rho}\varepsilon) \quad (1.136)$$

In entrambe le equazioni, il termine P_k è il termine sorgente. Esso ha la seguente espressione:

$$P_k = \bar{\rho} \underline{u}'' \underline{u}'' \nabla \tilde{u} \quad (1.137)$$

Quando le costanti assumono i seguenti valori $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\varepsilon = 1.3$, $C_{1\varepsilon} = 1.44$ e $C_{2\varepsilon} = 1.92$, proposti da Lauder e Spalding, si parla di modello $k - \varepsilon$ standard. Esso si comporta bene in situazioni semplici, ma fornisce previsioni poco soddisfacenti in condizioni più complesse, come la presenza di componente tangenziale nei getti e effetti di galleggiamento. Molto spesso è lecito modificare i valori delle costanti per ottenere una più corretta aderenza alla

situazione reale. Ad esempio il valore della costante $C_{1\varepsilon}$ è portato spesso per fiamme a getto a 1.6 (Morse, 1977).

Dopo il modello $k - \varepsilon$ standard, molte modifiche sono state proposte per descrivere situazioni particolari di moto di fluido non descritte correttamente dal modello originario. Di seguito si esporranno brevemente i più importanti.

Il modello $k - \varepsilon$ standard *RNG* (*ReNormalization Group*) deriva dall'utilizzo di una teoria statistica. La differenza con il modello precedente è il valore delle costanti e la presenza di termini differenti nelle equazioni di trasporto di k ed ε . Nell'equazione della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, il termine aggiuntivo permette di migliorare l'accuratezza per fluidi con deformazioni rapide. L'effetto dello *swirl* sulla turbolenza è descritto e i numeri di Prandtl turbolenti sono stimati in modo analitico. È inoltre applicabile anche a flussi con bassi numeri di Reynolds.

Un altro modello che deriva dal $k - \varepsilon$ è il cosiddetto $k - \varepsilon$ *realizable* che utilizza una differente equazione per ε e una diversa formulazione per la viscosità turbolenta. Il termine *realizable* sta per indicare che il modello soddisfa appieno delle costanti matematiche sugli sforzi di Reynolds, cosa invece non fattibile con i modelli fin qui descritti. Tale modello risulta più adeguato per quelle situazioni in cui i getti hanno ricircolazioni, rotazioni o anche separazioni.

Il modello $k - \omega$ è costruito sul modello originariamente sviluppato da Wilcox che contiene modifiche per la descrizione di situazioni con bassi numeri di Reynolds e fluido comprimibile. Con la grandezza ω si intende la velocità di dissipazione dell'energia turbolenta specifica. Il modello descrive agevolmente getti di vario tipo, da piano a radiale. Possiede una variante che viene chiamata $k - \omega$ *SST* (*Shear-Stress Transport*) che contiene delle modifiche atte a migliorare le predizioni vicino alle pareti e a migliorare la definizione di viscosità turbolenta rispetto al gradiente di velocità turbolento.

Tra i modelli di turbolenza che realizzano una chiusura al secondo ordine, senza necessità di chiamare in causa la approssimazione di Boussinesq, vi è il modello *RSM* (*Reynolds Stress Model*). Se nel flusso le forze di volume hanno grande importanza e se il campo di moto è complesso, l'ipotesi di Boussinesq non permette un'accurata valutazione degli sforzi di Reynolds, anche se k viene stimata con la massima accuratezza possibile. Dietro questo modello vi è l'idea di risolvere delle equazioni di trasporto dedicate a ciascuna singola componente del tensore degli sforzi. L'equazione fondamentale in coordinate cartesiane è:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho}u_i''u_j'') + \frac{\partial}{\partial x_k}(\bar{\rho}u_k''u_i''u_j'') = P_{ij} + D_{ij} - E_{ij} + \Pi_{ij} + \Omega_{ij} \quad (1.138)$$

Da essa discendono sei equazioni a derivate parziali, una per il trasporto di ogni componente indipendente del tensore (ricordando la sua simmetria). Questo modello permette di descrivere due fenomeni fisici riguardanti l'energia cinetica turbolenta che non sono ancora stati trattati con i modelli fin qui descritti: la correlazione pressione/*strain* e la rotazione, rispettivamente

contenute nei termini Π_{ij} e Ω_{ij} . Al contrario, la produzione P_{ij} , la diffusione D_{ij} e la dissipazione E_{ij} sono presenti nell'energia cinetica turbolenta. I termini Π_{ij} , P_{ij} e D_{ij} sono da modellare, mentre gli altri non lo richiedono. Questo modello permette di descrivere rapidi cambiamenti nello *strain rate*, *swirl* e rotazione e contiene una maggior rigidità intrinseca. I modelli di chiusura per i termini che lo richiedono, possono attualmente influenzare la bontà dei risultati. Il carattere principale di questo modello è la sua validità generale senza necessità di aggiustamenti di costanti da farsi caso per caso.

1.7 Interazione cinetica - turbolenza

La maggior parte delle applicazioni industriali è basata sull'utilizzo di flussi reattivi in condizioni turbolente, pertanto una loro comprensione e riproduzione tramite modelli numerici è uno dei più importanti settori della disciplina di ingegneria delle reazioni chimiche. Come è emerso nella sezione precedente, per molteplici ragioni che non vengono ripetute per linearità del discorso, allo stato attuale è del tutto impensabile affrontare il problema nel flusso turbolento reattivo secondo un approccio di simulazione numerica diretta. Pertanto un approccio *RANS* è preferibile, ma in questo è richiesta la chiusura del termine reattivo nelle equazioni di trasporto di uno scalare mediato secondo Reynolds. Il termine sorgente reattivo, essendo legato alla formulazione della costante cinetica secondo Arrhenius, possiede una non linearità intrinseca che pregiudica una semplice soluzione del problema. Approcci semplificati devono descrivere correttamente l'interazione cinetica-turbolenza. Negli ultimi cinquant'anni si sono susseguiti differenti teorie più o meno in grado di descrivere l'effetto della turbolenza sulla cinetica e la relazione opposta. Le condizioni asintotiche del problema, ovvero quando le reazioni chimiche sono molto veloci se comparate con i tempi caratteristici della turbolenza e quando le reazioni sono molto più lente rispetto alla miscelazione turbolenta, hanno avuto risposta con formulazioni di alcuni importanti modelli. Tuttavia, nelle casistiche intermedie in cui i tempi associati ai processi chimici e ai fenomeni di dissipazione turbolenta sono dello stesso ordine di grandezza, le interazioni tra i due aspetti si fanno più intense e modelli esaustivi, con bassa richiesta di risorse computazionali, non sono ancora stati proposti.

Nei paragrafi successivi si procederà, molto brevemente, ad una analisi delle principali caratteristiche dei più importanti modelli di interazione cinetica-turbolenza. Nella combustione turbolenta uno dei più complessi problemi è rappresentato dalla descrizione nel modo più accurato possibile dell'interazione cinetica-turbolenza. Le reazioni chimiche che avvengono in un sistema dove si realizza la combustione coprono un insieme di scale temporali molto diverse tra loro, fino a quelle della miscelazione molecolare. Le espressioni cinetiche sono caratterizzate dal possedere una dipendenza fortemente non lineare specialmente nella temperatura. Quando

viene utilizzato un approccio *RANS*, l'accoppiamento tra cinetica e turbolenza può essere descritto mediante molti modelli. Essi sono suddivisibili nelle due classi seguenti:

- Reaction Rates Approach RRA;
- Primitive Variables Approach PVA.

Nella prima si devono modellare solo i termini sorgente delle equazioni di trasporto e si deve risolvere una equazione di trasporto per tutte le specie. Modelli come *Eddy Dissipation*, *Eddy Dissipation-Finite Rate* e *Eddy Dissipation Concept* appartengono a questo gruppo. Nel secondo gruppo si risolvono le equazioni di trasporto solo per un numero ristretto di variabili fondamentali che permettono di descrivere univocamente i campi di concentrazione e di temperatura. A questo gruppo appartengono modelli come *Steady Laminar Flamelet Model* e *Unsteady Laminar Flamelet Model*.

1.7.1 L'interazione Cinetica - Turbolenza

L'equazione di trasporto per la singola specie mediata secondo Reynolds contiene un termine sorgente che può essere scritto come:

$$\bar{\dot{\Omega}}_k = PM_k \sum_{j=1}^{N_R} (v_{k,j}^r - v_{k,j}^f) \bar{r}_j = PM_k \sum_{j=1}^{N_R} (v_{k,j}^r - v_{k,j}^f) \left[k_j^f \prod_{k=1}^{N_C} (C_k)^{v_{k,j}^f} - k_j^r \prod_{k=1}^{N_C} (C_k)^{v_{k,j}^r} \right] \quad (1.139)$$

dove PM_k è il peso molecolare della specie k - esima, \bar{r} è la velocità di reazione netta valutata in condizioni medie (velocità di reazione diretta meno velocità di reazione inversa per una generica reazione reversibile) e $v_{k,j}$ è il coefficiente stechiometrico e allo stesso tempo ordine di reazione per la specie k nella reazione j - esima (con apice si indica la reazione diretta o quella inversa). La non linearità è insita nella dipendenza dalle concentrazioni, ma soprattutto nella temperatura.

La turbolenza, come è stata descritta nel paragrafo precedente, è responsabile di fluttuazioni intorno ad un valore medio temporale: valutare il termine sorgente chimico ai valori di concentrazione e temperatura medi significa trascurare completamente gli effetti della turbolenza e commettere un grande errore. La natura esponenziale della legge di Arrhenius, attraverso la quale sono espresse le costanti cinetiche delle reazioni, rende particolarmente delicata la chiusura del termine reattivo anche in situazioni isoterme, ma comunque il vero problema è relativo alla combustione in condizioni turbolente.

Una reazione chimica è un processo attraverso il quale vi è la trasformazione di specie chimiche ed essa, come altri fenomeni, possiede un tempo caratteristico; tale entità è fondamentale per poter valutare l'effetto della turbolenza sulla velocità di formazione di ogni specie chimica. I tempi della chimica possono essere definiti in modo rigoroso come gli autovalori della matrice

Jacobiana delle velocità di formazione (Fox, 2003). In condizione isoterme il generico elemento di tale matrice è:

$$J_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial C_j} \quad \text{con } i, j = 1, \dots, N_c \quad (1.140)$$

dove R_i è la velocità di formazione molecolare della specie i – *esima* e C_j è la concentrazione della specie j – *esima*. Pertanto ogni elemento di tale matrice va a dipendere dalla concentrazione e dai parametri cinetici e quindi anche gli autovalori dipendono dalle concentrazioni. Per una matrice $N_c \times N_c$ gli autovalori sono μ_i e si possono definire i tempi caratteristici della chimica come:

$$\tau_{c,j} = \frac{1}{|\text{Re}(\mu_j)|} \quad (1.141)$$

con j indice riferito alla j – *esima* specie chimica del sistema. Siccome l’autovalore dipende dalla composizione locale istante per istante, allora anche il tempo chimico ha la stessa dipendenza. Il tempo chimico può assumere valori elevati se l’autovalore ha valore piccolo, vale a dire chimica lenta (*slow chemistry*), oppure può assumere valori molto bassi, se l’autovalore è grande, vale a dire chimica veloce (*fast chemistry*).

In processi di combustione, i tempi caratteristici della chimica possono tranquillamente variare da valori molto bassi (10^{-9} s) a valori elevati (10^2 s), coprendo quindi più di dieci ordini di grandezza. Tale scala di tempi è da confrontarsi con quella della turbolenza: essa copre un intervallo che va dal valore del tempo caratteristico associato ai vortici di Kolmogorov fino al tempo di residenza associato alla macroscale, passando attraverso diverse condizioni di micro-miscelazione turbolenta differenti. La scala della turbolenza quindi copre un intervallo da 10^2 s a 10^{-7} s come indicato in Figura 1.6.

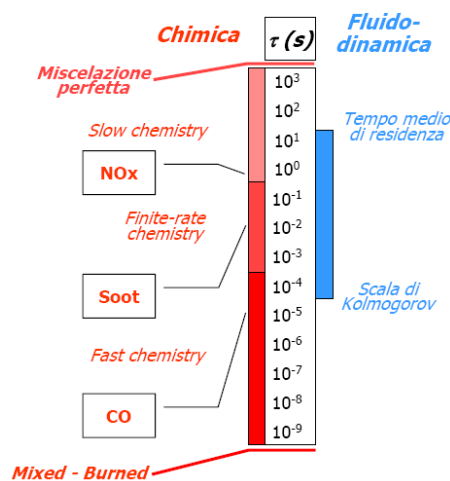


Figura 1.6: Scale dei tempi della chimica e della fluidodinamica a confronto

Dati questi intervalli di variabilità della scala dei tempi chimici e turbolenti, si possono individuare tre regimi differenti:

- chimica veloce (*fast chemistry*), quando il tempo chimico è minore del tempo caratteristico dei vortici di Kolmogorov;
- chimica lenta (*slow chemistry*), quando il tempo chimico è maggiore del tempo di miscelazione τ_{mix} ;
- *finite rate chemistry* tra i due comportamenti precedenti.

Solitamente è possibile discriminare tra le due situazioni differenti di chimica veloce e lenta, basandosi sul rapporto tra il tempo di micro-miscelazione e il tempo chimico della specie j –esima. Tale rapporto è definito come il numero adimensionale di Damköhler della specie j –esima:

$$Da_j = \frac{\tau_{mix}}{\tau_{c,j}} \quad (1.142)$$

Un modello di interazione cinetica-turbolenza, nella valutazione del termine sorgente chimico, deve necessariamente tenere in considerazione il rapporto tra i tempi della turbolenza e della chimica, quindi il numero di Damköhler.

1.7.2 Modello Eddy Dissipation (ED)

Ponendosi in una situazione in cui le reazioni chimiche sono veloci rispetto al fenomeno di miscelazione dovuto alla turbolenza, è lecito e possibile utilizzare un approccio basato sulle idee suggerite da Spalding (1971). Il concetto principale, che sta alla base di questo modello, è il fatto che la chimica non possiede un ruolo diretto, ma, al contrario, è la turbolenza che controlla la velocità di reazione. Dal punto di vista pratico si riscontra che una buona parte dei combustibili è caratterizzata da alta velocità di combustione e quindi la velocità globale di reazione è governata dalla miscelazione turbolenta. Nelle fiamme non premiscelate, combustibile e ossidante bruciano velocemente solo nelle zone dove la turbolenza, tramite la miscelazione indotta, ha reso possibile il loro contatto. Ovviamente una situazione di questo tipo è sicuramente limitata dalla miscelazione e quindi è lecito ignorare le velocità cinetiche: questo è il nucleo del concetto chiamato *Eddy Break Up (EBU)*.

Si può ora illustrare, dal punto di vista pratico, cosa comportano i concetti fin qui introdotti. Si immagini la reazione generica di combustione:



la velocità di reazione turbolenta risulta essere data da:

$$\bar{\dot{\Omega}}_P = C_{EBU} \frac{\bar{\rho}}{\tau_{mix}} \sqrt{\omega_p''^2} \quad (1.144)$$

dove con C_{EBU} si indica la costante di *Eddy Break Up*, $\bar{\rho}$ è la densità media, τ_{mix} è il tempo di miscelazione valutabile come rapporto tra energia cinetica turbolenta k e velocità di dissipazione della energia cinetica turbolenta ε e $\tilde{\omega}_p''^2$ è la varianza della frazione massiva del prodotto.

Esiste poi una variante di questo modello, dovuta a Magnussen e Hjertager (1976), dove la varianza della frazione massiva del prodotto è sostituita dalla concentrazione media. La velocità di reazione media è presa come il valore minimo tra le seguenti tre velocità:

$$\bar{\dot{\Omega}}_F = A\bar{\rho} \frac{1}{\tau_{mix}} \min\left(\tilde{\omega}_F, \frac{\tilde{\omega}_O}{s}, B \frac{\tilde{\omega}_P}{1+s}\right) = A\bar{\rho} \frac{\varepsilon}{\kappa} \min\left(\tilde{\omega}_F, \frac{\tilde{\omega}_O}{s}, B \frac{\tilde{\omega}_P}{1+s}\right) \quad (1.145)$$

dove A e B sono costanti del modello. Il significato principale della espressione precedente è che la velocità di reazione è limitata dalla specie presente in quantità medie minori. Tale modello perciò risulta troppo semplice per descrivere bene gli andamenti di temperatura e composizione nelle fiamme diffusive, ma può essere utile come soluzione di primo tentativo per successive applicazioni di modelli di combustione più complessi. Tra i limiti intrinseci alla formulazione del modello vi è sicuramente il fatto di non poter estenderne l'applicazione a reazioni multiple, risultando quindi inadeguato a trattare schemi cinetici dettagliati.

1.7.3 Modello Eddy Dissipation-Finite Rate (ED-FR)

Il modello *Eddy Dissipation-Finite Rate* è basato sull'ipotesi che la velocità controllante il processo sia la minore tra la velocità di reazione secondo Arrhenius r_A e tra la velocità di miscelazione turbolenta (legata alla velocità di reazione dell'ossidante r_O , del combustibile r_F e alla velocità di propagazione della fiamma r_F). La velocità è valutata quindi come la minore tra le precedenti:

$$\dot{\Omega} = \min(\dot{\Omega}_A, \dot{\Omega}_O, \dot{\Omega}_F, \dot{\Omega}_S) \quad (1.146)$$

Secondo la relazione del precedente modello *Eddy Dissipation*, dovunque ci sia turbolenza, ovvero dove il rapporto energia cinetica turbolenta k su velocità di dissipazione delle stessa ε risulta positivo, per iniziare la combustione, non vi è necessità di avere una fonte per ignire. Questo è accettabile nei sistemi con fiamme non premiscelate, mentre nelle fiamme premiscelate il combustibile e l'ossidante iniziano a bruciare non appena entrati nel dominio computazionale, sicuramente in zone dove non è prevista la presenza di fiamma (ad esempio a monte dello stabilizzatore di fiamma). Ecco chiarito il motivo dell'esistenza di un modello di interazione cinetica-turbolenza come *Eddy Dissipation-Finite Rate* che, calcolando sia la velocità secondo

Arrhenius che la velocità dovuta alla turbolenza e scegliendo il minimo tra questi due valori, evita di avere situazioni anomale nelle simulazioni. Si deve sottolineare l'importanza della velocità di Arrhenius in questa formulazione, in quanto essa regola la formazione della fiamma: a monte di uno stabilizzatore di fiamma essa è lo *step* limitante poi, una volta che la fiamma è ignita, è più veloce e il sistema è controllato dalla miscelazione.

In certe condizioni questo approccio può condurre a significative deviazioni; in particolare si rivela poco adatto ad essere impiegato con schemi cinetici assai complessi, in quanto mostra gli stessi limiti del modello *Eddy Dissipation* precedentemente descritto.

1.7.4 Modello Eddy Dissipation Concept (EDC)

Una derivazione del modello *Eddy Dissipation*, dovuta a Magnussen, è chiamata modello *Eddy Dissipation Concept (EDC)* ed è un tentativo di incorporare la chimica *finite rate* nelle fiamme turbolente (Magnussen, 1981), (Magnussen, 1989). Tale metodo è basato su una descrizione molto accurata dei vortici turbolenti e della loro dissipazione. In un sistema completamente turbolento, la combustione avviene dove si ha miscelazione su scala molecolare, ovvero in zone chiamate *fine structures*. Tutte le reazioni che coinvolgono le specie della fase gas hanno luogo in questa zona reattiva rappresentante la più piccola scala dei fenomeni turbolenti dove tutta l'energia turbolenta è dissipata in calore. Come conseguenza tutte le reazioni nel fluido circostante sono da considerarsi come inibite, venendo a mancare in pratica il contatto a livello molecolare tra i reagenti. Questa assunzione è una grande semplificazione, ma la sua validità è stata provata in molte applicazioni pratiche.

Le *fine structures* sono trattate come se fossero dei reattori perfettamente miscelati aventi un tempo di residenza pari a τ^* e dove la frazione massiva della specie k –esima è ω_k^* .

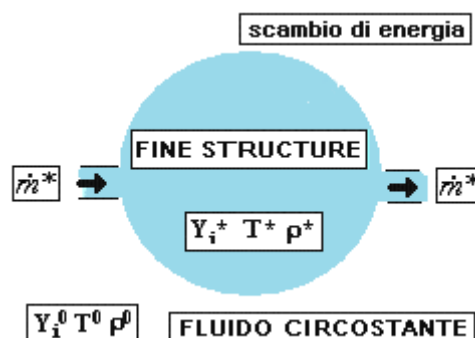


Figura 1.7: Schema di una *fine structure region*

Definendo con γ_λ la frazione volumetrica o massiva della *fine structure*, essa sarà una funzione delle proprietà turbolente. All'interno della *fine structure* le reazioni avvengono secondo schemi

cinetici anche dettagliati per un tempo pari al tempo di residenza τ^* e su un volume effettivo pari a V^* :

$$\tau^* = 0.41 \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.147)$$

$$\gamma_\lambda = 2.13 \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.148)$$

$$V^* = \gamma_\lambda V \quad (1.149)$$

dove ν è la viscosità laminare cinematica.

Considerando lo scambio massivo esistente tra le *fine structures* e le zone circostanti, la velocità di trasferimento netta massiva della specie k – *esima* tra le *fine structures* e il fluido circostante può essere espressa come:

$$\bar{\dot{Q}}_k = \frac{\rho \gamma_\lambda^2}{\tau^* (1 - \gamma_\lambda^3)} (\tilde{\omega}_k^* - \tilde{\omega}_k^0) \quad (1.150)$$

dove ρ è la densità e ω_k^0 è la frazione massiva della specie k associata alla corrente entrante nel dominio di volume V . Tra i principali aspetti vi è quello secondo il quale tutte le reazioni chimiche il cui tempo caratteristico per la specie limitante è maggiore del tempo di residenza nella *fine structure* τ^* vengono sostanzialmente estinte.

Solo una parte delle *fine structures* può reagire ed è quella che è riscaldata sufficientemente. Solitamente si usa un fattore correttivo χ per indicare tale frazione e tenere quindi conto degli effetti della chimica *finite rate* quando l'assunzione della chimica veloce è utilizzata. Trattando la *fine structure* reattiva come un reattore miscelato messo in qualche modo in condizione di scambiare massa ed energia con il fluido circostante, ogni meccanismo cinetico può essere utilizzato con il modello *EDC*. La velocità di reazione per ogni singola specie è valutata a partire da bilanci entalpici e massivi per la zona reattiva modellabile come un reattore. Il trasporto massivo e le reazioni chimiche possono essere descritte dalle seguenti equazioni algebriche per la conservazione dell'entalpia totale e delle specie:

$$\bar{\dot{Q}}_k = \frac{\rho^*}{\tau^* (1 - \gamma_\lambda^3)} (\tilde{\omega}_k^* - \tilde{\omega}_k^0) \quad (1.151)$$

$$\dot{Q}^* = \frac{\rho^*}{\tau^* (1 - \gamma_\lambda^3)} \sum_{k=1}^{N_c} (\tilde{\omega}_k^* \hat{H}_k - \tilde{\omega}_k^0 \hat{H}_k^0) \quad (1.152)$$

dove \dot{Q}^* è la potenza netta per unità di volume che è trasferita tra le *fine structures* e il fluido circostante mediante meccanismi differenti quali l'irraggiamento. In funzione delle quantità note $\tilde{\omega}_k^0$ e \hat{H}_k^0 è possibile calcolare le frazioni massive $\tilde{\omega}_k^*$ e le entalpie \hat{H}_k^* nella *fine structure*. La

velocità media di reazione di tutte le specie può essere ricavata equivalentemente utilizzando sia l'espressione precedente della velocità di trasporto massivo, sia la velocità di reazione nelle *fine structures*.

Il modello *EDC* può permettere l'implementazione di meccanismi cinetici dettagliati nei flussi reattivi in condizioni turbolente e può essere utilizzata quando l'assunzione di chimica veloce non può essere fatta in alcun modo. Tuttavia una prima problematica è rappresentata dal fatto che i meccanismi cinetici dettagliati hanno delle caratteristiche intrinseche che rendono la loro integrazione numerica un problema *stiff* e quindi impegnativo sul piano delle risorse computazionali. Fintantoché le velocità delle reazioni chimiche nelle *fine structures* sono funzione della temperatura e delle frazioni massive, deve essere risolto un sistema accoppiato di equazioni algebriche.

1.7.5 Modello *flamelets* laminari stazionarie

Prima di introdurre il vero e proprio modello delle *Laminar Flamelets* è necessario introdurre la quantità chiamata *mixture fraction* che è una delle variabili più importanti nella descrizione della combustione non premiscelata. La composizione locale, in un sistema con due alimentazioni e stessa diffusività per tutte le specie, viene trasformata nella variabile *mixture fraction* attraverso l'utilizzo delle frazioni massive riferite agli elementi. La frazione massiva elementare Z_i per l'elemento i –esimo è:

$$Z_i = \sum_{k=1}^{N_C} \mu_{ik} \omega_k \quad \text{per } i = 1, \dots, N_E \quad (1.153)$$

dove μ_{ik} è il rapporto della massa dell'elemento i nella specie k , N_C è il numero totale di specie e N_E è il numero totale di elementi presenti nel sistema. In una reazione chimica le frazioni massive non sono conservate a causa della produzione e del consumo, mentre le frazioni massive degli elementi lo sono perché esse sono suscettibili al cambiamento solo ad opera della miscelazione. La conservazione dell'elemento viene scritta come:

$$\sum_{k=1}^{N_C} \mu_{ik} \dot{\Omega}_k = 0 \quad \text{per } i = 1, \dots, N_E \quad (1.154)$$

Moltiplicando l'equazione di conservazione della specie per μ_{ik} e sommando su tutte le specie, assumendo uguali diffusività Γ per ogni specie, si ottiene la seguente:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Z_k) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i Z_k) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \Gamma \frac{\partial Z_k}{\partial x_i} \right) \quad (1.155)$$

Ora si consideri un problema costituito da due differenti correnti di fluido, una di ossidante e l'altra di combustibile. Per questa situazione si può normalizzare la frazione massiva degli

elementi, in modo tale che tutti gli scalari trasportati siano legati linearmente con la medesima condizione al contorno. Questa variabile viene chiamata *mixture fraction* e viene definita come:

$$Z = \frac{Z_k - Z_{k,O}}{Z_{k,F} - Z_{k,O}} \quad (1.156)$$

dove con il pedice F si indica la corrente di combustibile e con il pedice O la corrente di ossidante. Si può dimostrare che, se si scrive l'equazione di conservazione della *mixture fraction*, essa ha la stessa formula di quella scritta per la frazione massiva elementare. Quindi la *mixture fraction* è uno scalare, la cui equazione di conservazione è controllata dai termini di convezione e diffusione, ma senza un termine sorgente:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Z) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i Z) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \Gamma \frac{\partial Z}{\partial x_i} \right) \quad (1.157)$$

L'equazione di trasporto per la media secondo Favre della *mixture fraction* è:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{Z}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Z}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_i} \right) \quad (1.158)$$

Quando si utilizzano metodi del tipo *presumed PDF*¹ si utilizza anche una equazione di trasporto per la varianza della *mixture fraction* che è la variabile necessaria per stimare gli effetti delle fluttuazioni turbolente sulla velocità di formazione:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{Z}^2) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{Z}^2) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \tilde{Z}^2}{\partial x_i} \right) + C_G \frac{\mu_t}{Sc_t} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_i} \right)^2 - C_D \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}}{k} \tilde{Z}^2 \quad (1.159)$$

dove \tilde{Z}^2 è la varianza della *mixture fraction*, Sc_t è il numero adimensionale di Schmidt turbolento, σ_t , C_G e C_D sono delle costanti il cui valore è rispettivamente 0.85, 2.86 e 2. Nelle due precedenti equazioni le diffusività inserite sono quelle turbolente, perché esse sono notevolmente superiori a quelle molecolari, quindi si rispetta l'ipotesi di uguaglianza delle diffusività. Se il sistema è non adiabatico, l'equazione di bilancio energetico, nella forma di bilancio entalpico, è:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \hat{C}_p \hat{H}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\bar{\rho} \hat{C}_p \tilde{u}_i \hat{H}) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_t} \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} \right) + \bar{Q}_h \quad (1.160)$$

dove \hat{C}_p è il calore specifico di miscela e \bar{Q}_h è il termine sorgente che tiene conto dell'eventuale comportamento non adiabatico del sistema.

¹ I modelli *presumed PDF* ipotizzano una forma della funzione di densità di probabilità sulla base delle informazioni disponibili come le frazioni massive medie e la loro varianza. Problemi si presentano nel momento in cui la *PDF* dipende da più di due variabili. In caso contrario si usano funzioni β -*PDF* o log-normali.

Nell'approccio *presumed PDF* si valutano i campi di temperatura e composizione a partire dalla temperatura e dalla composizione corrispondenti al valore di *mixture fraction* \tilde{Z} , varianza della *mixture fraction* \tilde{Z}''^2 e entalpia \tilde{H} . Trascurando rilasci di entalpia si può stimare il valore medio dello scalare ϕ integrando:

$$\tilde{\phi} = \int_0^1 P(Z) \cdot \phi(Z) \cdot dZ \quad (1.161)$$

dove $P(Z)$ è la *PDF* della *mixture fraction* e $\phi(Z)$ è la relazione che lega lo scalare alla *mixture fraction*.

Se il sistema non è adiabatico, allora si deve utilizzare una *PDF* che dipende sia dalla composizione che dalla entalpia. Tuttavia, semplificando, si assume che le fluttuazioni di entalpia non dipendono dal valore dell'entalpia, cioè le perdite di entalpia non influenzano le fluttuazioni della stessa. Quindi vale semplicemente:

$$\tilde{\phi} = \int_0^1 P(Z) \cdot \phi(Z, \hat{H}) \cdot dZ \quad (1.162)$$

Si utilizzano tipicamente varie forme di *PDF* tra cui *double-delta PDF*, *clipped Gaussian PDF* e β -*PDF*. Siccome in molte situazioni sperimentali di miscelazione turbolenta la *PDF* della *mixture fraction* è ben approssimata dalla β -*PDF*, solitamente essa è la più utilizzata. La sua espressione è:

$$p_Z(Z) = \frac{Z^{a-1} (1-Z)^{b-1}}{\int_0^1 Z^{a-1} (1-Z)^{b-1} dZ} \quad (1.163)$$

con a e b parametri funzione del valore medio e della varianza della *mixture fraction*:

$$a = \tilde{Z} \left[\frac{\tilde{Z}(1-\tilde{Z})}{\tilde{Z}''^2} - 1 \right] \quad (1.164)$$

$$b = (1-\tilde{Z}) \left[\frac{\tilde{Z}(1-\tilde{Z})}{\tilde{Z}''^2} - 1 \right] \quad (1.165)$$

Una volta risolte le equazioni di trasporto della varianza e del valore medio della *mixture fraction*, la *PDF* sarà nota in ogni punto del dominio di calcolo. Il vantaggio di questo metodo deriva dall'assunzione che lo stato termochimico del fluido è univocamente determinato dal trasporto degli scalari *mixture fraction* media e sua varianza, cioè bastano due sole equazioni e una aggiuntiva per l'entalpia se il sistema è non adiabatico. Le variabili sono recuperabili da una libreria di *Flamelets*, dove sono disponibili la temperatura e la composizione corrispondente ad ogni valore di *mixture fraction* media, della sua varianza e della entalpia media. I valori medi degli scalari in una cella sono interpolati da quelli circostanti. Le interazioni cinetica-turbolenza sono già processate e i calcoli non sono da effettuarsi ad ogni iterazione. Si possono anche

trattare degli schemi cinetici dettagliati con questo approccio nei modi che sono esposti qui di seguito.

1.7.5.1 Approccio miscelato-bruciato (Mixed-burned)

È l'approssimazione più semplice, perché considera le reazioni come infinitamente veloci e anche irreversibili. Pertanto non serve nessuna informazione circa la cinetica delle reazioni chimiche: la composizione si ricava dalla stechiometria della reazione di combustione, in base al fatto che reagenti e prodotti non possono coesistere. Ovviamente lo svantaggio è non poter utilizzare degli schemi cinetici dettagliati.

1.7.5.2 Approccio di equilibrio

Questa assunzione è più accurata della precedente: per ogni valore della *mixture fraction* media, della sua varianza e della entalpia, si minimizza l'energia libera di Gibbs della miscela di gas, in modo da valutare la composizione e la temperatura alle condizioni di equilibrio termodinamico. Non sono necessari dati cinetici, ma solo le specie presenti nel sistema. Siccome questo approccio è ancora basato sull'idea di chimica veloce, non è assolutamente in grado di descrivere la formazione di quelle specie che hanno una chimica molto lenta rispetto ai tempi caratteristici della turbolenza (*soot* e ossidi di azoto).

1.7.5.3 Approccio Flamelets Laminari

Nella descrizione di una fiamma non premiscelata è necessario a volte descrivere anche gli effetti di non equilibrio. È un approccio che considera la *finite rate chemistry* e modella la fiamma turbolenta come un insieme di *Laminar Flamelets*. In questo modo è possibile tenere conto anche dei fenomeni di allontanamento dall'equilibrio o addirittura estinzione ad opera dello *strain* dovuto alla turbolenza. Nelle zone vicino alle condizioni stechiometriche di fiamma, individuate da un valore di *mixture fraction* Z_{st} , la velocità di reazione è importante, mentre, allontanandosi da queste zone, essa assume valori molto bassi. La zona reattiva viene considerata come un piccolo strato di gas con spessore al di sotto della scala di Kolmogorov.

Il modello che deve essere ora scritto per descrivere un fiamma laminare diffusiva in una dimensione consta di equazioni per la specie e la temperatura, scritte però in funzione della *mixture fraction* (Pitsch & Peters, 1998):

$$\frac{1}{2}\rho\chi\frac{1}{Le_i}\frac{\partial^2\omega_i}{\partial Z^2} + \dot{\Omega}_i - \frac{1}{2}\frac{\partial\omega_i}{\partial Z}\left[\rho\chi\frac{1}{Le_i^2}\frac{\partial Le_i}{\partial Z} - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{Le_i}\right)\left(\frac{\partial\rho\chi}{\partial Z} + \rho\chi\frac{\hat{C}_p}{\lambda}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{\lambda}{\hat{C}_p}\right)\right)\right] = 0 \quad (1.166)$$

$$\frac{1}{2} \rho \hat{C}_p \chi \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \sum_{i=1}^{N_s} \hat{H}_i \dot{\Omega}_i + \frac{\rho \chi}{2} \frac{\partial T}{\partial Z} \left[\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial Z} + \sum_{i=1}^{N_s} \frac{1}{Le_i} \hat{C}_{p,i} \frac{\partial \omega_i}{\partial Z} \right] + \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (1.167)$$

dove \dot{Q}_{rad} è la quantità rappresentante il calore emesso per irraggiamento, da calcolarsi scegliendo un appropriato modello di irraggiamento (solitamente si usa il modello *optically-thin*). Il numero di Lewis è il rapporto tra la diffusività termica e materiale per ciascuna specie:

$$Le_i = \frac{\lambda}{\rho \hat{C}_p \Gamma_i} \quad (1.168)$$

La *scalar dissipation rate* è indicata con il simbolo χ ed è definita come:

$$\chi = \chi_{st} \cdot f(Z) \quad (1.169)$$

dove il pedice *st* indica la quantità in zona stechiometrica e invece la funzione della *mixture fraction* è derivata dal modello monodimensionale di una fiamma a controdiffusione (Poinsot & Veynante, 2001):

$$f(Z) = \exp\left(-2 \left[\text{erf}^{-1}(2Z-1) \right]^2\right) \quad (1.170)$$

La *scalar dissipation rate* media in condizioni stechiometriche si ricava da:

$$\tilde{\chi}_{st} = C_\phi \frac{\varepsilon}{\kappa} Z^{''2} \quad (1.171)$$

La *mixture fraction* e la sua varianza sono ottenute dalle rispettive equazioni di trasporto. Invece la varianza della *scalar dissipation* per semplicità è posta uguale a zero. In pratica il sistema ha questo comportamento: quando $\tilde{\chi}_{st}$ decresce, è possibile il raggiungimento delle condizioni di equilibrio, mentre quando $\tilde{\chi}_{st}$ aumenta sopra un certo valore, la *flamelet* si estingue.

A completamento del metodo delle *Laminar Flamelets* stazionarie si deve chiarire qual è la procedura per valutare il valore medio di uno scalare. Anche qui si deve integrare una opportuna *PDF* dipendente oltre che dalla *mixture fraction* e dall'entalpia media, anche dalla *scalar dissipation rate* in condizioni stechiometriche:

$$\tilde{\phi} = \int_0^1 \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty P(Z, \chi_{st}, \hat{H}) \cdot \phi(Z, \chi_{st}, \hat{H}) \cdot dZ \cdot d\chi_{st} \cdot d\hat{H} \quad (1.172)$$

semplificata considerando la indipendenza statistica:

$$\tilde{\phi} = \int_0^1 \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty P(Z) P(\chi_{st}) P(\hat{H}) \cdot \phi(Z, \chi_{st}, \hat{H}) \cdot dZ \cdot d\chi_{st} \cdot d\hat{H} \quad (1.173)$$

Solitamente la scelta delle *PDF* è la seguente: β -*PDF* per la *mixture fraction*, log-normale per la *scalar dissipation rate* e funzione delta di *Dirac* per l'entalpia.

All'interno di un codice di calcolo è poi conveniente disporre in modo ordinato e facilmente accessibile i risultati riguardanti le *Flamelets*, in cosiddette *look-up tables*. Temperatura e

composizione del sistema si ricavano entrando con valori di *scalar dissipation rate*, *mixture fraction* (valor medio e varianza) e entalpia. In questo modo si è di fronte ad un disaccoppiamento del calcolo della chimica, i cui risultati sono nella *look-up table*, da quello della miscelazione turbolenta, visto che il valor medio della *mixture fraction*, dello *scalar dissipation rate* e dell'entalpia sono resi disponibili dai calcoli eseguiti dal codice *CFD*. Il punto debole di questo modello è invece quello di non poter descrivere situazioni caratterizzate da forte *strain* aerodinamico, ovvero situazioni di non equilibrio.

1.7.6 Modello flamelets laminari non stazionarie

Nelle simulazioni in cui lo *strain* turbolento è molto basso, il modello delle *Laminar Flamelets* stazionarie tende a dare previsioni per le specie vicine alle condizioni di equilibrio. Questo fatto porta a commettere stime sbagliate per tutte quelle specie che hanno un'evoluzione lenta come gli ossidi di azoto, ovvero la scala temporale del fenomeno chimico è molto più grande dell'inverso della *scalar dissipation rate*. Il modello delle *Laminar Flamelets* non stazionarie può descrivere correttamente anche situazioni che comprendono la formazione di specie lente nel sistema, con un tempo caratteristico dell'ordine del tempo di residenza nell'apparecchiatura. Le equazioni delle *Laminar Flamelets* stazionarie vengono trasformate in quelle non stazionarie, introducendo un termine di dipendenza dal tempo sia per la composizione che per la temperatura. La dipendenza dal tempo riesce a descrivere fenomeni che avvengono su una scala temporale differente da quella della diffusione. Il vantaggio derivante dall'utilizzo di questo modello è di poter simulare geometrie complesse anche con schemi cinetici dettagliati, avendo un vantaggio dal punto di vista del tempo di calcolo.

1.7.7 PDF trasportate

I metodi fin qui visti rispondono all'esigenza di realizzare una chiusura riguardante il termine di velocità di reazione media introdotto nelle equazioni di trasporto della specie dopo aver applicato la mediazione secondo Favre. I modelli fin qui visti possono fallire nella predizione del comportamento di alcune fiamme turbolente. L'alternativa è sostituire la mediazione secondo Favre delle equazioni dell'energia e delle specie con una equazione di trasporto della funzione densità di probabilità. Il tentativo è quello di calcolare, mediante un'equazione di trasporto, la forma della *PDF*. Il principale vantaggio è legato al fatto che questo modello si configura come una generale descrizione statistica del comportamento del sistema che permette quindi applicazioni sia ai casi non premiscelati che premiscelati. La *PDF* del sistema reattivo si

definisce come la probabilità per lo scalare ϕ_i di assumere valore all'interno dell'intervallo ψ_i e $\psi_i + d\psi_i$:

$$f_\phi(\underline{\Psi}; x, t) = P[\psi_i < \phi_i(x, t) < \psi_i + d\psi_i] \quad (1.174)$$

Il termine sorgente viene direttamente valutato come se fosse il valor medio di uno scalare:

$$\tilde{Q}_i = \int_0^{+\infty} \tilde{\Omega}_i \cdot f_\phi(\underline{\Psi}; x, t) \cdot d\underline{\Psi} \quad (1.175)$$

L'equazione di trasporto per la *PDF* di velocità e scalari viene ottenuta dalla Navier-Stokes e dalla equazione convezione-diffusione (Pope, 1985):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho f_\phi) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i f_\phi) + \frac{\partial}{\partial \psi_k}(\rho S_k f_\phi) = -\frac{\partial}{\partial x_i}[\rho \langle u_i^* | \underline{\psi} \rangle f_\phi] + \frac{\partial}{\partial \psi_k} \left[\rho \left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_{i,k}}{\partial x_i} \middle| \underline{\psi} \right\rangle f_\phi \right] \quad (1.176)$$

dove f_ϕ è la *PDF*, $\underline{\psi}$ è il vettore della composizione nello spazio, u_i^* è il vettore delle fluttuazioni di velocità e $J_{i,k}$ è il vettore dei flussi diffusivi molecolari. La notazione $\langle A|B \rangle$ è la probabilità che si verifichi l'evento A , accaduto l'evento B . Data la *PDF* f_ϕ , che deve avere $N_C + 1$ dimensioni, per le specie e la temperatura, è possibile valutare i momenti della distribuzione che possono essere la temperatura media o la velocità di reazione media. Risolvendo l'equazione di trasporto, si può chiudere il termine sorgente senza necessariamente fare delle assunzioni sulla forma funzionale della *PDF*. A primo membro dell'equazione di trasporto si trovano tre termini il cui significato è rispettivamente l'accumulo, il trasporto convettivo nello spazio fisico (dovuto al campo di velocità media) e il trasporto convettivo nello spazio delle composizioni (dovuto alle reazioni chimiche). A secondo membro ci sono due termini: il primo rappresenta il trasporto nello spazio delle composizioni, dovuto alla diffusione molecolare, mentre il secondo il trasporto nello spazio fisico, dovuto alle fluttuazioni delle velocità. Il problema si pone ora sulla chiusura dei due termini a secondo membro, in quanto quelli a primo membro non necessitano chiusura. Il vantaggio del metodo è la mancanza di necessità di chiusura sul termine sorgente che è altamente non lineare. I due termini a secondo membro possono essere anche visti come il cambiamento della *PDF* indotto dalla convezione turbolenta e quello dovuto alla diffusione molecolare. Il primo è modellato come:

$$\rho \langle u_i^* | \underline{\psi} \rangle f_\phi = -\frac{\mu_t}{\rho \cdot Sc_t} \frac{\partial f_\phi}{\partial x_i} \quad (1.177)$$

con μ_t viscosità turbolenta e Sc_t il numero adimensionale di Schmidt. Quindi serve un modello di turbolenza che fornisca il valore di μ_t . Il secondo termine inerente alla micro-miscelazione può essere chiuso in modi differenti. Secondo l'approccio *IEM* (*Interaction by Exchange with the Mean*):

$$\left\langle \frac{1}{\rho} \frac{\partial J_{i,k}}{\partial x_i} \middle| \psi \right\rangle f_\phi = -\frac{1}{2\tau_{mix}} (\psi - \langle \phi \rangle) f_\phi \quad (1.178)$$

Dove τ_{mix} è da intendersi come la scala temporale della micro-miscelazione. Siccome nella combustione i reagenti e il calore diffondono insieme, la modellazione della miscelazione è difficile e questo è lo svantaggio del metodo *PDF*.

La soluzione della equazione di trasporto in un codice a elementi finiti non è praticabile per l'alto numero di dimensioni. Allora si interviene introducendo un metodo Monte Carlo che ha un costo computazionale che aumenta linearmente con il numero di dimensioni, ma introduce errori statistici che devono essere controllati. Attraverso l'algoritmo Monte Carlo si fanno muovere delle particelle fittizie di fluido nello spazio fisico (a causa della convezione) e nello spazio della composizione (a causa della miscelazione molecolare e delle reazioni). Il costo computazionale è molto elevato e costituisce un altro svantaggio nella applicazione del metodo a problemi di ingegneria.

Capitolo 2:

FLUIDODINAMICA COMPUTAZIONALE (CFD)

Per Fluidodinamica Computazionale o *Computational Fluid Dynamics (CFD)* si intende la risoluzione numerica delle equazioni di Navier-Stokes anche in presenza di fenomeni reattivi e di scambio termico per un sistema di cui siano definite le condizioni al contorno.

La *CFD* si basa su dei modelli, cioè rappresentazioni semplificate della realtà fisica: essi non garantiscono la validità assoluta del risultato perché le corrispondenti equazioni differenziali, che contengono semplificazioni ed approssimazioni, nel processo di discretizzazione ad equazioni algebriche, vengono ulteriormente approssimate; inoltre nella risoluzione vengono utilizzati metodi iterativi che inevitabilmente introducono ulteriori errori.

A ciò però si affiancano una serie di vantaggi notevoli, derivanti dalla possibilità di descrivere eventi complessi analizzando gli eventi elementari che li caratterizzano: si ha la possibilità di studiare un'ampia gamma di possibili scenari per costi e tempi molto inferiori rispetto alla pratica sperimentale, che talvolta può essere difficoltosa o addirittura impossibile; inoltre è possibile analizzare la sensitività di tali fenomeni a variazioni di condizioni operative e geometriche.

I principali elementi che compongono un codice di calcolo *CFD* sono il modello matematico utilizzato, il dominio di calcolo in cui effettuare la risoluzione, il metodo di discretizzazione del dominio, l'algoritmo di risoluzione e i criteri di validità del calcolo effettuato.

2.1 Il modello matematico

Il modello matematico è l'insieme delle equazioni differenziali e dei modelli che rappresentano il sistema fisico considerato. All'interno di un codice sono generalmente presenti vari modelli semplificati per la descrizione della turbolenza e della chimica di un sistema e modelli più o meno dettagliati delle proprietà chimiche.

L'applicazione di un modello comporta quindi inevitabilmente delle approssimazioni, poiché non vengono considerati tutti i possibili fenomeni fisici, ma solamente quelli ritenuti rilevanti nella capacità di rappresentazione del sistema. È quindi necessario provare sperimentalmente che le assunzioni proposte siano valide e non portino a risultati errati.

2.2 Il dominio di calcolo

Scelto il modello matematico, mediante programmi di grafica viene creato il dominio di calcolo. Esso viene discretizzato in un numero arbitrario di celle mediante la suddivisione in celle di calcolo (*mesh*); all'interno delle celle, ad ogni iterazione, verranno calcolati i valori delle variabili incognite, risolvendo le equazioni di conservazione.

In fase di costruzione della *mesh* è necessario valutare con attenzione il numero di elementi in cui si suddivide il dominio di calcolo: diminuendo le dimensioni delle singole celle si migliora l'accuratezza del calcolo, ma allo stesso tempo l'incremento del numero di elementi causa un aumento del tempo richiesto per la soluzione. Di contro un minor dettaglio nel livello di discretizzazione della griglia può portare invece ad approssimazioni eccessive di gradienti elevati. Per raggiungere un buon compromesso tra accuratezza e tempo richiesto per il calcolo è utile creare la *mesh* valutando quali siano le zone più critiche per la simulazione, ovvero quelle in cui sono presenti i gradienti maggiori, siano essi di temperatura, di velocità o di concentrazioni, e quindi limitare l'infittimento delle celle solo in queste zone.

Una corretta ottimizzazione del livello di dettaglio del dominio di calcolo è perciò fondamentale per la buona riuscita di una simulazione: bisogna sempre verificare l'indipendenza dei risultati ottenuti dalla *mesh* di calcolo utilizzata.

2.3 Il metodo di discretizzazione

Stabilito il modello matematico e costruita la *mesh* computazionale, si deve scegliere la tipologia di discretizzazione con cui vengono approssimate le equazioni differenziali del modello ad equazioni algebriche, più facilmente risolvibili. Gli approcci maggiormente utilizzati sono il metodo delle differenze finite, il metodo degli elementi finiti e il metodo dei volumi finiti.

Le tre procedure sono equivalenti per elevati gradi di discretizzazione del dominio di calcolo, ma, al variare del problema fisico considerato, alcuni metodi possono risultare migliori di altri da un punto di vista di velocità e convergenza di calcolo (Ferziger & Peric, 2002). I codici di calcolo commerciali più diffusi, incluso il codice ANSYS Fluent[®] utilizzato in questo lavoro di tesi, adottano il metodo di discretizzazione dei volumi finiti.

2.4 Algoritmo di risoluzione

L'algoritmo di risoluzione numerica è lo schema iterativo seguito dal codice per giungere alla soluzione del problema a partire dalle condizioni al contorno ed iniziali assegnate.

I processi iterativi di risoluzione numerica generalmente implementati nell'ambito della *CFD* sono gli algoritmi SIMPLE (per calcoli stazionari) e PISO (per i transitori). Dal momento che in questa attività di tesi si sono affrontati esclusivamente calcoli in condizioni stazionarie, è stato utilizzato il solo algoritmo SIMPLE.

2.5 Codice ANSYS-FLUENT[®]

Le simulazioni effettuate e descritte nel presente lavoro di tesi sono state effettuate utilizzando il codice di calcolo commerciale ANSYS Fluent[®]. La risoluzione delle equazioni di conservazione avviene mediante metodi iterativi, sfruttando la tecnica dei volumi finiti. È stato utilizzato l'approccio *RANS* stazionario, con l'adozione di modelli di turbolenza e di interazioni cinetica-turbolenza in funzione dell'applicazione desiderata.

La robustezza dell'algoritmo risolutivo è spesso condizionata dalla forma e dalle dimensioni delle celle adottate per discretizzare il dominio e dai fattori di rilassamento coinvolti nel calcolo iterativo delle diverse variabili.

Le griglie bidimensionali assial-simmetriche utilizzate in questo lavoro sono state discretizzate mediante l'applicazione di una *mesh*; la configurazione ottimale della griglia di calcolo varia a seconda del tipo di fiamma.

Capitolo 3: MECCANISMI CINETICI DI COMBUSTIONE

I modelli cinetici che descrivono la combustione di idrocarburi sono generalmente molto complessi: essi, infatti, sono composti da un'ampia gamma di reazioni radicaliche, di norma ramificate, con meccanismi chimici difficilmente individuabili, a causa dell'estrema velocità a cui avvengono e delle numerose possibilità di reagire che possiedono i composti presenti. A causa dell'elevata complessità del chimismo dei sistemi reattivi, in molti casi non è possibile procedere ad un'accurata descrizione dei fenomeni che avvengono; la descrizione mediante l'uso di modelli cinetici può quindi essere effettuata seguendo due approcci differenti:

- è possibile cercare di modellare la chimica del sistema rappresentando dettagliatamente le reazioni che vi hanno luogo, utilizzando uno schema meccanicistico;
- è possibile utilizzare un meccanismo molecolare che considera le reazioni globali tra le molecole, utile per un'analisi dei fenomeni macroscopici che avvengono durante il processo.

La motivazione principale che giustifica la necessità di ridurre i meccanismi di reazione è la possibilità di limitare i tempi di calcolo necessari per le simulazioni, operando una diminuzione delle dimensioni del sistema matematico da risolvere. L'eliminazione di specie estremamente reattive quali i radicali, inoltre, può rendere il sistema meno *stiff*, avvicinando i tempi caratteristici delle specie che figurano nelle equazioni. I vantaggi nell'uso di uno schema ridotto sono controbilanciati dalle ridotte possibilità di estrapolabilità alle diverse condizioni operative, in quanto questi meccanismi sono adatti alla descrizione di un limitato numero di sistemi per i quali sono stati formulati.

3.1 Schemi cinetici dettagliati

Gli schemi di reazione meccanicistici esaminano in dettaglio gli atti elementari che hanno luogo tra le molecole ed i radicali presenti nel sistema, per cercare di fornire una rappresentazione il più possibile accurata dei fenomeni che avvengono.

Un modello meccanicistico è utilizzato nel caso in cui sia necessario interpretare con un elevato livello di dettaglio ciò che avviene nella realtà e, grazie alla rappresentazione degli effettivi fenomeni chimici, garantisce un'ampia estrapolabilità e flessibilità nelle diverse condizioni operative. La presenza di numerose specie chimiche intermedie, inoltre, permette di studiare il comportamento delle specie presenti anche in concentrazioni minime, come precursori di inquinanti, con adeguata precisione.

Gli schemi dettagliati sono formulati nell'intenzione di comprendere tutte le possibili vie reattive che il combustibile presente nel sistema può percorrere, la più ovvia delle quali è rappresentata dall'ossidazione con il comburente. Nelle zone ricche di combustibile (e quindi povere di ossidante), l'idrocarburo può però seguire un cammino pirolitico che lo porta a formare specie idrocarburiche con lunghezza di catena superiore, che possono essere successivamente ossidate, ad esempio, qualora vengano a contatto con l'ossigeno, come appare dalla Figura 3.1 che rappresenta i cammini reattivi per la combustione di metano con aria.

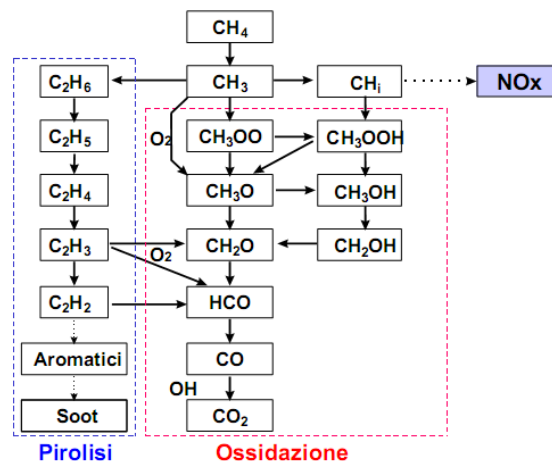


Figura 3.1: Cammini reattivi possibili per la combustione di metano in aria

In questa trattazione abbiamo preso in considerazione diversi schemi dettagliati.

Per la combustione del metano e delle miscele e nel caso in cui si lavora in condizioni di ossicombustione gli schemi meccanicistici considerati sono:

- schema Glarborg formato da 153 reazioni, in cui compaiono 33 specie chimiche differenti (Glarborg, Miller, & Kee, 1986);

Mentre per i combustibili reali, in particolare per il Jet-Fuel lo schema cinetico dettagliato risulta:

- schema Polimi_C1C16HT_1006 che coinvolge 189 specie in 5800 reazioni (Ranzi & Al., 2010).

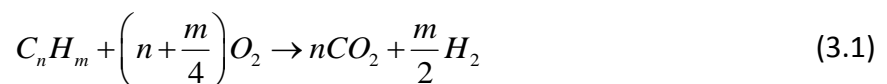
3.2 Meccanismi cinetici globali

Gli schemi cinetici globali sono costituiti da poche specie, solitamente solo specie molecolari, coinvolte in un numero limitato di reazioni. Questi schemi, ovviamente, non considerano tutti gli atti elementari che avvengono nel processo di combustione e quindi non sono in grado di descrivere nel dettaglio quello che avviene durante la combustione, ma cercano di predire gli andamenti delle grandezze più significative coinvolte nel processo di combustione, ossia la temperatura e la concentrazione delle specie più importanti quali CO , CO_2 e *fuel*. Nel corso degli anni sono stati proposti da diversi autori numerosi schemi cinetici semplificati, verranno qui descritti quelli di maggiore interesse al fine del nostro lavoro.

3.2.1 Meccanismi cinetici 1-step

All'opposto del livello di dettaglio realizzato con uno schema meccanicistico, il grado massimo di semplificazione per la rappresentazione della combustione di un idrocarburo è l'utilizzo di un solo step reattivo di ossidazione del combustibile da parte del comburente, a formare direttamente i prodotti finali di reazione, ovvero CO_2 e H_2O .

La formulazione generale di uno schema di combustione 1-step per un idrocarburo è del tipo:



La cinetica della reazione di ossidazione del combustibile deve essere una media opportuna dei diversi passaggi reattivi che sono coinvolti nel processo, e viene espressa nella forma:

$$r = AT^n \exp\left(-\frac{T_{att}}{T}\right) [C_n H_m]^\alpha [O_2]^\beta \quad (3.2)$$

in cui i parametri A , T_{att} , n , α e β sono determinati sulla base di misure sperimentali. Essi non hanno quindi un reale significato fisico, essendo svincolati dai coefficienti stechiometrici della reazione a differenza delle reazioni elementari alla base di uno schema meccanicistico, e

dipendenti, in generale, dalle condizioni operative, quali pressione, temperatura, rapporto stechiometrico e dalle misure sperimentali utilizzate per determinarli.

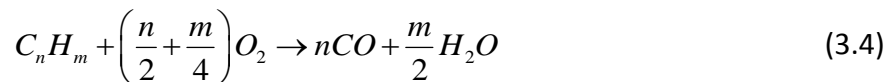
Un esempio di schema 1-step per la combustione di metano con aria è rappresentato dal modello formulato da Westbrook e Dryer (1981) in cui la velocità di reazione assume la forma:

$$r = 2.12 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{24358}{T}\right) [CH_4]^{0.2} [O_2]^{1.3} \quad (3.3)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

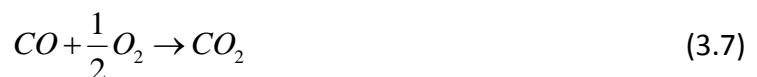
3.2.2 Meccanismi cinetici 2-step

Nella maggior parte dei sistemi di combustione una sola reazione chimica non è in grado di descrivere efficacemente i fenomeni che hanno luogo ed è quindi opportuno ricorrere ad un meccanismo che preveda almeno il monossido di carbonio come intermedio di reazione. I meccanismi a due passaggi reattivi per gli idrocarburi presentano lo schema generale:



Questi tipi di schemi permettono di migliorare la predizione del campo di temperatura e delle concentrazioni finali delle specie chimiche rispetto ai modelli 1-step. Essi consentono, inoltre, l'introduzione del monossido di carbonio, CO , che è una specie che riveste notevole importanza nei sistemi di combustione, anche per le sue caratteristiche di inquinante.

Un esempio di meccanismo 2-step per la combustione del metano in aria è lo schema messo a punto da DuPont et al. (1993), che segue lo schema generale riportato in precedenza:



le cui velocità di reazione sono fornite dalle equazioni:

$$r_1 = 10^{10} \exp\left(-\frac{12019}{T}\right) [CH_4]^{1.0} [O_2]^{1.0} \quad (3.8)$$

$$r_2 = 10^{10} \exp\left(-\frac{12019}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{1.0} \quad (3.9)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

Per migliorare la predizione dei valori finali di concentrazione, soprattutto per quanto riguarda il rapporto CO/CO_2 , i meccanismi 2-step prevedono spesso l'introduzione della reazione inversa per quanto concerne l'ossidazione del monossido di carbonio. L'introduzione della reazione inversa assume maggiore importanza quanto più elevata è la temperatura del sistema. Ad alta temperatura, infatti, aumenta la quantità di CO_2 dissociata a causa dello spostamento dell'equilibrio verso la CO .

I due meccanismi di questo tipo più noti ed utilizzati sono il meccanismo proposto da Dryer e Glassman (1973) e quello proposto da Westbrook e Dryer (1984). Entrambi presentano, in aggiunta allo schema generale dei meccanismi globali a 2-step, la reazione:



Nel caso del meccanismo proposto da Dryer e Glassman le velocità di reazione, per le tre reazioni chimiche presenti (3.6, 3.7 e 3.10), sono fornite rispettivamente dalle seguenti formule:

$$r_1 = 10^{11.70} \exp\left(-\frac{24358}{T}\right) [CH_4]^{0.7} [O_2]^{0.8} \quad (3.11)$$

$$r_2 = 10^{12.35} \exp\left(-\frac{20131}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.5} \quad (3.12)$$

$$r_3 = 10^{12.50} \exp\left(-\frac{21641}{T}\right) [CO_2]^{1.25} \quad (3.13)$$

Mentre per il meccanismo formulato da Westbrook e Dryer le equazioni cinetiche risultano rispettivamente:

$$r_1 = 10^{9.45} \exp\left(-\frac{24358}{T}\right) [CH_4]^{-0.3} [O_2]^{1.3} \quad (3.14)$$

$$r_2 = 10^{12.35} \exp\left(-\frac{20131}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.5} \quad (3.15)$$

$$r_3 = 10^{8.70} \exp\left(-\frac{20131}{T}\right) [CO_2]^{1.0} \quad (3.16)$$

in cui, in entrambe le formulazioni, la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

L'introduzione di un esponente negativo per la concentrazione del metano nel meccanismo di Westbrook e Dryer si è resa necessaria per cogliere il fenomeno della diminuzione della velocità di fiamma all'aumentare del rapporto di equivalenza, evenienza che non è possibile rappresentare con un coefficiente positivo.

L'utilizzo di esponenti negativi per le concentrazioni delle specie, tuttavia, può generare problemi numerici. Se le specie a cui è assegnato un esponente negativo hanno una concentrazione che tende a zero almeno in una parte del sistema, il programma di risoluzione numerica deve lavorare con frazioni in cui il denominatore è piccolissimo e le velocità di reazione diventano, di conseguenza, estremamente elevate.

3.2.3 Meccanismi cinetici 4-step

I meccanismi di combustione a quattro step reattivi permettono la descrizione di ulteriori specie che si comportano da intermedi di reazione, oltre al monossido di carbonio. Anche in questo caso, trattandosi di meccanismi molecolari, il campo di utilizzo è limitato alle condizioni in cui i meccanismi sono stati sviluppati e la scelta degli intermedi rappresentati dipende in gran parte dai sistemi per cui i meccanismi sono stati formulati.

I meccanismi 4-step presentati da Peters e Kee (1987) e da Bilger et al. (1990), ad esempio, sono stati sviluppati per descrivere fiamme diffuse metano-aria, pur presentando lacune nella descrizione di sistemi ricchi di combustibile a causa della mancanza di un cammino reattivo passante per la formazione di specie C_2 che vengano successivamente ossidate. Lo schema successivo a 4-step presentato da Mauss e Peters (1993) sopperisce a questa mancanza, mantenendo però, a causa dell'elevata semplificazione, un ristretto campo di applicabilità, legato alle condizioni in cui il meccanismo è stato sviluppato.

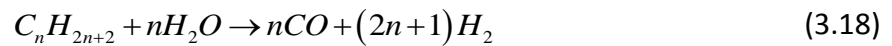
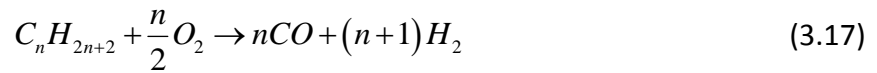
Come riportato da Abdalla et al. (1983), inoltre, molti meccanismi globali proposti presentano inesattezze nei risultati prodotti che possono essere attribuite al fatto che sono stati basati su misurazioni effettuate in reattori in cui il flusso è turbolento: le grandi fluttuazioni delle variabili operative generate in un campo di moto turbolento, infatti, rendono le misure effettuate inaffidabili per la costruzione di un meccanismo di reazione.

3.2.3.1 Meccanismo cinetico Jones e Lindstedt

Il meccanismo sviluppato da Jones e Lindstedt (1988) è stato derivato analizzando la struttura di fiamme premiscelate e diffuse ed è stato concepito in modo da poter essere usato per alcani con lunghezza di catena da C_1 a C_4 , adattando i parametri cinetici delle reazioni in cui il combustibile compare direttamente. Confrontando i risultati ottenuti con questo schema

semplificato con i dati sperimentali, si è osservato un buon accordo per quanto riguarda le velocità di fiamma, lo spessore della fiamma e i profili delle specie.

Lo schema semplificato proposto da Jones e Lindstedt (1988) è costituito dalle seguenti reazioni molecolari:



con $n = 1 - 4$.

Lo schema cinetico è stato così formulato per poter descrivere adeguatamente due diverse zone reattive: la zona di reazione primaria e la zona di reazione secondaria, presenti nelle fiamme laminari, sia nel caso di fiamme premiscelate che diffusive. Nella porzione che si identifica come zona di reazione primaria il combustibile è trasformato in CO e H_2 , mentre nella zona secondaria l'ossidazione è portata a termine fino ai prodotti finali, ovvero CO_2 e H_2O . Le due distinte zone di reazione individuate da Jones e Lindstedt sono rappresentate in Figura 3.2 e in Figura 3.3, rispettivamente per una fiamma diffusiva e per una premiscelata.

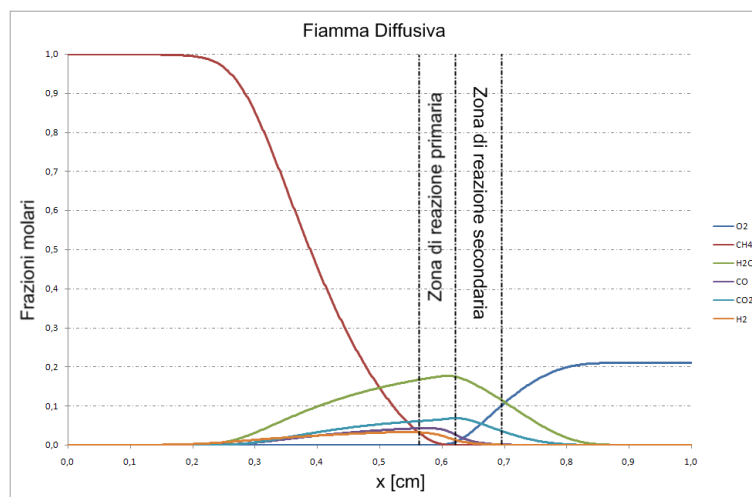


Figura 3.2: Zone di reazione in una fiamma laminare diffusiva

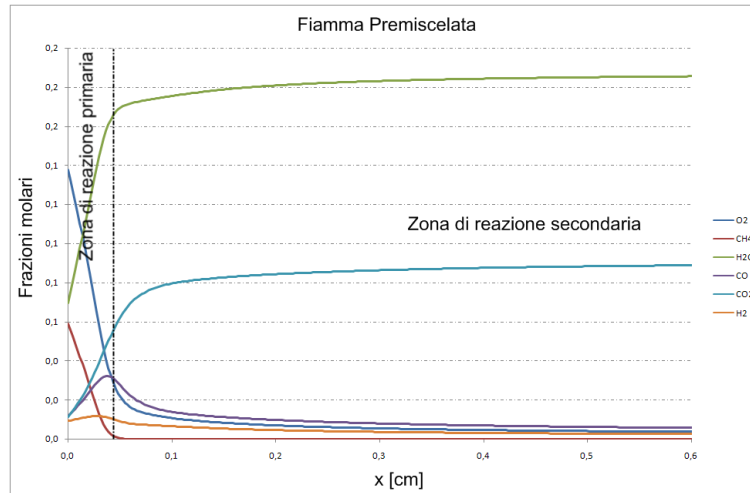


Figura 3.3: Zone di reazione in una fiamma laminare premiscelata

Le espressioni cinetiche che permettono di calcolare le velocità di reazione fornite da Jones e Lindstedt utili per sistemi metano-aria sono:

$$r_1 = 4.4 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{0.5} [O_2]^{1.25} \quad (3.21)$$

$$r_2 = 3.02 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.22)$$

$$r_3 = 2.75 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10070}{T}\right) [CO]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.23)$$

$$r_4 = 2.5 \cdot 10^{16} T^{-1} \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [H_2]^{0.5} [O_2]^{2.25} [H_2O]^{-1.0} \quad (3.24)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

L'espressione 3.24 introduce una dipendenza negativa rispetto alla concentrazione dell'acqua presente nel sistema, che in particolari condizioni operative potrebbe portare a problemi numerici (Frassoldati, Cuoci, Faravelli, & Ranzi, 2009). Per questo motivo gli stessi autori propongono un'espressione alternativa per la velocità di reazione dello step reattivo 3.20 che non include la concentrazione dell'acqua e quindi porta ad una minore accuratezza delle predizioni nelle regioni povere di combustibile. La nuova espressione proposta da Jones e Lindstedt risulta:

$$r_4 = 6.8 \cdot 10^{15} T^{-1} \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [H_2]^{0.25} [O_2]^{1.50} \quad (3.25)$$

I coefficienti per le reazioni inverse degli step (3.19) e (3.20) sono calcolati considerando l'equilibrio termodinamico (vedi Appendice A).

3.2.3.2 Meccanismo cinetico Hautman, Dryer e Glassman

Hautman, et al. (1981), analizzando i risultati ottenuti dall'ossidazione di idrocarburi ($C_1 - C_8$) in un reattore adiabatico a flusso (modellabile come un reattore PF), propongono uno schema cinetico a quattro step che prevede la formazione di una specie idrocarburica intermedia.

L'ossidazione viene descritta in termini di tre eventi macroscopici sequenziali legati fra di loro. Inizialmente, il combustibile è trasformato in una specie intermedia idrocarburica più piccola, principalmente un'olefina che nel modello proposto risulta essere C_2H_4 . L'intermedio idrocarburico viene poi ossidato a CO , che a sua volta viene immediatamente ossidata a CO_2 .

Come nello studio effettuato da Jones e Lindstedt (1988), anche in questo modello la fiamma viene divisa nelle due zone precedentemente descritte.

Lo schema cinetico semplificato risulta il seguente:



Mentre le velocità di reazione valide solo in un determinato range, ossia per $0.12 < \phi < 2$, $1 < P < 9 \text{ atm}$ e $960 < T < 1540 \text{ K}$, sono:

$$r_1 = 2.57 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{24975}{T}\right) [C_nH_{2n+2}]^{0.50} [O_2]^{1.07} [C_2H_4]^{0.40} \quad (3.30)$$

$$r_2 = 3.72 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{25176}{T}\right) [C_2H_4]^{0.90} [O_2]^{1.18} [C_nH_{2n+2}]^{-0.37} \quad (3.31)$$

$$r_3 = 2.24 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.50} \cdot S \quad (3.32)$$

$$r_4 = 2.45 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{20645}{T}\right) [H_2]^{0.85} [O_2]^{1.42} [C_2H_4]^{-0.56} \quad (3.33)$$

dove il parametro S che compare nell'espressione 1.33 risulta $S = 7.93 \exp(-2.48\phi)$ e non può assumere valori maggiori dell'unità.

Westbrook e Dryer (1981) si rifanno allo schema soprascritto ma propongono un'espressione diversa per la velocità della reazione 3.28:

$$r_3 = 2.24 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.50} + 5.0 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [CO_2]^{1.0} \quad (3.34)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

3.2.4 Meccanismi cinetici globali in ossicombustione

Nei casi in cui si lavora con metano in condizioni di ossicombustione, ossia quando come comburente si usa ossigeno puro, Andersen et al. (2009) apportano delle modifiche al meccanismo 2-step di Westbrook e Dryer e a quello 4-step di Jones e Lindstedt, di cui si è discusso precedentemente, in modo da migliorare la predizione dei profili di concentrazione delle specie principali. Gli autori hanno mantenuto le stesse reazioni che vedono coinvolte l'idrocarburo e l'ossigeno e hanno invece modificato le reazioni che coinvolgono $H_2 - CO - CO_2$.

Il meccanismo 2-step risulta:



i cui parametri cinetici sono:

$$r_1 = 5.03 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{24056.4}{T}\right) [CH_4]^{0.7} [O_2]^{0.8} \quad (3.38)$$

$$r_2 = 2.24 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{5032.7}{T}\right) [CO][O_2]^{0.25} [H_2O]^{0.5} \quad (3.39)$$

$$r_3 = 1.1 \cdot 10^{13} T^{-0.97} \exp\left(-\frac{39456.5}{T}\right) [CO_2][H_2O]^{0.5} [O_2]^{-0.25} \quad (3.40)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

Per quanto riguarda il meccanismo 4-step si ha:





Le cui velocità di reazione risultano:

$$r_1 = 4.4 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{0.5} [O_2]^{1.25} \quad (3.46)$$

$$r_2 = 3.0 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.47)$$

$$r_3 = 2.75 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10070}{T}\right) [CO]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.48)$$

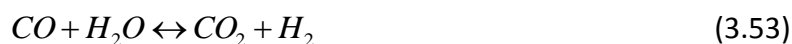
$$r_4 = 2.81 \cdot 10^{18} T^{-1} \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [H_2]^{0.25} [O_2]^{1.5} \quad (3.49)$$

$$r_5 = 5.21 \cdot 10^{19} T^{-0.877} \exp\left(-\frac{49295}{T}\right) [H_2]^{-0.75} [O_2]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.50)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

Frassoldati et al. (2009), per migliorare le predizioni ottenute con il meccanismo a 4 *step* di Jones e Lindstedt, introducono due ulteriori reazioni, ossia le reazioni che portano alla dissociazione dell'ossigeno molecolare e dell'acqua a formare specie radicaliche.

Il meccanismo così formulato risulta:





A seguito di un processo di ottimizzazione, gli autori hanno calcolato i parametri cinetici migliori che vengono qui riportati:

$$r_1 = 3.06 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{0.5} [O_2]^{1.30} \quad (3.57)$$

$$r_2 = 3.84 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15105}{T}\right) [CH_4]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.58)$$

$$r_3 = 2.01 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10070}{T}\right) [CO]^{1.0} [H_2O]^{1.0} \quad (3.59)$$

$$r_4 = 8.03 \cdot 10^{16} T^{-1} \exp\left(-\frac{20141}{T}\right) [H_2]^{0.30} [O_2]^{1.55} \quad (3.60)$$

$$r_5 = 1.5 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{56500}{T}\right) [O_2]^{1.0} \quad (3.61)$$

$$r_6 = 2.3 \cdot 10^{22} T^{-3} \exp\left(-\frac{60000}{T}\right) [H_2O]^{1.0} \quad (3.62)$$

in cui la temperatura è espressa in K , le concentrazioni delle specie in $kmol/m^3$ e la velocità di reazione in $kmol/s$.

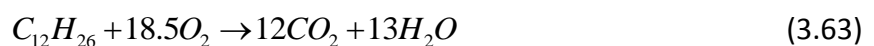
3.2.5 Meccanismi cinetici globali per Jet Fuel

Con Jet Fuel si intende una miscela composta da frazioni petrolifere $C_8 - C_{16}$ di aromatici, alifatici e paraffine che solitamente viene usata come combustibile per motori impiegati in aeronautica.

Ranzi et al. (2010), usando il normal-dodecano ($nC_{12}H_{26}$) come rappresentate di questo tipo di combustibile, hanno testato gli schemi cinetici globali citati precedentemente ((Westbrook & Dryer, 1981), (Dryer & Glassman, 1973) e (Jones & Lindstedt, 1988)) e hanno poi formulato un meccanismo molecolare a 5-step. I parametri cinetici sono stati calcolati grazie ad un processo di ottimizzazione in modo da migliorare le predizioni dei profili di temperatura e di concentrazione delle specie.

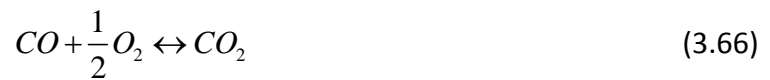
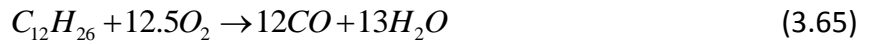
Gli schemi cinetici così ottenuti risultano:

- Meccanismo 1-step Westbrook e Dryer



$$r_1 = 2.99 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15508}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{0.27} [O_2]^{1.43} \quad (3.64)$$

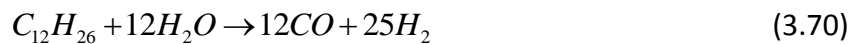
- Meccanismo 2-step Dryer e Glassman



$$r_1 = 1.21 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15458}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{0.24} [O_2]^{1.02} \quad (3.67)$$

$$r_2 = 5.87 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{20443}{T}\right) [CO]^{1.26} [O_2]^{0.28} [H_2O]^{0.58} \quad (3.68)$$

- Meccanismo 4-step Jones e Lindsted



$$r_1 = 3.3 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{15055}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{0.50} [O_2]^{1.20} \quad (3.73)$$

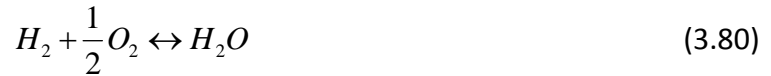
$$r_2 = 2.8 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15206}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{0.89} [H_2O]^{1.12} \quad (3.74)$$

$$r_3 = 2.53 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10121}{T}\right) [CO]^{0.97} [H_2O]^{1.03} \quad (3.75)$$

$$r_4 = 8.8 \cdot 10^{15} T^{-1} \exp\left(-\frac{19889}{T}\right) [H_2]^{0.24} [O_2]^{1.52} \quad (3.76)$$

- Meccanismo a 4 step adattato da Jones e Lindstedt:





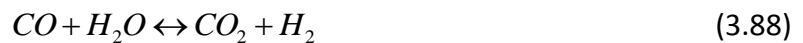
$$r_1 = 2.72 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{19033}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{1.06} \quad (3.81)$$

$$r_2 = 9.8 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{15357}{T}\right) [C_2H_4]^{0.55} [O_2]^{1.26} \quad (3.82)$$

$$r_3 = 4.79 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{9970}{T}\right) [CO]^{1.0} [H_2O]^{1.02} \quad (3.83)$$

$$r_4 = 2.89 \cdot 10^{15} T^{-1} \exp\left(-\frac{19789}{T}\right) [H_2]^{0.25} [O_2]^{1.52} \quad (3.84)$$

- Meccanismo a 5-step



$$r_1 = 2.37 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{18379}{T}\right) [C_{12}H_{26}]^{1.03} \quad (3.90)$$

$$r_2 = 4.3 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{19738}{T}\right) [C_2H_4]^{0.48} [O_2]^{1.12} \quad (3.91)$$

$$r_3 = 2.76 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{15559}{T}\right) [C_2H_4]^{0.84} [H_2O]^{1.27} \quad (3.92)$$

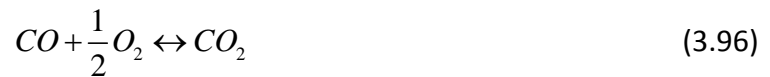
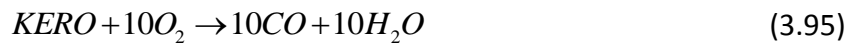
$$r_3 = 2.80 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{10876}{T}\right) [CO]^{1.05} [H_2O]^{0.94} \quad (3.93)$$

$$r_4 = 4.0 \cdot 10^{15} T^{-1} \exp\left(-\frac{16516}{T}\right) [H_2]^{0.32} [O_2]^{1.63} \quad (3.94)$$

Poinsot et al. (2010) propongono un meccanismo globale a 2 step valido per fiamme premiscelate con aria per una miscela $C_9 - C_{10}$ la cui composizione risulta:

- Molecole lineari: $x_{C_{10}H_{22}} = 0.7396$
- Molecole aromatiche: $x_{C_9H_{12}} = 0.1507$
- Molecole nafteniche: $x_{C_9H_{18}} = 0.1097$

Come combustibile fanno quindi riferimento ad una pseudo-specie, $C_{9.7396}H_{20.0542}$, chiamata KERO. Il numero di atomi di carbonio e idrogeno formanti questa pseudo-specie è ottenuta sommando le frazioni molari dei tre componenti moltiplicate per il numero dei singoli atomi della molecola singola. Lo schema proposto risulta:



Dove le velocità di reazione sono espresse come:

$$r_4 = 3.57 \cdot 10^{10} f_1(\phi) \exp\left(-\frac{4991.58}{T}\right) [KERO]^{0.55} [O_2]^{0.90} \quad (3.97)$$

$$r_4 = 2.01 \cdot 10^9 f_2(\phi) \exp\left(-\frac{2405.58}{T}\right) [CO]^{1.0} [O_2]^{0.50} \quad (3.98)$$

$f_1(\phi)$ e $f_2(\phi)$ sono dei fattori di correzione funzione del rapporto di equivalenza ϕ . Nel caso di combustione povera non si necessita di nessuna correzione, quindi le due funzioni rimangono costanti e pari all'unità. Invece, se si ha una combustione ricca, la funzione f_2 decresce con il rapporto di equivalenza e, una volta fissato f_2 , il fattore correttivo f_1 deve essere aggiustato in modo da predire correttamente la velocità di fiamma. Questi due fattori correttivi non dipendono dalla temperatura e dalla pressione e assumono la seguente forma:

$$f_1(\phi) = \frac{2}{\left[1 + \tanh\left(\frac{\phi_{0,1} - \phi}{\sigma_{0,1}}\right)\right] + B_1 \left[1 + \tanh\left(\frac{\phi - \phi_{1,1}}{\sigma_{1,1}}\right)\right] + C_1 \left[1 + \tanh\left(\frac{\phi - \phi_{2,1}}{\sigma_{2,1}}\right)\right]} \quad (3.99)$$

$$f_2(\phi) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{\phi_{0,2} - \phi}{\sigma_{0,2}} \right) \right] + \frac{B_2}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{\phi - \phi_{1,2}}{\sigma_{1,2}} \right) \right] + \frac{C_2}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{\phi - \phi_{2,2}}{\sigma_{2,2}} \right) \right] \times \left[1 + \tanh \left(\frac{\phi_{3,2} - \phi}{\sigma_{3,2}} \right) \right] \quad (3.100)$$

I coefficienti che compaiono nelle due espressioni sono qui riassunti (Tabella 3.1):

	ϕ_{0j}	σ_{0j}	B_j	ϕ_{1j}	σ_{1j}	C_j	ϕ_{2j}	σ_{2j}	ϕ_{3j}	σ_{3j}
$j = 1$	1.173	0.04	0.29	1.2	0.02	7.1	1.8	0.18	-	-
$j = 2$	1.146	0.045	1.5e-4	1.2	0.04	0.035	1.215	0.03	1.32	0.09

Tabella 3.1: Valori numerici dei coefficienti presenti nelle equazioni 3.99 e 3.100

Nei capitoli successivi si testeranno alcuni schemi cinetici globali per diverse tipologie di combustione e, ricorrendo ad un processo di ottimizzazione, si calcoleranno i valori dei parametri da inserire nelle espressioni delle velocità di reazioni, in modo da cogliere i profili delle grandezze più importanti.

Capitolo 4:

OTTIMIZZAZIONE E DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CINETICI

Analisi effettuate in lavori precedenti sui differenti meccanismi cinetici di combustione hanno evidenziato come esistano degli scarti non trascurabili tra i risultati prodotti dalle simulazioni effettuate con gli schemi dettagliati ed i modelli molecolari presi in considerazione, a causa delle notevoli semplificazioni introdotte negli schemi globali.

Data la mancanza di un intrinseco significato fisico dei parametri presenti nelle espressioni della velocità di reazione dei meccanismi molecolari, questi possono essere visti come semplici valori numerici su cui agire per migliorare la risposta del modello in determinate condizioni a cui si fa riferimento.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è appunto quello di trovare i parametri cinetici migliori da inserire nelle espressioni delle velocità di reazione, in modo che i risultati ottenuti con uno schema semplificato rispecchino nel modo più accurato possibile quelli calcolati con uno schema meccanicistico preso come riferimento, ossia che si ritiene riproduca in modo accurato i dati sperimentali.

4.1 Ottimizzazione di schemi cinetici ridotti

La determinazione dei valori migliori per i parametri cinetici è un problema di ottimizzazione multidimensionale (Buzzi-Ferraris & Manenti, 2008): il funzionamento dell'ottimizzatore si basa sulla minimizzazione di una funzione obiettivo ricavata come la sommatoria degli scarti di determinate variabili tra i dati forniti come confronto e le previsioni del modello molecolare ottenute in un sistema di simulazione di riferimento.

L'algoritmo si muove nello spazio multidimensionale formato dal set di parametri da modificare, ricalcolando di volta in volta il valore della funzione obiettivo per ogni simulazione effettuata correggendo il valore dei parametri. In particolare, il programma utilizzato si avvale

della classe *BzzMinimizationDoubleRobust* (Buzzi-Ferraris, 1998), inserita nelle librerie numeriche *BzzMath 6.0* (Buzzi-Ferraris, Librerie numeriche in C++) disponibili per uso non commerciale, che si basa sull'applicazione di due differenti algoritmi, nello specifico l'algoritmo *simplex* e l'algoritmo *OPTNOV* opportunamente modificato per aumentarne la robustezza. Lo schema di funzionamento del programma è sintetizzato nel diagramma a blocchi di Figura 4.1.

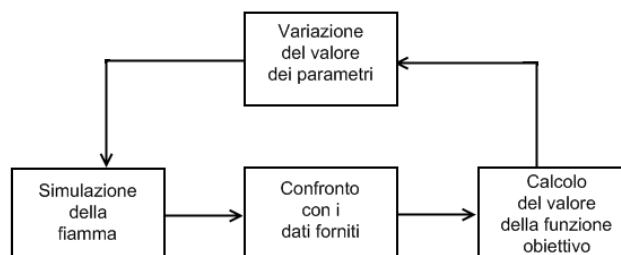


Figura 4.1: Procedura di funzionamento dell'ottimizzatore

L'espressione generale che descrive la funzione obiettivo utilizzata è la seguente:

$$F(\underline{x}) = \sum_{k=1}^{NT} \sum_{i=1}^{NV} \sum_{j=1}^{NP} \left(\frac{x_{kij} - \hat{x}_{kij}}{\hat{x}_{kij}} \right)^2 \quad (4.1)$$

nella quale NT è il numero di simulazioni che vengono utilizzate per la valutazione, NV è il numero di variabili per le quali viene determinato lo scarto, x sono le variabili calcolate utilizzando il meccanismo molecolare, \hat{x} sono i dati utilizzati per il confronto ed NP è il numero di punti in cui è stato discretizzato il dominio.

Nel lavoro svolto sono stati utilizzati come dati per il calcolo della funzione di merito i risultati delle simulazioni effettuate utilizzando un determinato meccanismo dettagliato; in generale, è però possibile fornire al risolutore adoperato anche un set di misurazioni sperimentali di confronto, se disponibili. La struttura del programma realizzato permette anche la scelta delle prove da utilizzare per il confronto, che possono essere un numero a piacere, e delle variabili da includere nel calcolo della funzione obiettivo, che possono essere normalizzate e moltiplicate per un opportuno peso in modo da renderle più o meno determinanti nel risultato finale del processo.

Al fine di poter effettuare il confronto tra i dati forniti e le previsioni del meccanismo molecolare in analisi, è quindi necessario procedere alla simulazione di una o più fiamme o, più in generale, di un reattore; questa caratteristica richiede l'utilizzo di un sistema di simulazione che presenti un modello matematico di semplice risoluzione. Il passo successivo da effettuare prima di procedere all'ottimizzazione è stato quindi la definizione di un sistema cui fare riferimento che rispondesse a queste caratteristiche.

In lavori precedenti, si è considerato l'uso dei PFR come sistemi di riferimento, ma è stato verificato che i meccanismi cinetici molecolari risultanti, a causa dell'impossibilità di riprodurre il tempo di ignizione caratteristico del combustibile per la mancanza di reazioni di dissociazione radicalica, presentavano delle velocità di reazione molto basse che li rendevano inadatti alla simulazione di altri sistemi reattivi. Avendo verificato la poca flessibilità dell'ottimizzazione su sistemi *PFR*, la scelta è caduta sulle fiamme a controdiffusione, in quanto presentano un modello matematico monodimensionale abbastanza semplice che permette di trovare una soluzione rapidamente. È stato valutato, inoltre, come una fiamma diffusiva sia più adatta a descrivere un sistema reale in quanto, al suo interno, presenta una vasta gamma di rapporti di equivalenza, al contrario di ciò che accade in una fiamma premiscelata. Il meccanismo risultante sarà quindi in grado di descrivere adeguatamente zone a differente miscelazione.

Inoltre, per simulare i processi retrodiffusivi presenti nelle fiamme reali ed al fine di tenere in considerazione la miscelazione generata all'interno di fiamme turbolente, si è ricorso all'utilizzo di reattori CSTR.

Una volta definito il sistema cui fare riferimento per le simulazioni, un passo importante è quello di individuare le variabili da adoperare nella funzione obiettivo.

Si è visto che, in base al combustibile in analisi, è possibile utilizzare o meno alcune tipologie di reattori rispetto ad altre; per questo motivo nei capitoli successivi è presente una sezione dedicata alla scelta dei sistemi di simulazione adottati per l'ottimizzazione dei parametri cinetici da inserire nelle espressioni delle velocità di reazione per gli schemi globali adottati.

Capitolo 5:

PROCEDURA PER LA FORMULAZIONE DI UNO SCHEMA CINETICO GLOBALE

In questo capitolo si presenterà la procedura seguita per la formulazione di uno schemi cinetici globali.

Infatti, rifacendosi ai modelli presenti in letteratura (Capitolo 3), una volta formulato lo schema cinetico semplificato che si ritiene più opportuno per il sistema reattivo in analisi, è necessario procedere ad una regressione dei parametri cinetici presenti al suo interno, poiché, se utilizzato così come è formulato, solitamente non riesce a cogliere in modo corretto i dati sperimentali. In questo lavoro, quindi, si cercherà di ridurre lo scarto esistente fra i valori calcolati con uno schema molecolare e quelli ottenuti con uno schema meccanicistico: a tale fine bisogna eseguire una regressione dei parametri cinetici coinvolti nelle velocità di reazione. Per poter procedere all'ottimizzazione dei parametri cinetici è necessario, una volta scelti i gradi di vincolo, ossia le grandezze di confronto, comparare le grandezze ottenute con i due meccanismi e calcolare lo scarto che esiste fra questi valori; questa differenza, opportunamente pesata, va a costituire la funzione obiettivo, ossia la funzione da minimizzare. Iterativamente, in base al valore assunto dalla funzione di merito, il programma modifica il valore da fornire ai gradi di libertà, in questo caso i parametri cinetici, e stima le grandezze che costituiscono i gradi di vincolo, quindi calcola il nuovo valore assunto dalla funzione obiettivo; la procedura viene bloccata quando il sistema non riesce più ad individuare un set di dati che faccia abbassare ulteriormente il valore della funzione obiettivo.

Una volta trovato uno schema globale che riesce a fittare in modo accurato i valori previsti da uno schema dettagliato, è possibile utilizzare il meccanismo ottenuto in codici *CFD*, ottenendo risposte precise in tempi ridotti.

5.1 Generazione del set di dati sperimentali

Scelto il modello semplificato, alla base di questa procedura c'è il bisogno di preparare un set di dati opportuni da fornire all'ottimizzatore in modo che questo riesca a trovare i valori migliori da assegnare ai parametri cinetici.

L'obiettivo ultimo a cui si vuole arrivare è quello di riuscire a descrivere con un meccanismo semplice una fiamma turbolenta. Il problema principale è l'elevato tempo di calcolo richiesto da questo tipo di simulazione: per questo motivo non è possibile ottimizzare i parametri cinetici ricorrendo direttamente a fiamme di questo genere. Durante una singola ottimizzazione, il programma risolve migliaia di volte la stessa fiamma, e quindi, se si simulasse una fiamma turbolenta, i tempi di calcolo sarebbero troppo elevati. Bisogna dunque scegliere sistemi che possano essere descritti tramite modelli matematici di semplice risoluzione; per questo motivo, la scelta ricade sulle fiamme laminari diffusive le quali sono descritte da modelli matematici semplici. Quindi, nel lavoro svolto, si sono regrediti i parametri cinetici ricorrendo a questo tipo di fiamme.

Per riuscire a rendere il meccanismo semplificato formulato il più versatile possibile è necessario preparare un set di dati composto da diversi e numerosi dati sperimentali, in modo che si possano confrontare più grandezze e si riesca a coprire un ampio campo d'indagine. Il problema principale risiede nel fatto che molto spesso non si dispone di così tanti dati sperimentali per poter costruire un opportuno set da ottimizzare. La soluzione è quella di creare i dati di cui si necessita attraverso la simulazione dei sistemi reattivi con schemi cinetici dettagliati i quali riescono a riprodurre accuratamente i valori sperimentali anche nel caso di fiamme diffusive turbolente. Per convalidare questa affermazione viene riportato (Figura 5.1) il confronto fra i dati sperimentali e i risultati ottenuti simulando un modello dettagliato effettuato su una fiamma turbolenta in cui si alimenta metano ed aria (Barlow & Frank, 2007).

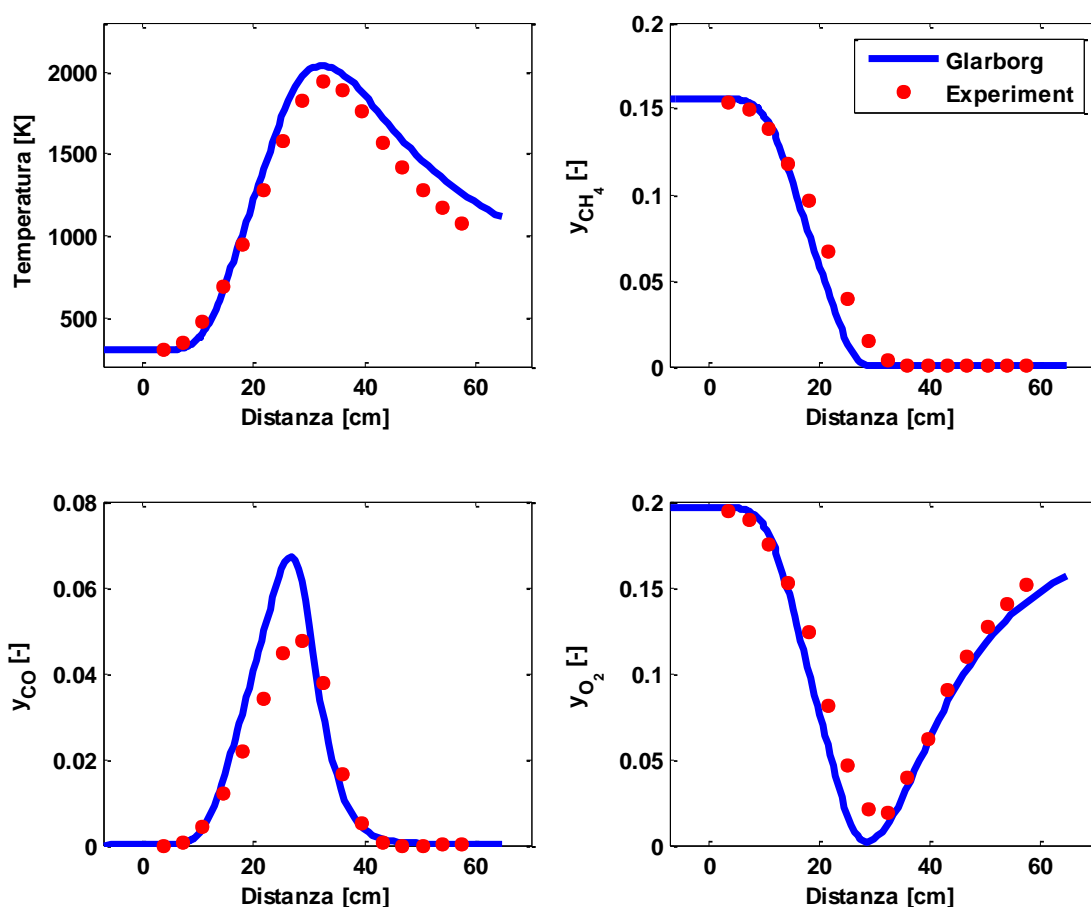


Figura 5.1: Confronto fra i dati sperimentali e gli andamenti calcolati con un meccanismo dettagliato: esempio eseguito simulando la fiamma turbolenta presentata nel capitolo 6.1.3 con il meccanismo di Glarborg

Nonostante esistano discrepanze fra i valori sperimentali e quelli previsti dal meccanismo dettagliato, per l'analisi svolta, si è assunto che i risultati ottenuti simulando lo schema dettagliato corrispondano a quelli sperimentali, per cui nel lavoro svolto non si confronteranno i profili calcolati con lo schema globale direttamente con quelli sperimentali, ma ci si rapporterà ai profili ottenuti simulando un meccanismo dettagliati.

Infatti, per l'obiettivo che si vuole raggiungere in questo lavoro, è sufficiente riuscire a prevedere correttamente i risultati previsti dallo schema dettagliato, poiché, come già detto, non esistono dati sperimentali per tutte le fiamme di cui si necessita per eseguire una buona regressione, ma soprattutto poiché qui si vuole definire una procedura di tipo generale da potersi poi eventualmente applicare a sistemi e meccanismi cinetici differenti.

Ricorrendo all'uso di un meccanismo dettagliato per la generazione dei dati sperimentali è possibile scegliere i sistemi reattivi e le condizioni operative (temperatura, pressione, etc.) più opportuni in base all'analisi che si vuole eseguire e quindi, indagando un ampio campo

sperimentale, è possibile determinare uno schema cinetico che possa essere adottato anche in condizioni diverse rispetto a quelle in cui è stato formulato.

Lo schema cinetico globale ideale sarebbe quello in grado di prevedere in modo accurato tutte le grandezze fondamentali: ovviamente questo non è possibile a causa del limitato numero di specie e di reazioni presenti nel modello.

Come affermato in precedenza, per riuscire a regredire il valore dei parametri cinetici presenti in uno schema globale è necessario confrontare i profili delle specie di interesse con quelli calcolati con un meccanismo dettagliato, quindi prima di iniziare questo tipo di processo bisogna valutare quale siano le grandezze fisiche con cui ci si vuole confrontare. In base allo scopo prefissato, è possibile trascurare alcune grandezze in modo da riuscire a prevederne meglio altre. In questo caso, l'attenzione maggiore è stata posta sulla temperatura, e poi sulla concentrazione di CO , per il postprocessamento successivo e la valutazione degli inquinanti presenti nel sistema.

5.2 Tipi di esperimenti

Come detto precedentemente, il modello formulato deve risultare il più versatile possibile: per questo motivo è necessario studiare diversi sistemi reattivi in modo da riuscire a cogliere i vari aspetti che caratterizzano il processo di combustione.

Il caso più semplice che si può analizzare è quello costituito da un certo numero di fiamme laminari a controdiffusione a diverse condizioni operative: in queste fiamme, combustibile e comburente sono alimentati tramite due ugelli contrapposti posti ad una determinata distanza l'uno dall'altro. Questo tipo di fiamme presenta un modello matematico semplice e quindi di facile risoluzione.

Inoltre, grazie alla loro struttura, è possibile prevedere i picchi raggiunti dalla temperatura e dalla frazione molare delle specie principali.

Dal punto di vista della stabilità di fiamma (ignizione ed estinzione) anche la capacità di descrivere la velocità di fiamma è un'importante caratteristica che deve possedere il modello. Con velocità di fiamma si intende la velocità con cui si espande in fronte di fiamma durante un processo di combustione. Solitamente questa grandezza viene stimata analizzando le fiamme laminari premiscelate (Capitolo 1.4.2), ma, a causa degli elevati tempi di calcolo necessari a questa valutazione, non è possibile inserire questo dato direttamente nel processo di regressione. Inoltre, simulando le fiamme premiscelate con una griglia equispaziata, griglia necessaria per

poter procedere alla regressione, si potrebbero riscontrare problemi di instabilità numerica, poiché per riuscire a descriverle correttamente è necessario ricorrere ad una griglia più fitta nelle zone del dominio di calcolo più critiche. Per questo motivo, è opportuno introdurre il calcolo della velocità di fiamma ricorrendo alle fiamme laminari twin. Queste fiamme presentano la stessa geometria di quelle a controdiffusione, ma da entrambi i lati si alimenta una miscela perfettamente miscelata composta da combustibile e comburente premiscelati in funzione del rapporto di equivalenza a cui si vuole studiare la fiamma. Grazie alla particolare struttura assunta dal profilo assiale di velocità, è possibile riuscire a tener conto nei processi di ottimizzazione del valore assunto dalla velocità di fiamma (Figura 5.2). Noti i valori assunti dai profili di velocità nel punto di minimo di almeno due fiamme twin simulate a diversi strain rate e riportando questi valori su un grafico velocità in funzione dello strain rate è possibile ricavare questa informazione: la velocità di fiamma è quella che corrisponde ad una fiamma twin simulata a strain rate nullo, per cui analizzando i valori assunti dalla velocità a diversi strain rate ed estrapolando a zero questi dati è possibile ricavare il valore effettivo della velocità di fiamma (Law, 2006). In realtà è stato dimostrato (Vagelopoulos, Egolfopoulos, & Law, 1994) che l'extrapolazione lineare porta ad una stima non perfettamente corretta e che estrapolando con una quadratica si otterrebbero risultati decisamente migliori, ma in questo lavoro si è ritenuto sufficiente l'accuratezza delle estrapolazioni lineari. Variando il rapporto di equivalenza della miscela entrante è possibile ottenere i valori della velocità di fiamma a diversi ϕ e quindi riuscire a riprodurre la classica forma a campana che si ottiene dall'analisi delle velocità di fiamma eseguita in fiamme laminari premiscelate.

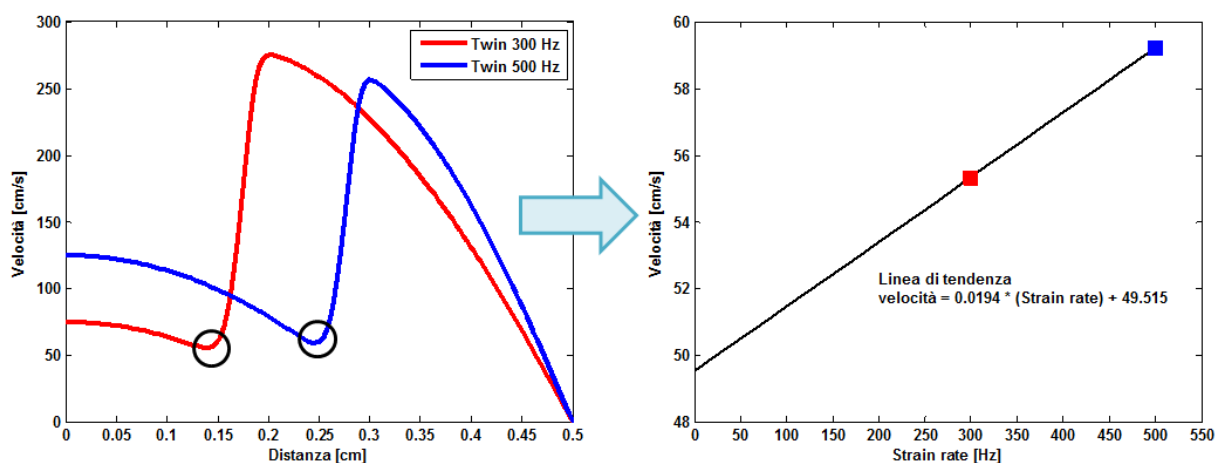


Figura 5.2: Determinazione della velocità di fiamma per la miscela discussa nel Capitolo 6.1 a partire da fiamme laminari twin

Le fiamme laminari, operando appunto in regime laminare, non riescono a prendere in considerazione la retrodiffusione turbolenta, caratteristica significativa nelle fiamme turbolente.

Quindi, per riuscire a tenere conto di questa caratteristica all'interno del processo di ottimizzazione è possibile seguire due approcci differenti:

- ottimizzare un set di fiamme laminari in cui, però, si incrementa la diffusività molecolare inserendo un coefficiente che tiene conto della componente di miscelazione turbolenta;
- formulare un set di dati da fornire al regressore composto da fiamme laminari diffusive e da reattori perfettamente miscelati (CSTR) che quindi, grazie alla loro configurazione, riescono a tenere conto della retrodiffusione.

La scelta migliore fra le due sopra indicate risulta quella dei reattori CSTR poiché non è possibile valutare quale sia il valore più idoneo da assegnare al coefficiente di viscosità turbolenta per riuscire a tener conto degli effetti della turbolenza simulando semplici fiamme laminari.

A differenza delle simulazioni effettuate su fiamme laminari diffusive, che come risultato forniscono l'andamento del profilo assiale delle variabili, attraverso la simulazione di reattori CSTR, caratterizzati da una perfetta miscibilità e, quindi, caratterizzati da condizioni operative identiche in ogni punto degli stessi, si ottiene un valore puntuale che corrisponde alle condizioni della corrente in uscita. È necessario, quindi, introdurre un numero sufficiente di CSTR in modo da avere una mappatura della concentrazione delle specie in funzione delle condizioni operative a cui lavorano i reattori. Per creare il set di dati da fornire al regressore è possibile utilizzare reattori CSTR isotermi in cui si può variare la temperatura, il rapporto di equivalenza della miscela entrante e il tempo di residenza. Quindi, è necessario valutare qual è il numero minimo di questi per riuscire ad ottenere risultati soddisfacenti, in modo da non dover eseguire calcoli inutili.

La variabile più importante da assegnare a questo tipo di reattori è il tempo di residenza: studiando gli andamenti delle frazioni molari in funzione di questo parametro si riesce a stabilire quale sia il valore più idoneo di tale parametro a cui eseguire le simulazioni. Infatti se si considera un tempo di residenza troppo breve la conversione dei reagenti non è ancora avvenuta o risulta incompleta e, quindi, la concentrazione dei prodotti presenti nel sistema è ancora nulla, viceversa, se si opta per valori elevati di questo parametro, i prodotti e i reagenti hanno ormai raggiunto le condizioni di equilibrio termodinamico e quindi non si riescono ad avere informazioni utili sulle specie coinvolte. Quindi le condizioni ideali sono quelle circa in corrispondenza della massima concentrazione dei prodotti intermedi.

Inoltre è necessario determinare la temperatura e il rapporto di equivalenza, ϕ , da fornire alla miscela entrante. La scelta della temperatura viene fatta in funzione del combustibile in analisi e quindi valutando i valori assunti da questa variabile nelle fiamme a controdiffusione così che il valore assegnato si trovi all'interno di un range significativo. Invece, la scelta di ϕ viene fatta in funzione del tipo di combustione che si vuole studiare, ossia se il processo avviene in condizioni ricche o povere di ossidante.

5.3 Costruzione della funzione obiettivo

Una fase molto delicata che bisogna affrontare quando si esegue una regressione è quella che riguarda la scelta delle variabili che vanno a costituire la funzione obiettivo, ossia la funzione da cui dipende tutto il processo, e la scelta dei gradi di libertà, ossia quali sono i parametri da modificare ad ogni iterazione.

Se si considera la seguente espressione per le velocità di reazione:

$$r = A \cdot T^\beta \cdot \exp\left(-\frac{T_{att}}{T}\right) \cdot \prod_i [C_i]^{\lambda_i} \quad (5.1)$$

è possibile assumere come gradi di libertà tutti i coefficienti che rientrano in essa, ossia A , β , T_{att} , λ_i . In questo modo si lascia un maggior numero di parametri da modificare e agendo su ognuno di essi il regressore può arrivare ad un set di valori da fornirgli migliore che riesca a prevedere meglio i valori sperimentali. Lo svantaggio è che, essendo i parametri fortemente correlati fra di loro, in particolare T_{att} e A , questo approccio potrebbe portare a risultati devianti, ossia diverse coppie di valori possono produrre lo stesso risultato.

Una volta stabiliti quali siano i dati sperimentali più opportuni da analizzare, è necessario stabilire come inserirli nella funzione obiettivo.

Poiché lo scopo ultimo è quello di trovare una cinetica ridotta che riesca a predire correttamente i valori delle grandezze principali coinvolte in un processo di combustione, l'ideale sarebbe quello di inserire nella funzione obiettivo la temperatura, le frazioni molari delle specie coinvolte (ossia CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 e CH_4) e la velocità di fiamma, in modo da poter predire correttamente tutti i profili delle grandezze fondamentali.

La concentrazione delle varie specie, però, sono legate fra di loro dai bilanci materiali, in funzione dello schema cinetico adottato. In un meccanismo dettagliato, grazie alla presenza di numerose specie, i bilanci materiali e atomici chiudono agendo su un numero maggiore di variabili; questo non avviene in uno schema molecolare a causa delle poche specie presenti. Quindi, imponendo i profili di tutte le specie principali si vincola troppo il sistema e i parametri non hanno molta libertà di muoversi dai valori di primo tentativo che si sono imposti.

In funzione all'obiettivo che a cui si tende, non sempre è necessario riuscire a predire correttamente i profili di tutte le specie presenti nel sistema, ma spesso si cerca di migliorarne soltanto alcuni a scapito di altri. Per questo motivo, per lasciare maggiore libertà al sistema di bilanciare le specie atomiche al suo interno come gradi di vincolo sulle specie è preferibile imporre soltanto la frazione molare delle specie ritenuti più importanti per l'analisi che si vuole eseguire.

Vincolando solo la temperatura, la velocità e la concentrazione di poche specie, il sistema ha tutti i gradi di libertà per aggiustare i bilanci e quindi poter arrivare ad un buon risultato.

Inoltre, costruendo la funzione obiettivo, è possibile gestire il peso assunto dalle variabile che la vanno a costituire, cioè si può fare in modo che una variabile risulti più importante rispetto alle altre. Le possibili alternative sono:

- fornire un peso unitario a tutte le variabili e lasciare la gestione dei pesi all'ottimizzatore.
- fornire un determinato peso a tutte le variabili in modo che all'inizio queste abbiano lo stesso grado di importanza all'interno della funzione obiettivo;

Nel secondo caso, però, aumenta il peso di quelle variabili il cui valore si discosta maggiormente rispetto a quello effettivo e si diminuisce quello delle grandezze più prossime ai valori reali. Solitamente nei processi di regressione si cerca di valorizzare le prove che si discostano meno dall'obiettivo cui si tende, quindi si è optato per fornire un peso unitario a tutte le variabili costituenti la funzione obiettivo e lasciare libertà al regressore di gestire l'importanza o meno di una grandezza rispetto ad un'altra.

Capitolo 6: I CASI INVESTIGATI

In questo capitolo verrà convalidata la procedura riportata nel Capitolo 5 applicandola a diversi sistemi reattivi di interesse generale.

6.1 METANO IN ARIA

In questo capitolo verrà applicata la metodologia proposta al fine di formulare uno schema cinetico globale adatto a descrivere la combustione del metano in aria.

Il metano è il principale componente del gas naturale ed è un eccellente combustibile. Attualmente ci sono numerosi studi svolti a valorizzare l'uso del gas naturale come fonte energetica alternativa al fine di sfruttare i numerosi giacimenti presenti sulla Terra e poiché le emissioni di inquinanti, in particolare di CO_2 , risultano essere inferiori rispetto a quelle da combustibili più pesanti.

Studiando la miscela metano/aria, in lavori precedenti, è stata dimostrata l'inefficienza degli schemi ridotti ad 1 step e a 2 step (Banfi & Monza, 2008), poiché, essendo molto semplificati, non riescono a cogliere tutti i passi che portano alla formazione dei prodotti e quindi non riescono a riprodurre correttamente i risultati che si ottengono applicando uno schema dettagliato, che, all'opposto, descrive tutti gli atti elementari che avvengono durante il processo di combustione.

Si è posta dunque l'attenzione sugli schemi globali a 4 step: questi meccanismi, introducendo degli intermedi di reazione, riescono a prevedere meglio gli andamenti delle grandezze principali coinvolte nel processo di combustione.

Lo schema a 4 step analizzato è quello proposto da Jones e Lindstedt (1988):



Questo meccanismo (reazioni 6.1-6.4) prevede l'introduzione di sei specie molecolari: il combustibile reagendo con l'ossigeno va a formare gli intermedi di reazione, CO e H_2 , che a loro volta reagiscono per arrivare ai prodotti finali di combustione, CO_2 e H_2O .

Questo schema, che risulta molto semplice, non riesce però a descrivere tutti i possibili cammini reattivi che potrebbe seguire il combustibile: infatti, nelle zone povere di ossidante, e quindi ricche di combustibile, quest'ultimo potrebbe subire un cammino pirolitico che porta eventualmente alla formazione di specie idrocarburiche con lunghezza di catena maggiore che verranno in seguito ossidate. Questo aspetto influenza la temperatura del sistema: una zona in cui occorrono reazioni pirolitiche porta ad una diminuzione locale della temperatura. Per questo motivo si è formulato uno schema molecolare a 6 step che prevede l'introduzione dell'etilene, C_2H_4 , come rappresentante delle specie intermedie che si formano nel caso di combustione povera.

Il meccanismo a 6 step risulta il seguente:



Nello schema così formulato (reazioni 6.5–6.10) il metano può subire due reazioni competitive: può reagire con l'ossidante a formare composti ossigenati oppure può pirolizzare dando origine a un composto di peso molecolare maggiore. Quest'ultimo, essendo un intermedio di reazione, viene poi ossidato a formare CO e H_2 .

La velocità di reazione viene espressa nella forma di Arrhenius modificata:

$$r = A \cdot T^\beta \cdot \exp\left(-\frac{T_{att}}{T}\right) \cdot \prod_i [C_i]^{\lambda_i} \quad (6.11)$$

dove A è il fattore di frequenza, T la temperatura del sistema, T_{att} la temperatura di attivazione, ossia energia di attivazione divisa per la costante dei gas ($T_{att} = E_{att}/R$), C_i la concentrazione del reagente i –esimo che rientra nell'espressione e λ_i l'ordine apparente di reazione rispetto alla concentrazione del reagente i .

In questo particolare caso, per analizzare gli effetti della turbolenza, si è simulata una fiamma studiata ai Sandia National Laboratories (Barlow & Frank, 2007), per cui anche per la modellazione delle fiamme laminari e quindi per il processo di regressione si è ritenuto opportuno analizzare lo stesso sistema reattivo: quindi, ci si è avvalsi di una miscela combustibile composta da tre parti di aria in volume e una parte di metano. La composizione del combustibile e del comburente viene riportata di seguito:

- Miscela combustibile:

Metano: $x_{CH_4} = 0.25$

Ossigeno: $x_{O_2} = 0.16$

Azoto: $x_{N_2} = 0.59$

- Miscela comburente:

Ossigeno: $x_{O_2} = 0.21$

Azoto: $x_{N_2} = 0.79$

Per la formulazione del set di dati sperimentali si sono simulate fiamme laminari a controdiffusione e fiamme laminari twin stechiometriche a diversi strain rate e reattori CSTR ricorrendo al meccanismo meccanicistico proposto da Glarborg et al. (1986). La scelta è ricaduta su questo modello poiché presenta un numero abbastanza limitato di specie e reazioni e quindi se utilizzato in codici *CFD* riesce a fornire una risposta esaustiva in tempi ragionevoli.

In particolare, per determinare il tempo di residenza ideale a cui simulare i reattori CSTR, come affermato precedentemente, si è analizzato il valore assunto dalla frazione molare delle diverse specie in funzione di questo parametro (Figura 6.1):

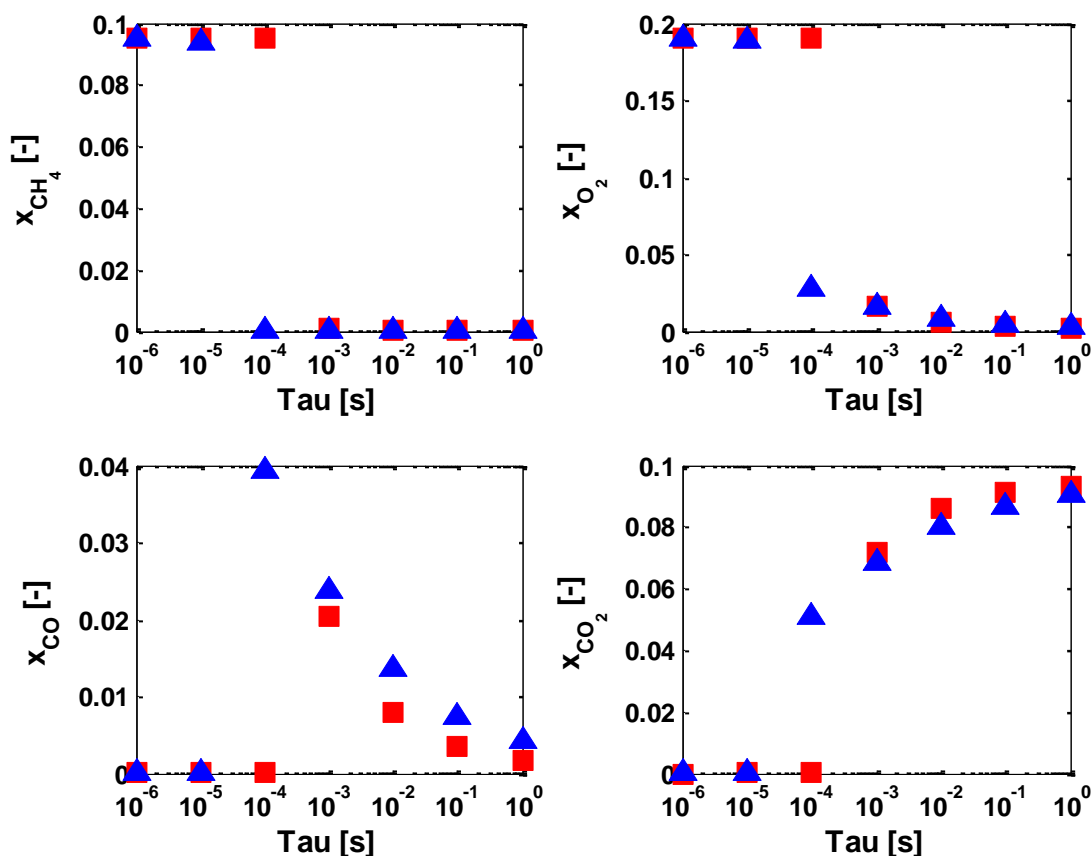


Figura 6.1: Andamento della frazione molare delle specie principali in funzione del tempo di residenza nel reattore di una miscela metano-aria stechiometrica. Legenda: quadrati rossi: $T = 1500 \text{ K}$; triangoli blu: $T = 2000 \text{ K}$

Studiando gli andamenti, anche a rapporti di equivalenza diversi, si è quindi scelto un tempo di residenza pari a $\tau = 10^{-2} \text{ s}$. Inoltre, avendo la possibilità di cambiare la composizione della miscela reagente agendo sul rapporto di equivalenza, si è ritenuto più opportuno operare in condizioni non stechiometriche, in modo da considerare anche gli effetti dovuti ad una combustione povera o ad una ricca: si è scelto quindi di simulare una miscela a $\phi = 0.8$ e una a $\phi = 1.2$. Per quanto concerne la temperatura, invece, è preferibile scegliere due diversi valori rimanendo nel *range* di valori raggiunto da questo tipo di combustione: si è deciso di adottare $T = 1500 \text{ K}$ e $T = 2000 \text{ K}$.

Analizzando questo sistema reattivo, si sono effettuate alcune prove per avvalorare le tesi formulate sulla funzione obiettivo nel capitolo 5.3. Dal punto di vista puramente matematico, senza guardare alla fisica del problema, analizzando soltanto la funzione obiettivo si può affermare che i risultati migliori sono quelli che portano alla massima minimizzazione del valore finale assunto da essa. Quindi, le prove sotto elencate (Tabella 6.1) sono state eseguite con il solo scopo di verificare quali siano i gradi di vincolo da imporre necessari per arrivare ad un

miglior risultato. Le regressioni sono state eseguite su reattori CSTR poiché hanno tempi di risoluzione ridotti e quindi è possibile eseguire più simulazioni in tempi ragionevoli.

Prova	Descrizione
A	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O e H_2
B	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 , CO e H_2O
C	4 CSTR: $\tau = 10^{-4} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 , CO e H_2O
D	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2
E	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO
F	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: H_2O
G	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 e CO
H	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 e H_2O
I	4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO e H_2O

Tabella 6.1: Descrizione delle prove effettuate per convalidare le considerazioni su quali variabili introdurre nella funzione obiettivo

I valori della funzione obiettivo raggiunta alla fine delle simulazioni sopra descritte risultano:

Prova	Funzione Obiettivo Pesata	Funzione Obiettivo Non Pesata
A	$2.43 \cdot 10^{-1}$	$6.82 \cdot 10^{-2}$
B	$2.49 \cdot 10^{-1}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$
C	$4.36 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-7}$
D	$2.26 \cdot 10^{-18}$	$8.71 \cdot 10^{-19}$
E	$9.80 \cdot 10^{-21}$	$5.42 \cdot 10^{-21}$
F	$8.08 \cdot 10^{-19}$	$1.21 \cdot 10^{-18}$
G	$6.43 \cdot 10^{-2}$	$8.66 \cdot 10^{-6}$
H	$1.83 \cdot 10^{-1}$	$1.45 \cdot 10^{-1}$
I	$2.53 \cdot 10^{-1}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.2: Valori finali assunti dalle funzione obiettivo

Analizzando questi valori, si nota come il valore più basso raggiunto dalla funzione di merito è quello ottenuto imponendo un solo grado di vincolo, ossia un'unica specie; ma, in queste

condizioni, si riesce a riprodurre esattamente una sola grandezza a scapito di tutte le altre. Per cui la scelta migliore è quella di imporre come gradi di vincolo soltanto la frazione molare di CO e di CO_2 : questo è possibile poiché, come già accennato, l'interesse è soprattutto quello di riuscire a predire in modo corretto la temperatura e poi, nel caso, la concentrazione di CO per il successivo postprocessamento e la valutazione delle emissioni.

6.1.1 Lo schema globale

Al fine di trovare il set di parametri migliori da inserire nelle espressioni delle velocità di fiamma degli schemi globali sopra descritti si sono eseguite varie regressioni combinando tipologie di fiamme e/o reattori diversi. In questo modo è stato possibile verificare l'influenza delle varie fiamme sul sistema globale.

Per lo studio della combustione del metano in aria è stata eseguita un regressione per ogni set di dati sperimentali descritto in Tabella 6.3:

Nome simulazione	Descrizione del set di dati
1	4 fiamme CFDF (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz e 300 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2
2	4 fiamme CFDF (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz e 300 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm e 3 fiamme TWIN (300 Hz, 500 Hz e 600 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2 e il profilo di velocità calcolato grazie alle fiamme TWIN
3	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$) e 4 fiamme CFDF (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz e 300 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2
4	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$), 4 fiamme CFDF (50 Hz, 100 Hz, 200 Hz e 300 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm e 3 fiamme TWIN (300 Hz, 500 Hz e 600 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2 e il profilo di velocità calcolato grazie alle fiamme TWIN

Tabella 6.3: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore

Sia le fiamme che i reattori sono simulati a pressione atmosferica. Per le fiamme si è scelto di introdurre combustibile e comburente a temperatura ambiente, 300 K.

I valori delle velocità di ingresso del combustibile e del comburente, funzione dello *strain rate*, sono riportate di seguito (Tabella 6.4):

Strain rate [Hz]	Fiamme CFDF		Fiamme TWIN	
	Velocità combustibile [cm/s]	Velocità comburente [cm/s]	Velocità combustibile [cm/s]	Velocità comburente [cm/s]
50	13.3	12.5	12.5	12.5
100	26.5	25.0	25.0	25.0
200	53.0	50.0	50.0	50.0
300	79.6	75.0	75.0	75.0
500	132.6	125.0	125.0	125.0
600	159.1	150.0	150.0	150.0

Tabella 6.4: Relazione fra *strain rate* e valore della velocità di ingresso della miscela metano- aria

Ci si è avvalsi della stesso set di esperimenti per ottimizzare la cinetica sia dello schema a 4 step (G4) che di quello a 6 step (G6).

Per poter eseguire un'ottimizzazione è necessario fornire ai parametri dei valori di primo tentativo: per lo schema G4 e per le prime quattro reazioni di quello a 6 step si sono utilizzati i valori proposti da Jones e Lindstedt (1988), mentre quelli delle reazioni che coinvolgono l'etilene sono stati valutati partendo dallo schema dettagliato.

I parametri ottenuti a seguito del processo di regressione sono riportati in Tabella 6.5e in Tabella 6.6 rispettivamente per lo schema globale a 4 step e per quello a 6 step.

Parametro	Valori primo tentativo	G4-1	G4-2	G4-3	G4-4
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$4.6 \cdot 10^{10}$	$4.5 \cdot 10^{11}$
T_1^{att}	15105	16323	17665	16636	15953
β_1	0	≈ 0	≈ 0	-0.05	0.11
$\lambda_1^{CH_4}$	0.50	0.56	0.34	0.50	0.25
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.34	1.75	1.30	1.67
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$	$3.7 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^9$
T_2^{att}	15105	15433	12646	12343	12000
β_2	0	≈ 0	-0.02	0.06	-0.04
$\lambda_2^{CH_4}$	1.00	0.96	1.20	1.18	1.20
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	0.98	1.20	0.80	1.12
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$4.1 \cdot 10^9$	$6.2 \cdot 10^9$	$3.0 \cdot 10^9$	$2.6 \cdot 10^{10}$
T_3^{att}	10070	10071	7001	10120	13070
β_3	0	≈ 0	0.01	-0.03	-0.04
λ_3^{CO}	1.00	0.98	1.20	1.06	1.12
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	1.09	0.83	0.94	0.88
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$1.7 \cdot 10^{15}$	$7.6 \cdot 10^{15}$	$3.0 \cdot 10^{15}$	$2.5 \cdot 10^{16}$
T_4^{att}	20141	20655	19918	20095	19808
β_4	-1.00	1.03	-0.99	-0.88	-1.05
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.25	0.27	0.31	0.25
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.55	1.53	1.65	1.64
Valore Funzione Obiettivo		$2.455 \cdot 10^{-2}$	$5.693 \cdot 10^{-1}$	$2.863 \cdot 10^{-2}$	$4.261 \cdot 10^{-1}$

 Tabella 6.5: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 4 step. Unità di misura: *cal, mol, l, s*.

Parametro	Valori primo tentativo	G6 - 1	G6 - 2	G6 - 3	G6 - 4
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{10}$	$5.7 \cdot 10^{11}$	$1.8 \cdot 10^{10}$	$9.2 \cdot 10^{11}$
T_1^{att}	15105	16934	17073	16823	17929
β_1	0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$\lambda_1^{CH_4}$	0.50	0.57	0.49	0.59	0.55
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.11	1.27	1.16	1.12
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$2.2 \cdot 10^9$	$2.7 \cdot 10^8$	$2.5 \cdot 10^8$	$9.3 \cdot 10^6$
T_2^{att}	15105	15365	14666	14735	145812
β_2	0	0.02	≈ 0	-0.03	≈ 0
$\lambda_2^{CH_4}$	1.00	1.12	0.86	0.98	1.19
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	0.86	0.94	1.12	1.17
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$6.2 \cdot 10^9$	$5.8 \cdot 10^9$	$3.2 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^9$
T_3^{att}	10070	1213	9634	10659	8354
β_3	0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.01
λ_3^{CO}	1.00	0.87	1.20	0.99	1.08
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	1.20	0.94	1.05	1.07
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	$7.5 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{15}$	$8.6 \cdot 10^{15}$
T_4^{att}	20141	18857	20000	21981	19525
β_4	-1.00	-0.99	-0.99	-0.63	-0.93
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.21	0.25	0.32	0.25
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.65	1.48	1.62	1.55
A_5	$1.0 \cdot 10^{10}$	$4.8 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^{12}$	$1.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^{12}$
T_5^{att}	15105	14336	13198	12472	16126
β_5	0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$\lambda_5^{CH_4}$	1.50	1.28	1.74	1.50	1.41
A_6	$1.0 \cdot 10^{13}$	$4.1 \cdot 10^{12}$	$3.2 \cdot 10^{13}$	$1.4 \cdot 10^{12}$	$2.7 \cdot 10^{12}$
T_6^{att}	23000	24690	24224	23450	22899
β_6	0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-0.01
$\lambda_6^{C_2H_4}$	0.50	0.48	0.25	0.26	0.33
$\lambda_6^{O_2}$	1.25	1.25	1.58	1.36	1.30
Valore Funzione Obiettivo		$1.774 \cdot 10^{-2}$	$1.717 \cdot 10^{-1}$	$1.703 \cdot 10^{-2}$	$1.583 \cdot 10^{-1}$

Tabella 6.6: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 6 step. Unità di misura: *cal, mol, l, s*.

Nelle Tabella 6.5 e Tabella 6.6 vengono inoltre riportati i valori finali assunti dalla funzione obiettivo normalizzati rispetto il valore da essa assunto con i parametri di primo tentativo. Il confronto fra il valore iniziale e quello finale assunto effettivamente dalla funzione obiettivo è riportato in Tabella 6.7.

	G4 - 1	G4 - 2	G4 - 3	G4 - 4
Iniziale	$7.104 \cdot 10^{-1}$	$9.031 \cdot 10^{-1}$	1.134	1.327
Finale	$1.744 \cdot 10^{-2}$	$5.142 \cdot 10^{-1}$	$3.248 \cdot 10^{-2}$	$5.655 \cdot 10^{-1}$

	G6 - 1	G6 - 2	G6 - 3	G6 - 4
Iniziale	$5.326 \cdot 10^{-1}$	$7.350 \cdot 10^{-1}$	$9.506 \cdot 10^{-1}$	1.159
Finale	$9.448 \cdot 10^{-3}$	$1.263 \cdot 10^{-1}$	$1.619 \cdot 10^{-2}$	$1.834 \cdot 10^{-1}$

Tabella 6.7: Valore assunto dalla funzione obiettivo prima e dopo il processo di regressione

Confrontando i valori assunti dalla funzione obiettivo (Tabella 6.7) si osserva che l'introduzione delle reazioni di pirolisi diminuisce lo scarto esistente fra il modello molecolare e quello dettagliato; inoltre, comparando gli stessi casi, la regressione sullo schema a 6 step porta ad un risultato migliore: la funzione obiettivo assume un valore minore. Questo è spiegabile poiché, introducendo un'ulteriore specie, si lascia più libertà al sistema di muoversi. Inoltre si nota che aumentando il numero di set di esperimenti con cui confrontarsi il valore iniziale della funzione obiettivo aumenta: questo è dovuto al fatto che aumenta il numero di profili con cui confrontarsi e di conseguenza l'errore iniziale.

Osservando le costanti cinetiche si notano dei grandi scostamenti fra i valori di primo tentativo e quelli assunti a seguito del processo di regressione: in alcuni casi si riscontrano anche variazioni di alcuni ordini di grandezza. Per questo motivo, è stata eseguita una analisi di sensitività sugli schemi formulati; a tal fine si è studiata una fiamma a controdiffusione a strain rate 150 Hz in cui si alimenta la miscela combustibile a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

Si nota che la reazione fra il CH_4 e H_2O a dare CO e H_2 , in cui in funzione del set di dati utilizzato si riscontrano grandi variazioni, non è cineticamente controllata: infatti, assegnando qualunque valore al fattore di frequenza non si riscontrano cambiamenti sul risultato finale.

In tutti gli schemi si osserva che la reazione cineticamente controllante è quella che porta alla formazione dell'acqua dalle specie elementari: infatti il valore del fattore preesponentiale non subisce grandi cambiamenti. Inoltre, come ci si aspettava, l'ossidazione del metano è più controllante rispetto alla pirolisi: questo implica che il metano, essendo una molecola piccola, tende ad ossidarsi piuttosto che pirolizzare.

Rappresentando i profili di temperatura e delle frazioni molari delle specie (Figura 6.2), si osservano sia dei miglioramenti che dei peggioramenti rispetto a quelli valutati con i parametri iniziali: questo è dovuto ad una limitazione intrinseca dell'ottimizzatore. Infatti, avendo inserito più tipologie di fiamme e reattori, non è possibile riuscire a cogliere esattamente tutti i valori ottenuti con un modello dettagliato, ma si cerca di diminuire il più possibile lo scarto fra i risultati calcolati con i due diversi modelli.

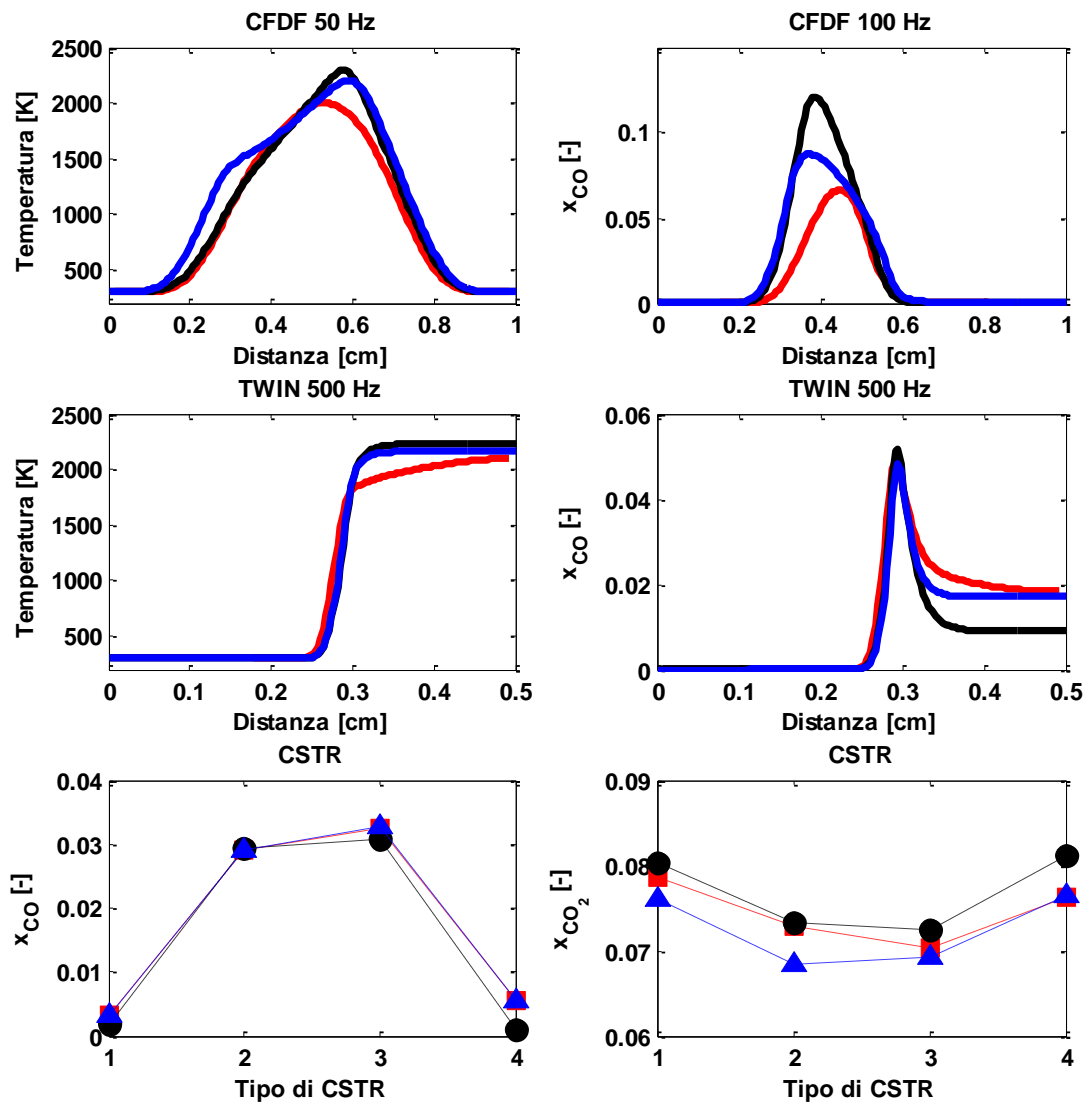


Figura 6.2: Alcuni risultati dell'ottimizzazione del caso 4 con lo schema a 4 step G4. Legenda: rosso: dato sperimentali; nero: valore di primo tentativo; blu: risultato dell'ottimizzazione. CSTR 1: $T=1500$, $\phi=0.8$; CSTR 2: $T=1500$, $\phi=1.2$; CSTR 3: $T=2000$, $\phi=1.2$; CSTR 4: $T=2000$, $\phi=0.8$

La bontà degli schemi globali formulati con i parametri ottimizzati sarà verificata in una fiamma turbolenta ricorrendo all'uso di un codice *CFD*. Nonostante ciò è possibile, anche a questo stadio, effettuare alcune considerazioni:

- A pari set di dati si ottiene un risultato migliore utilizzando lo schema a 6 step: infatti, grazie alla presenza dell'etilene, si hanno maggiori gradi di libertà e una migliore descrizione della chimica del sistema;
- Introducendo le velocità di fiamma si ottiene un peggioramento del valore assunto dalla funzione obiettivo: imponendo anche il valore che deve assumere la velocità di fiamma e quindi aumentando i gradi di vincoli i parametri hanno meno possibilità di adattamento.

6.1.2 Velocità di fiamma

Per il confronto fra i profili della velocità di fiamma fra valore sperimentale e quello ottenuto simulando gli schemi cinetici formulati con i valori ottimizzati si è ricorsi alle fiamme diffuse premiscelate poiché, grazie ad esse, è possibile ottenere un'analisi immediata e più accurata che non estrapolando il valore da calcoli effettuati su fiamme laminari twin.

Grazie al meccanismo dettagliato formulato da Glarborg et .al. (1986) si è calcolato il profilo effettivo che dovrebbe assumere questa variabile in funzione del rapporto di equivalenza ed è stato poi confrontato con i valori ottenuti con un modello semplificato.

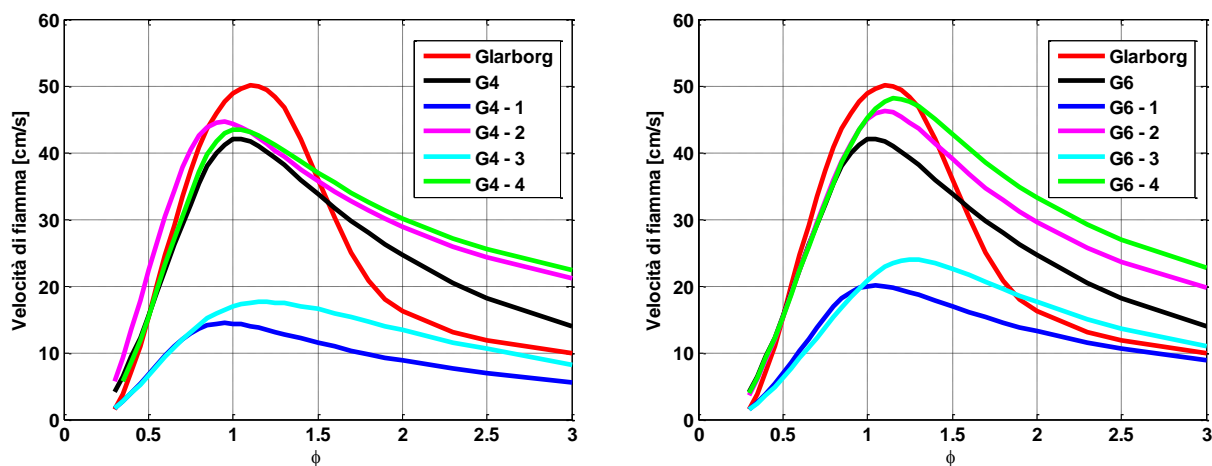


Figura 6.3: Velocità di fiamma: confronto fra il valore del modello dettagliato e quello degli schemi globali ottimizzati

Analizzando la velocità di fiamma (Figura 6.3) si nota che, qualora questa variabile non venga tenuta in considerazione all'interno della funzione obiettivo (caso 1 e 3), questa proprietà subisce un crollo repentino. Al contrario, inserendo all'interno dell'ottimizzatore anche le fiamme twin, il valore assunto dal punto massimo migliora rispetto a quello calcolato con lo schema originale proposto da Jones e Lindstedt, il quale risulta pari a quello calcolato con i

valori di primo tentativo dello schema a 6 step. Se si concentra l'attenzione sui risultati raggiunti risolvendo le fiamme premiscelate con gli schemi globali ottenuti dall'ottimizzazione dei casi 2 e 4, si osserva una predizione migliore utilizzando lo schema a 6 step. In entrambi i casi si può vedere come la previsione sia più accurata per bassi rapporti di equivalenza e come, all'aumentare di questo parametro, ci si discosti maggiormente dal valore reale. Questo scostamento è imputabile al fatto che nelle simulazioni effettuate si è imposta la velocità solo per fiamme in cui combustibile e comburente venivano miscelati in quantità stechiometriche; solo nel caso dei reattori CSTR sono stati introdotti rapporti di equivalenza diversi dall'unità. Per poter migliorare la predizione è dunque necessario inserire nel set di dati fiamme diffusive twin a rapporti di equivalenza diversi oppure includere nella regressione l'intero profilo di velocità di fiamma, ma questo implicherebbe costi computazionali eccessivi.

6.1.3 Fiamma turbolenta

È ora possibile applicare gli schemi cinetici sopradiscussi alla simulazione di fiamme diffusive turbolente, attraverso l'utilizzo del software commerciale di fluidodinamica computazionale *Fluent*® 6.3.26. In questo lavoro si ricorre a codici *CFD* soltanto al fine di confrontare gli schemi cinetici formulati e verificarne l'esattezza: per questo motivo si sono testate fiamme già studiate in lavori precedenti.

Per l'implementazione nel codice *CFD* Ansys *Fluent*® dei meccanismi cinetici sopradescritti è stata scelta come caso sperimentale una fiamma studiata nell'ambito del *TNF International Workshop on Measurement and Computation* (Barlow & Frank, 2007), per la quale sono disponibili delle misurazioni molto accurate dei campi di temperatura e delle specie chimiche principali.

È stata analizzata una fiamma non premiscelata a getto, la cui alimentazione è costituita da una miscela composta da tre parti di aria in volume e una parte di metano, la cui composizione è descritta in dettaglio ad inizio capitolo. La premiscelazione riduce significativamente la formazione di *soot* e quindi la simulazione risulta più facile poiché la fiamma irraggia meno. Inoltre, questa parziale premiscelazione porta ad una riduzione della lunghezza della fiamma, oltre che ad un suo irrobustimento, dal momento che viene limitato in maniera significativa lo scambio di calore per irraggiamento. Per questo motivo la fiamma deve operare a numeri di Reynolds sufficientemente elevati.

I valori di miscelazione sono abbastanza alti da portare la fiamma ad una combustione diffusiva, in cui è presente una sola zona di reazione vicino alla frazione stechiometrica di miscelazione, e senza significative zone di reazione nella premiscelazione.

In Figura 6.4 e in Figura 6.5 è rappresentata la fiamma turbolenta usata nella simulazione.

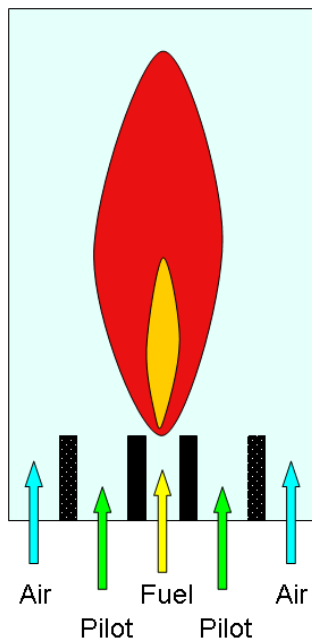


Figura 6.4: Disegno del bruciatore con fiamme pilota



Figura 6.5: Bruciatore con fiamme pilota

La camera di combustione è simmetrica attorno all'asse dell'ugello e la fiamma si sviluppa simmetricamente attorno a questo asse, permettendo di simulare il bruciatore in un dominio che è una sua sezione radiale bidimensionale, specificando l'asse di simmetria. L'ugello attraverso cui viene alimentata la portata di combustibile presenta un diametro interno pari a 7.2 mm , mentre la corona circolare intorno a questo cannello ha un diametro di 18.2 mm , da cui esce aria. L'ancoraggio della fiamma è favorito da una fiamma pilota, data dalla combustione di una miscela di O_2 , CO , CO_2 e N_2 ad una temperatura pari a circa 1880 K . La velocità di fiamma del pilota è di circa 11.4 m/s con una intensità di turbolenza del 10%.

La composizione della miscela alimentata attraverso il pilota è la seguente:

Ossigeno: $x_{O_2} = 0.0561$

Monossido di carbonio: $x_{CO} = 0.0042$

Anidride carbonica: $x_{CO_2} = 0.1141$

Azoto: $x_{N_2} = 0.8256$

La velocità del flusso di aria è pari a 0.9 m/s con una intensità della turbolenza pari al 5%, mentre la velocità del flusso di metano è di 49.6 m/s con una intensità della turbolenza del 10%. Sia combustibile che il comburente vengono alimentati a 298 K .

Le dimensioni del bruciatore sono riassunte in Tabella 6.8.

Diametro interno dell'ugello	7.2 mm
Diametro interno del pilota	7.7 mm
Spessore della parete interna del pilota	0.25 mm
Diametro esterno del pilota	18.2 mm
Spessore della parete esterna del pilota	0.35 mm
Larghezza totale bruciatore	18.9 mm
Lunghezza del bruciatore	72 mm

Tabella 6.8: Dimensioni del bruciatore

Il campo computazionale ha una lunghezza complessiva di 720 mm e una larghezza pari a 300 mm.

Essendo la risoluzione del problema di tipo numerico, è necessario suddividere il dominio geometrico in volumi computazionali di piccole dimensioni (elementi o celle), all'interno dei quali vengono discretizzate e risolte le equazioni di bilancio. La *mesh* utilizzata per effettuare le simulazioni, con un ingrandimento che permette di valutarne le caratteristiche, è rappresentata in Figura 6.6. Utilizzando una mesh fitta solo nella zona di miscelazione delle correnti e nella sezione in cui si sviluppa la fiamma è stato possibile ottenere una griglia abbastanza leggera, composta da 12640 elementi.

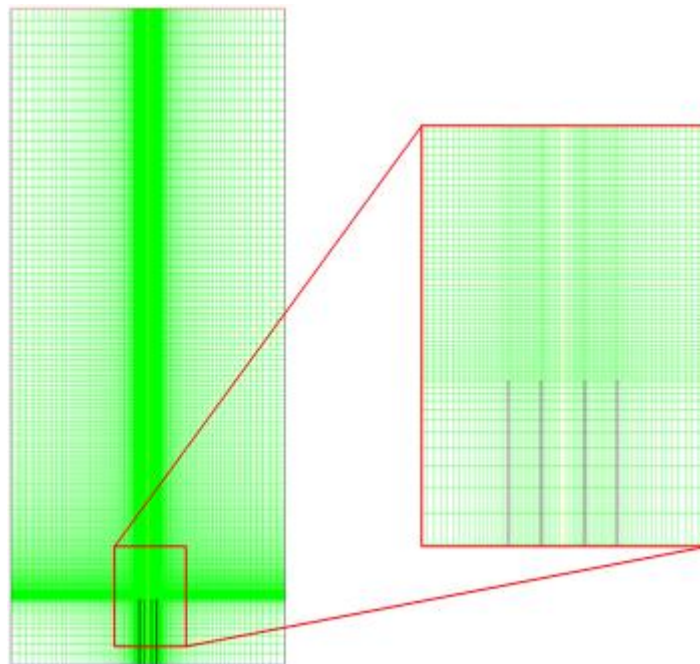


Figura 6.6: Mesh utilizzata per la simulazione CFD

Per mostrare la struttura della fiamma di seguito verranno riportate le mappe bidimensionali (Figura 6.7 e Figura 6.8) delle grandezze fondamentali ottenute risolvendo la fiamma con un meccanismo dettagliato.

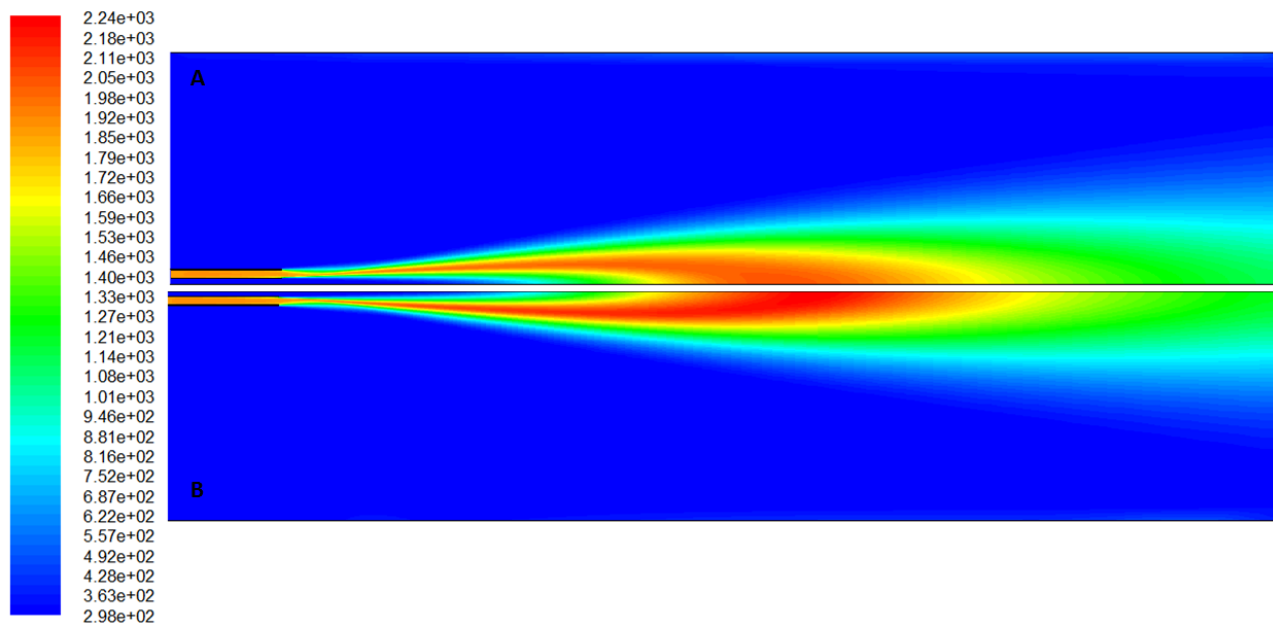


Figura 6.7: Campo di temperatura. Unità di misura: K. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = G6_3

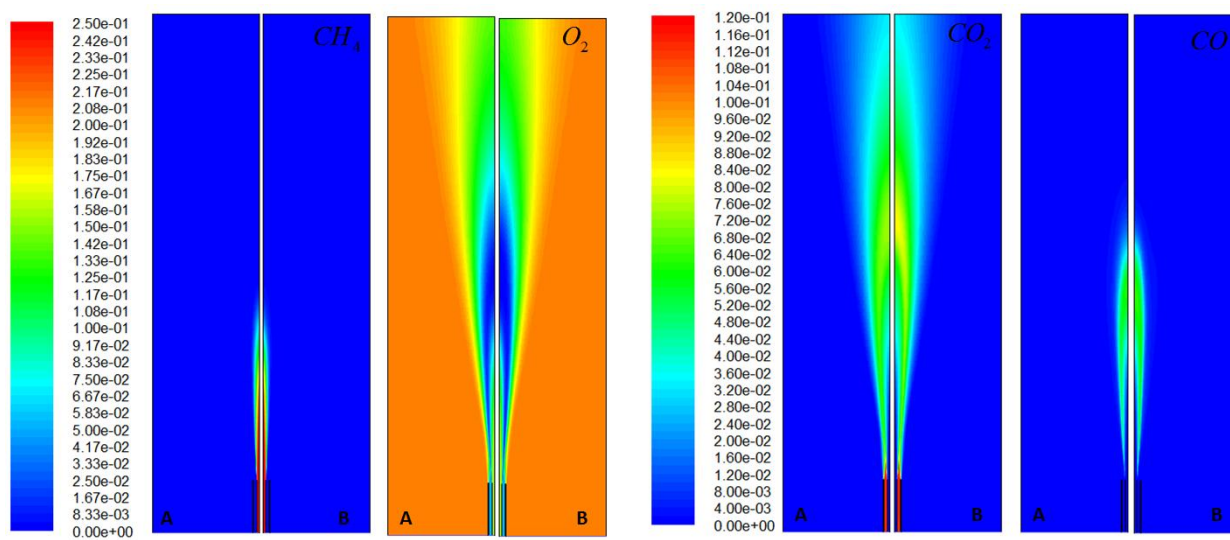


Figura 6.8: Campo della frazione molare di diverse specie. Legenda: A= meccanismo dettagliato; B = G6_3

6.1.3.1 Risultati delle simulazioni

In questa sezione si confronteranno i risultati ottenuti simulando il meccanismo dettagliato di proposto da Glarborg et al. (1986) con quelli globali ottimizzati. Si riporteranno i profili assiali di temperatura e delle specie molecolari principali.

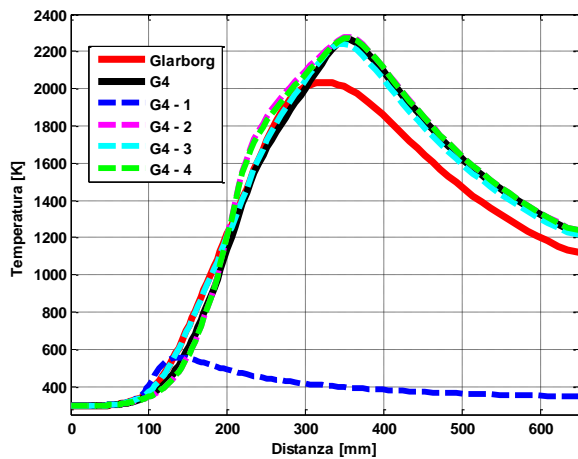


Figura 6.9: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli a 4 step

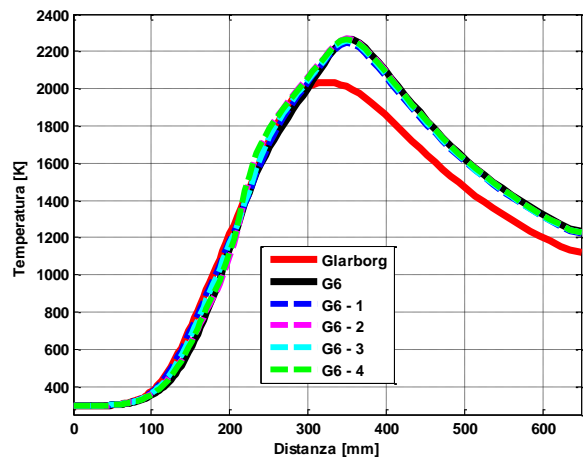


Figura 6.10: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli a 6 step

In Figura 6.9 e Figura 6.10 è riportato il profilo assiale della temperatura calcolato con i diversi schemi cinetici ottimizzati: nonostante nelle fiamme laminari si avesse un miglioramento sul picco di temperatura, nel caso di fiamme turbolente con entrambi i meccanismi questa variabile continua ad essere sovrastimata di circa 250 K. Questo potrebbe essere imputabile al fatto che nei meccanismi molecolari non sono presenti reazioni radicaliche che, essendo endotermiche, tendono a ridurre la temperatura complessiva del sistema. A causa di questa sovrastima non è possibile eseguire analisi successive sulla stima degli inquinanti che si potrebbero formare poiché sono molto dipendenti dalla temperatura del sistema.

Simulando la fiamma con i parametri risultanti dall'ottimizzazione del caso 1 con lo schema a 4 step, si osserva che questa non riesce a sostenersi. La fiamma simulata con il codice *CFD* si trova in condizioni prossime a quelle critiche per cui il set di parametri trovati potrebbe portare le condizioni nella zona di estinzione: quindi per verificare effettivamente se lo schema G4_1 è efficace bisognerebbe testarlo su un'altra fiamma più stabile di quella presa in esame in questo lavoro.

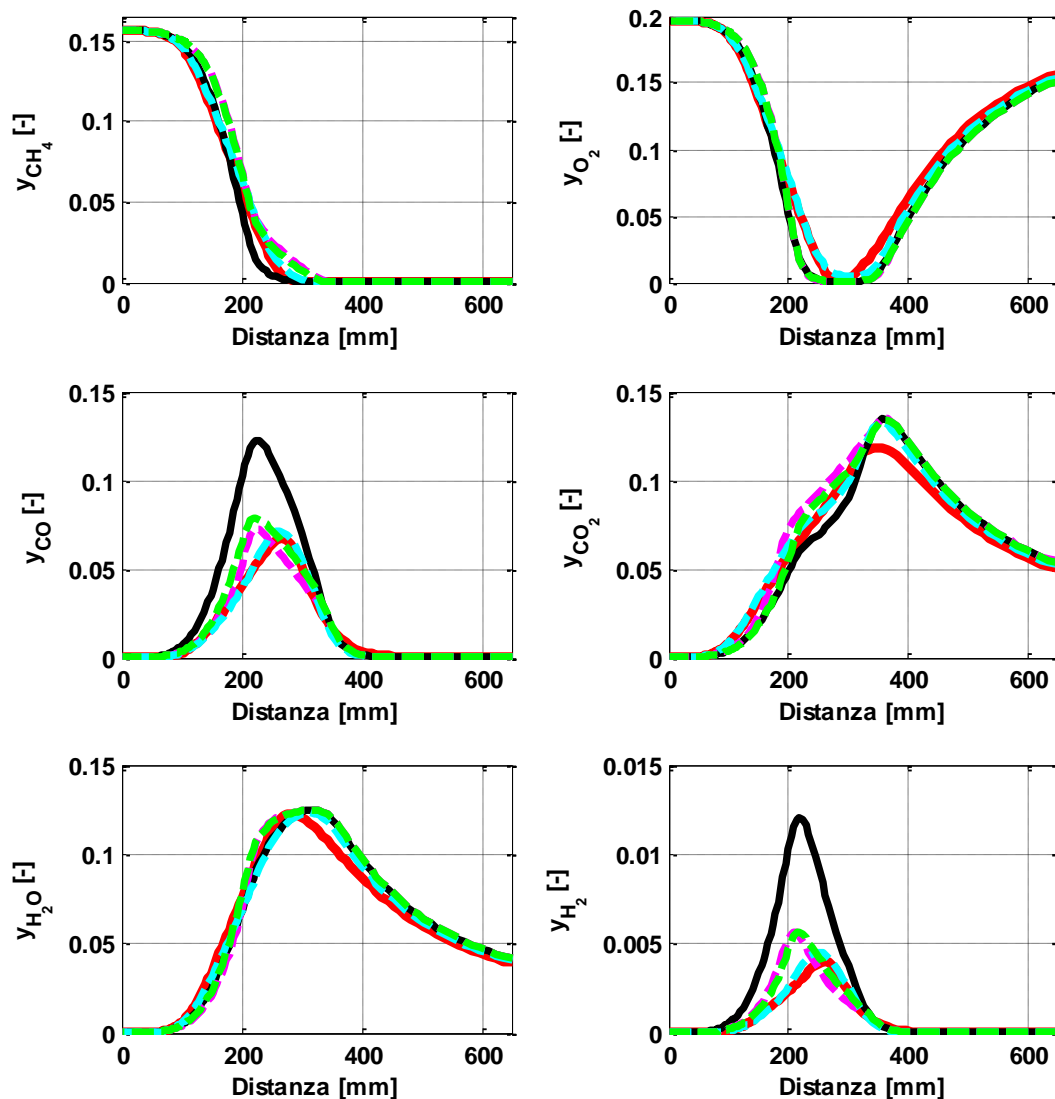


Figura 6.11: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G4; linea tratteggiata magenta: G4_2; linea tratteggiata azzurra: G4_3; linea tratteggiata verde: G4_4.

Dalla Figura 6.11 si osserva come tutte le cinetiche ottimizzate migliorano le predizioni rispetto quelle effettuate con lo schema molecolare proposto da Jones e Lindstedt (1988): in particolare, lo schema G4_3 risulta il migliore. Infatti nell'ottimizzazione di questo schema è stata tenuta in considerazione la retrodiffusione grazie all'introduzione dei reattori CSTR. Questo conferma che nelle fiamme turbolente questa variabile assume elevata importanza. Il picco di CO_2 , posizionato intorno ai 300 mm dalla fine dell'ugello, continua ad essere sovrastimato con tutti gli schemi proposti.

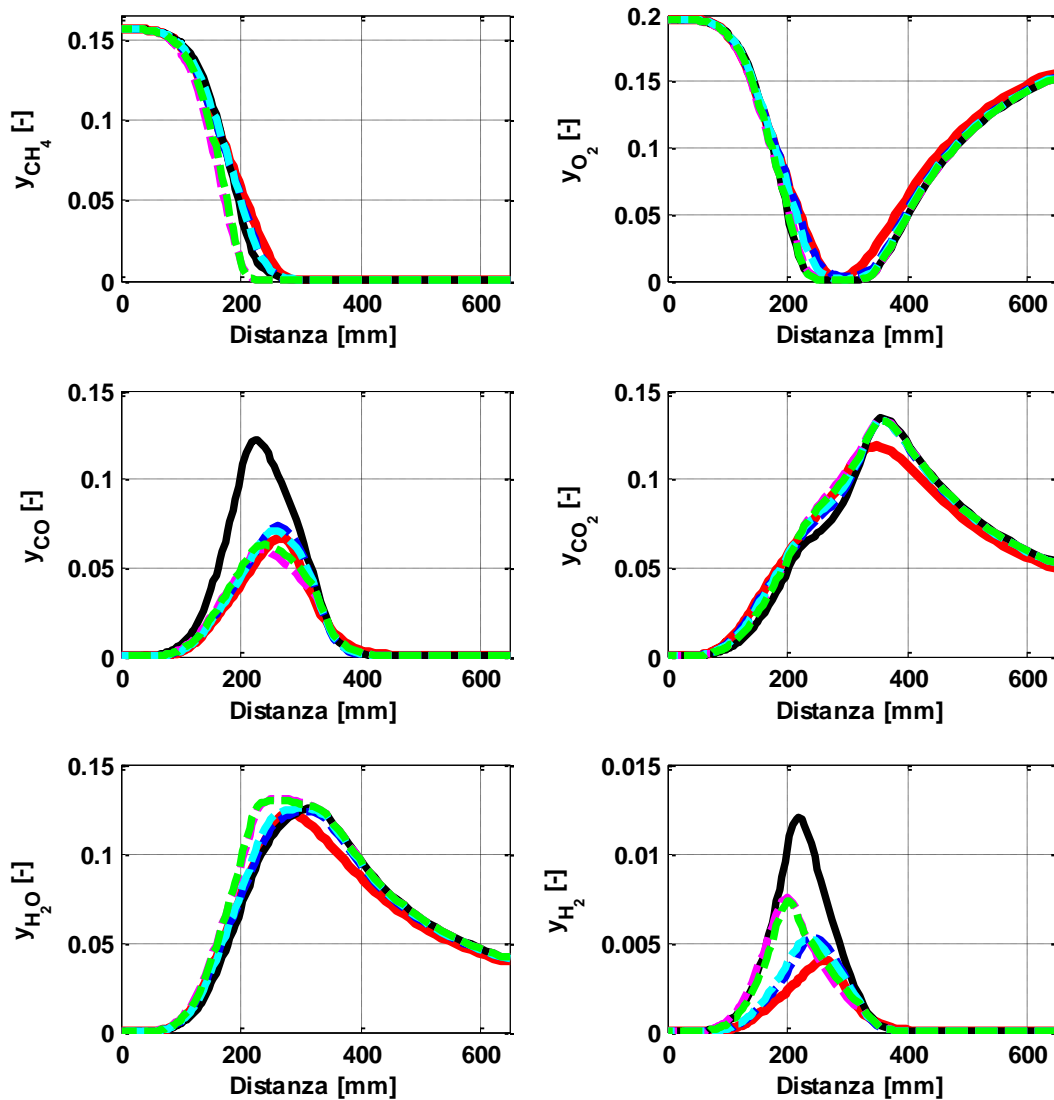


Figura 6.12: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G6; linea tratteggiata blu: G6_1; linea tratteggiata magenta: G6_2; linea tratteggiata azzurra: G6_3; linea tratteggiata verde: G6_4.

Dalla Figura 6.12 si osserva che introducendo un specie intermedia rappresentante dei prodotti di pirolisi, in questo caso l'etilene, la reazione avviene più velocemente: in questo schema il metano può subire due reazioni competitive per cui, avendo la possibilità di seguire anche un cammino pirolitico e quindi formare un numero maggiore di prodotti, si consuma più velocemente. Lo stesso succede all'ossigeno il quale deve ossidare il combustibile e gli intermedi che si formano.

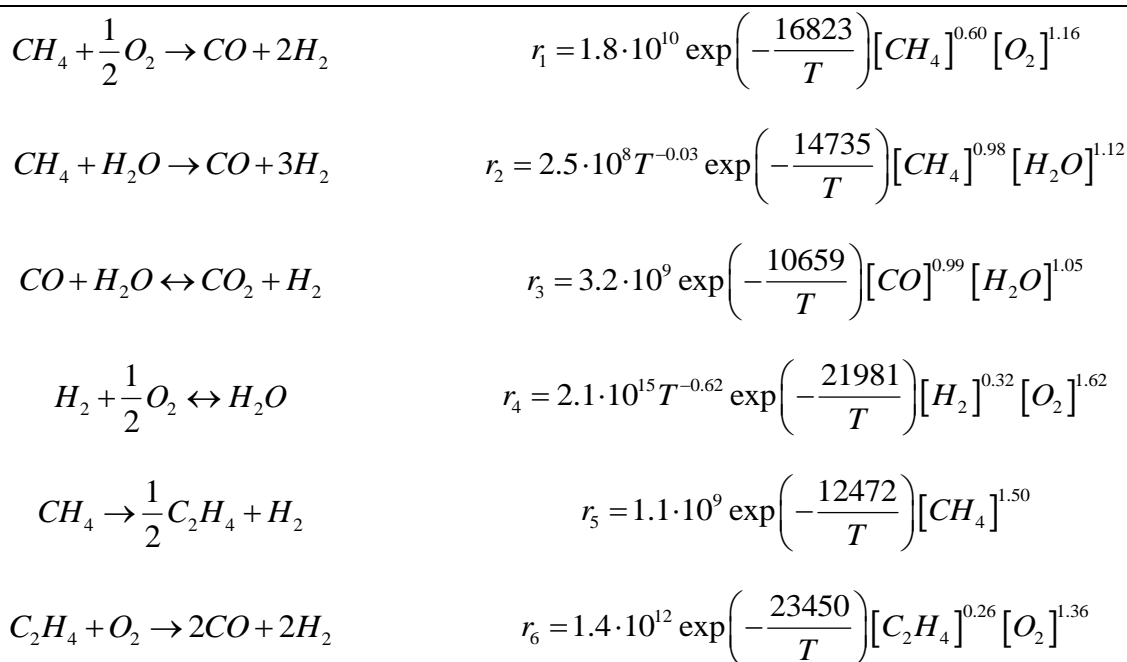
Confrontando le stesse ottimizzazioni eseguite sullo stesso set di dati (Appendice B) si osserva che l'introduzione dei reattori CSTR diminuisce lo scarto esistente fra i risultati ottenuti con il meccanismo a 4 step e quelli calcolati con quello a 6 step.

Se si confrontano i profili calcolati con i due schemi cinetici globali, ottimizzati dallo stesso caso, (Appendice B) si nota che non sempre l'introduzione di un'ulteriore specie intermedia apporta dei miglioramenti ai risultati ottenuti con lo schema a 4 step.

6.1.4 Considerazioni

Dallo studio effettuato sulla combustione del metano in aria si può affermare che gli schemi cinetici globali fino ad ora sintetizzati sovrastimano sempre la temperatura, mentre riescono ad apportare miglioramenti anche significativi alle concentrazioni delle specie. Questo potrebbe essere imputabile al fatto che il caso turbolento preso in considerazione è fluidodinamicamente controllato, quindi anche a seguito di variazioni significative della cinetica non si osservano miglioramenti significativi. La convalida andrebbe quindi ripetuta in un'altra fiamma dove gli effetti cinetici risultano più importanti.

Lo schema cinetico ridotto che, in questa analisi, risulta migliore è il seguente:



Unità di misura: *cal, mol, l, s.*

6.2 METANO IN OSSIGENO

In questo capitolo si analizzeranno opportuni schemi cinetici globali validi sotto le condizioni di ossicombustione, ossia quando si esegue una combustione arricchita in ossigeno. L'ossicombustione è una importante tecnologia impiegata per controllare le emissioni di CO_2 , in quanto rende più semplice il successivo sequestro per un eventuale stoccaggio. Inoltre, viene impiegata in molte applicazioni industriali, quali la fusione di materiali metallici, la produzione del vetro e la calcinazione dei minerali, in cui sono richiesti un elevato fabbisogno di energia e il raggiungimento di alte temperature non ottenibili mediante processi di combustione tradizionali se non attraverso elevati preriscaldamenti dell'aria. Inoltre, i processi di ossicombustione riducono i tempi per il raggiungimento del regime dei sistemi e ciò è estremamente utile nel caso di processi che richiedono frequenti cambiamenti di marcia o che lavorano in discontinuo. Associate all'ossicombustione vi sono problematiche inerenti alla resistenza meccanica e termica dei materiali impiegati per la realizzazione dei bruciatori e dei forni, alle difficoltà che possono essere incontrate, in termini di sicurezza, a causa dell'utilizzo di ossigeno puro e alle possibili emissioni di specie inquinanti, tra cui principalmente ossidi di azoto. Questi possono formarsi a causa delle inevitabili infiltrazioni di aria dall'esterno e dell'azoto presente nell'alimentazione (Castiglioni & Croci, 2008). Per questi motivi è utile riuscire a individuare un opportuno schema cinetico semplificato che possa essere impiegato in codici *CFD* per prevedere situazioni reali ottenendo risposte in tempi ridotti.

Nel caso preso in esame in questo lavoro, al fine di non imbattersi in problemi numerici, soprattutto nella simulazione *CFD*, come comburente non si è usato ossigeno puro ma si è coalimentata insieme anche una minima frazione di azoto. Quindi, la composizione della miscela di cui ci si è avvalsi per le simulazioni risulta:

- Combustibile:
Metano: $x_{CH_4} = 1.0$

- Comburente:
Ossigeno: $x_{O_2} = 0.989$
Azoto: $x_{N_2} = 0.011$

6.2.1 Lo schema globale

Rifacendosi al lavoro di Frassoldati et al. (2009), lo schema cinetico globale indagato nel caso di ossicombustione è quello proposto da Jones e Lindstedt (1988) a cui sono state aggiunte due reazioni di dissociazione che portano alla formazione di radicali. Lo schema, denominato per semplicità GO5, è composto dalle seguenti sei reazioni:



Anche per queste reazioni la velocità di reazione è scritta in forma di Arrhenius modificata (equazione 5.1).

Lavorando in condizioni di ossicombustione si raggiungono temperature più elevate rispetto a quelle che si riscontrano in aria: solitamente si può arrivare a valori superiori i 2500 K. A queste temperature, l'equilibrio $CO - CO_2$ è spostato verso la CO e l'equilibrio $H_2 - H_2O$ prevede una quantità significativa di H_2 ; inoltre, l'elevata presenza di radicali limita fortemente il calore rilasciato. Per questo motivo è stato necessario introdurre le due reazioni radicaliche: infatti, negli studi effettuati in precedenza (Frassoldati, Cuoci, Faravelli, & Ranzi, 2009), analizzando la temperatura adiabatica di fiamma si è visto che il meccanismo proposto da Jones e Lindstedt (1988) sovrastima di molto questa variabile rispetto a quella predetta da un meccanismo dettagliato. Nel caso in cui si introduca soltanto la reazione di dissociazione dell'acqua a formare i radicali OH e H , nonostante la riduzione del *gap*, la temperatura adiabatica continua ad essere sovrastimata; si rende quindi necessaria anche la presenza del radicale O , formato a seguito della dissociazione dell'ossigeno, in modo da prevedere correttamente questa grandezza.

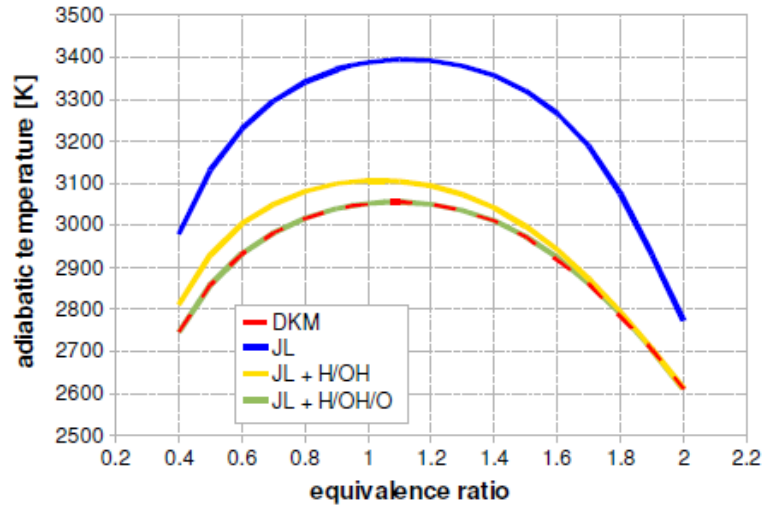


Figura 6.13: Temperatura adiabatica di fiamma per un sistema CH_4/O_2 (Frassoldati, Cuoci, Faravelli, & Ranzi, 2009)

Quindi l'introduzione delle reazioni 6.16 e 6.17 è necessaria se si vuole ottenere una previsione corretta della temperatura raggiunta in una fiamma arricchita in ossigeno.

Al fine di rendere lo schema cinetico molecolare il più versatile possibile, si è ricorso al modello dettagliato proposto da Glarborg et al. (1986) in modo da poter generare un opportuno set di dati sperimentali da fornire successivamente all'ottimizzatore.

Per la regressione dei parametri cinetici presenti del modello, in queste particolari condizioni si sono preparati dei set di dati ricorrendo a fiamme diffusive laminari a controdiffusione operanti a diversi *strain rate* e a reattori CSTR per riuscire a cogliere i problemi legati alla retrodiffusione (che in questo caso è particolarmente sentito (Figura 6.14)).

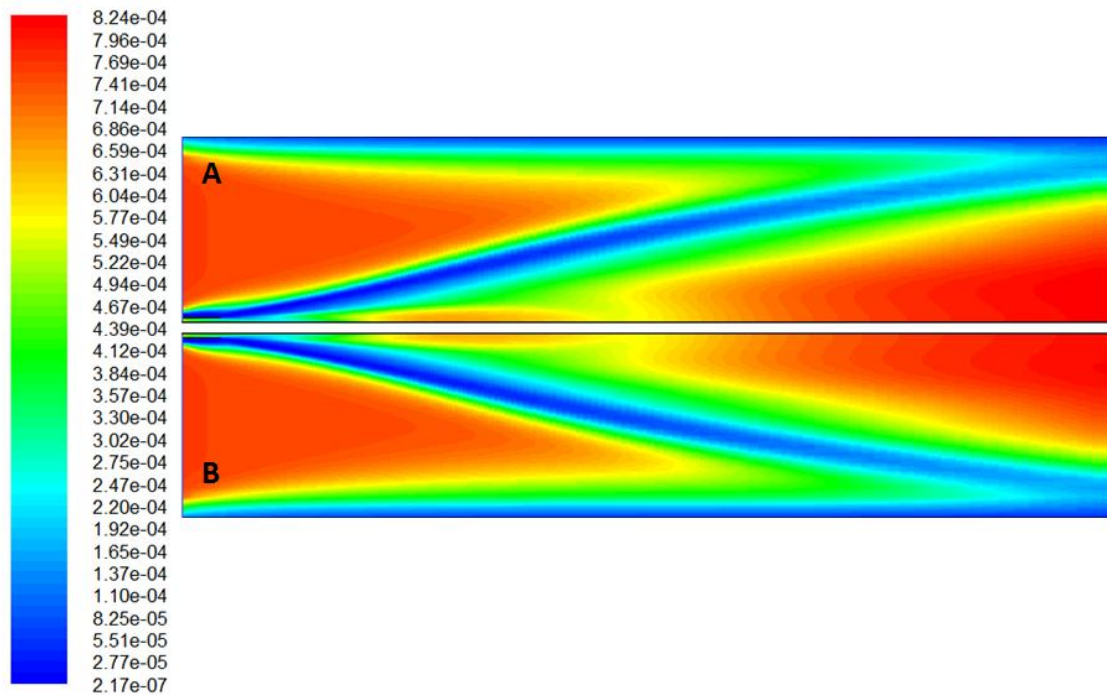


Figura 6.14: Campo di viscosità turbolenta. Unità di misura: kg/(m s). Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3

Anche in questo caso per determinare il tempo di residenza migliore a cui simulare i reattori CSTR si sono analizzati gli andamenti delle frazioni molari delle specie molecolari presenti nello schema ridotto in funzione del tempo di residenza. Analizzando miscele a diversi rapporti di equivalenza, si è optato per adottare un tempo di residenza pari a $\tau = 10^{-2}$ s.

Lavorando in condizioni di ossicombustione si raggiungono temperature più elevate rispetto a quelle della combustione in aria, per cui si è stabilito di simulare i reattori CSTR a valori maggiori di questa variabile, ossia a $T = 1800$ K e $T = 2500$ K. Per quanto riguarda il rapporto di equivalenza da assegnare si è optato ancora per la scelta di una combustione ricca e una combustione povera, ossia per $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$.

L'introduzione delle velocità di fiamma attraverso la simulazione di fiamme laminari twin, così che i tempi computazionali non diventino eccessivi, non è stata possibile a causa della particolare forma assunta dal profilo della velocità (Figura 6.15). Infatti, si può notare come una volta raggiunto il valore minimo, la velocità passa immediatamente al suo valore massimo formando un "ginocchio" e, poiché questi valori si trovano all'incirca alla stessa distanza dall'ugello, in questa zona si hanno pochi punti che descrivono il profilo assunto da questa variabile. Quindi, simulando uno schema cinetico globale e costruendo una griglia equispaziata, necessaria per effettuare una regressione, non si riesce a cogliere in modo corretto il valore assunto dal minimo poiché dipende fortemente dal numero di punti presenti nella zona critica.

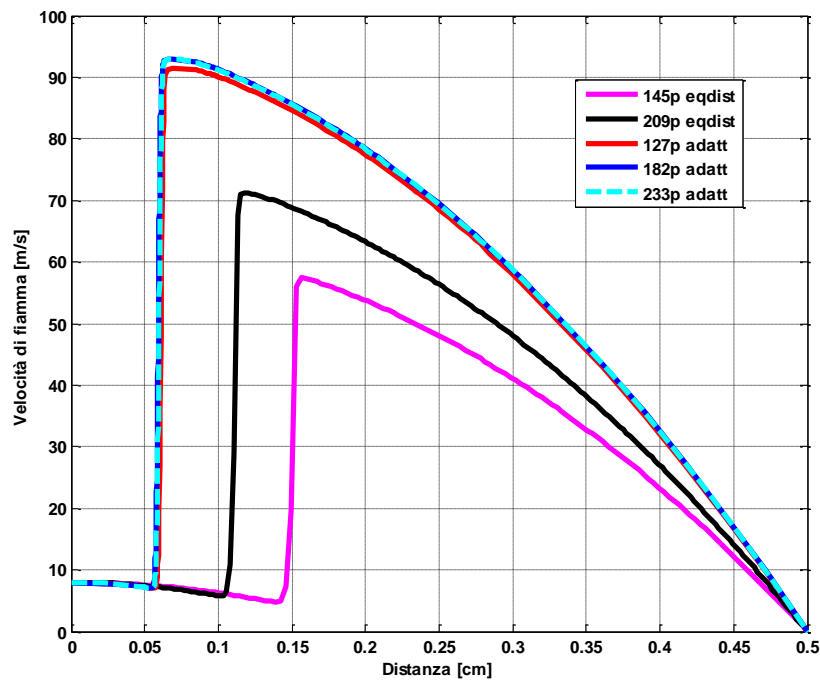


Figura 6.15: Profilo della velocità di una fiamma diffusiva twin in cui il combustibile entra a 800 cm/s simulata con griglie aventi numero di celle differenti. In legenda: p = punti, eqdist = griglia equispaziata, adatt = griglia adattiva

Dal grafico (Figura 6.15) si nota che, utilizzando una griglia equispaziata, ossia costruita in modo che, partendo da un numero ridotto di punti, ad ogni iterazione viene posizionato un nuovo punto fra due già esistenti, in prossimità della zona critica si hanno pochi punti che riescano a descriverla. Al contrario, ricorrendo ad una griglia adattiva, ossia una griglia che, analizzando i gradienti presenti all'interno della cella, inserisce un nuovo punto fra i due che presentano un gradiente maggiore, si riesce ad aumentare il numero di punti che descrivono il "ginocchio": in questo modo si nota che, dopo un certo valore, l'aumento del numero dei punti non influenza più la posizione del minimo.

Quindi, poiché l'ottimizzatore lavora con una griglia a passo costante, studiando l'ossidazione del metano non è stato possibile introdurre informazioni sulla velocità di fiamma all'interno dell'ottimizzazione.

Per quanto concerne i gradi di libertà da fornire alla funzione obiettivo si è optato di lasciare liberi di muoversi tutti i parametri presenti nella formula della velocità di reazione, tranne gli esponenti delle concentrazioni presenti nelle espressioni delle reazioni radicaliche.

Essendo maggiormente interessati a cogliere la temperatura e la concentrazione di CO , presente nel sistema, come gradi di vincolo si sono imposti la temperatura e la frazione molare di CO e di CO_2 .

Si sono eseguite alcune ottimizzazioni sui reattori CSTR per verificare che, anche sotto queste condizioni, si possono trarre le stesse conclusioni che nel caso della combustione in aria. Le prove sono riassunte in Tabella 6.9:

Prova	Funzione obiettivo
4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1800 K$ e $T = 2500 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O e H_2	$7.06 \cdot 10^{-1}$
4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1800 K$ e $T = 2500 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 , CO e H_2O	$1.16 \cdot 10^{-3}$
4 CSTR: $\tau = 10^{-2} s$, $T = 1800 K$ e $T = 2500 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$, specie: CO_2 e CO	$5.62 \cdot 10^{-5}$

Tabella 6.9: Prove effettuate per analizzare il valore assunto dalla funzione obiettivo

In condizioni di ossicombustione, però, si forma una quantità non trascurabile di radicali, ed avendone inseriti nello schema cinetico, si è ritenuto più opportuno fissare la concentrazione di uno di essi in modo da migliorare le predizioni anche sulle altre specie. Si è dunque scelto di vincolare la concentrazione del radicale OH . In questo modo si vincola anche la quantità di acqua formata: infatti, per formare acqua, l' H_2 deve reagire con l' O_2 , ma in questo modo una minore quantità di quest'ultimo ha la possibilità di ossidare il reagente per formare CO ; inoltre, si sfavorisce anche la reazione 6.13 che porta alla formazione di ulteriore CO , poiché l'acqua è presente come reagente in due reazioni competitive.

Per trovare il set di valori migliore da fornire ai parametri cinetici dello schema soprascritto si sono eseguite diverse regressioni per stabilire quale portasse ad un risultato migliore.

Per lo studio dell'ossicombustione del metano sono state svolte le seguenti simulazioni (Tabella 6.10):

Nome simulazione	Descrizione del set di dati
1	4 fiamme CFDF (100 Hz, 300 Hz, 600 Hz e 1000 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO ₂
2	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2}$ s, $T = 1500$ K e $T = 2000$ K, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$) e 4 fiamme CFDF (100 Hz, 300 Hz, 600 Hz e 1000 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO ₂
3	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2}$ s, $T = 1500$ K e $T = 2000$ K, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$) e 4 fiamme CFDF (100 Hz, 300 Hz, 600 Hz e 1000 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO, di CO ₂ e di OH

Tabella 6.10: Descrizione del set di dati sperimentali

Tutti i sistemi reattivi operano a pressione atmosferica. Inoltre nelle fiamme CFDF combustibile e comburente vengono alimentati a 298 K.

In Tabella 6.11 sono riportati i valori delle velocità di ingresso del combustibile e del comburente in funzione dello *strain rate* per le fiamme CFDF:

Strain rate [Hz]	Velocità Combustibile [cm/s]	Velocità Comburente [cm/s]
100	35.3	25.0
300	106.0	75.0
600	212.0	150.0
1000	353.3	250.0

Tabella 6.11: Relazione fra *strain rate* e valore della velocità di ingresso del combustibile e del comburente

I parametri di primo tentativo inseriti nello schema cinetico globale di partenza sono quelli proposti da Jones e Lindstedt (1988) per le prime quattro reazioni e quelli presenti negli schemi meccanicistici per quelle di dissociazione radicalica. Questi valori sono riportati insieme a quelli ottenuti a seguito della regressione in Tabella 6.12.

Parametro	Valori primo tentativo	GO5 - 1	GO5 - 2	GO5 - 3
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$2.9 \cdot 10^{11}$	$2.5 \cdot 10^{13}$	$6.7 \cdot 10^{12}$
T_1^{att}	15105	14543	12510	15151
β_1	0	≈ 0	-0.03	≈ 0
$\lambda_1^{CH_4}$	0.50	0.35	0.46	0.45
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.20	1.01	1.34
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$3.9 \cdot 10^8$	$1.4 \cdot 10^9$	$8.4 \cdot 10^8$
T_2^{att}	15105	16519	13868	15509
β_2	0	≈ 0	-0.03	0.01
$\lambda_2^{CH_4}$	1.00	0.80	0.80	0.87
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	0.80	1.15	1.14
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$9.1 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^9$
T_3^{att}	10070	12005	11153	11046
β_3	0	0.03	≈ 0	-0.02
λ_3^{CO}	1.00	0.96	1.04	1.06
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	1.02	0.95	0.90
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$4.6 \cdot 10^{18}$	$4.6 \cdot 10^{16}$	$5.0 \cdot 10^{17}$
T_4^{att}	20141	19345	22063	24534
β_4	-1.00	-1.03	-1.07	-0.96
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.30	0.26	0.10
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.46	1.49	1.72
A_5	$1.5 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{11}$	$3.7 \cdot 10^7$
T_5^{att}	56500	57871	57390	57284
β_5	0	0.01	≈ 0	0.01
$\lambda_5^{O_2}$	1.00	1.00	1.00	1.00
A_6	$2.3 \cdot 10^{22}$	$1.7 \cdot 10^{22}$	$2.1 \cdot 10^{22}$	$2.2 \cdot 10^{22}$
T_6^{att}	60000	60015	60306	59811
β_6	-3.00	-2.24	-2.00	-2.02
$\lambda_6^{H_2O}$	1.00	1.00	1.00	1.00
Valore Funzione Obiettivo		$1.815 \cdot 10^{-1}$	$3.176 \cdot 10^{-2}$	$7.102 \cdot 10^{-1}$

 Tabella 6.12: Valori ottimizzati dei parametri cinetici. Unità di misura dei parametri: *cal, mol, l, s*.

In Tabella 6.12 vengono inoltre riportati i valori finali assunti dalla funzione obiettivo normalizzati rispetto il valore da essa assunto con i parametri di primo tentativo. Il confronto fra il valore iniziale e quello finale assunto effettivamente dalla funzione obiettivo è riportato in Tabella 6.13.

	GO5 - 1	GO5 - 2	GO5 - 3
Iniziale	$4.480 \cdot 10^{-2}$	$3.554 \cdot 10^{-1}$	1.500
Finale	$8.129 \cdot 10^{-3}$	$1.129 \cdot 10^{-2}$	1.066

Tabella 6.13: Valore assunto dalla funzione obiettivo

Osservando i valori assunti dalla funzione obiettivo si nota che il caso 1 è quello che fornisce un errore minore già con i valori di primo tentativo, mentre vincolando la quantità di OH presente nel sistema, caso 3, si ha un scarto iniziale maggiore. Considerando il valore normalizzato però sembrerebbe che lo schema cinetico migliore sia quello ottenuto ottimizzando il caso 2 e quello peggiore quello risultante dal caso 3; ovviamente, questa affermazione va valutata analizzando i profili risultanti da una simulazione *CFD*.

Anche in questo caso si nota un'elevata variabilità dei parametri cinetici ottenuti in base al set di dati su cui è stata eseguita la regressione. Si è dunque effettuata un'analisi di sensitività su una fiamma laminare a controdiffusione operante ad uno strain rate pari a 200 Hz risolta con gli schemi cinetici formulati in modo da analizzare il grado di importanza che assumo le reazioni.

Si osserva che la reazione dominante è la dissociazione dell'acqua: questo conferma l'importanza di introdurre questa reazione all'interno dello schema cinetico globale. Analizzando i parametri cinetici che compaiono nella sua espressione della velocità di reazione si nota che, rispetto a quelli presenti nelle altre espressioni, hanno una bassissima variabilità, ossia non ci sono grossi scostamenti rispetto ai valori di primo tentativo.

In tutti gli schemi sintetizzati la dissociazione dell'ossigeno non risulta cineticamente controllata: in ogni caso, questa reazione risulta importante dal punto di vista termodinamico per riuscire a prevedere la temperatura adiabatica di fiamma. Analizzando lo schema ottenuto dal caso 2 si nota che la reazione di ossidazione del metano da parte dell'ossigeno risulta anch'essa non cineticamente controllante. Quindi la grande differenza riscontrata nei valori dei parametri cinetici non influisce sul risultato finale.

6.2.2 Velocità di fiamma

Come affermato nel paragrafo precedente al momento non è stato possibile inserire la velocità di fiamma all'interno del regressore ma, poiché è una caratteristica importante della fiamma, si riportano (Figura 6.16) i profili che essa assume quando si analizza questa variabile in fiamme laminari premiscelate, poiché rispetto alle fiamme twin il calcolo risulta più attendibile, applicando gli schemi cinetici globali sopra formulati.

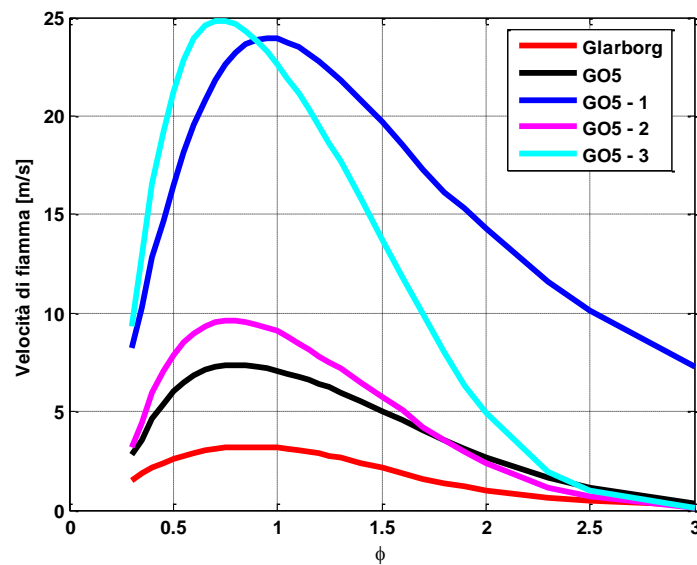


Figura 6.16: Velocità di fiamma: confronto fra i modelli

Dal grafico (Figura 6.16) risulta che tutti i meccanismi molecolari sovrastimano i valori predetti dello schema meccanicistico: in particolare si osserva anche un netto peggioramento rispetto a quello calcolato con i valori di primo tentativo (caso GO5). Questo fatto potrebbe essere spiegato con il fatto che Jones e Lindstedt (1988) per regredire i parametri cinetici inseriti nel loro schema si confrontano anche con i valori assunti dalla velocità di fiamma. Dato che non è possibile introdurre questo parametro attraverso le fiamme laminari twin, per riuscire a migliorare le predizioni è quindi necessario introdurre nel regressore l'intero profilo delle velocità di fiamma, ma questo aumenterebbe i tempi computazionali.

6.2.3 Fiamma turbolenta

In questa sezione si applicheranno gli schemi cinetici globali sopra sintetizzati ad una fiamma diffusiva turbolenta ricorrendo al codice *CFD Ansys Fluent*®.

Per questa particolare combustione non si hanno a disposizione dati sperimentali, per cui si è creata una fiamma con le caratteristiche necessarie per verificare le differenze esistenti fra i vari meccanismi cinetici.

È stata dunque analizzata una fiamma non premiscelata a getto, in cui metano e ossigeno vengono alimentati separatamente. La camera di combustione è simmetrica attorno all'asse dell'ugello e la fiamma si sviluppa simmetricamente attorno a questo asse, permettendo di simulare il bruciatore in un dominio che è una sua sezione radiale bidimensionale. L'ugello attraverso cui viene alimentata la portata di combustibile presenta un diametro interno pari a 8 mm e un diametro esterno di 9.6 mm ; nella corona circolare esterna viene alimentato ossigeno con tracce di azoto. Il bruciatore ha una lunghezza di 40 mm .

L'ossigeno viene alimentato ad una velocità pari a 0.3 m/s con una intensità della turbolenza pari al 10%, mentre la velocità del flusso di metano è di 20 m/s con una intensità della turbolenza del 10%. Sia combustibile che il comburente sono alimentati ad una temperatura iniziale pari a 290 K .

Il campo computazionale ha una lunghezza complessiva di 100 cm e una larghezza pari a 20 cm .

Come nella simulazione *CFD* della fiamma metano-aria, anche in questo caso si è ricorso all'uso di una *mesh* di calcolo con grigliatura più fitta solo nella zona di miscelazione delle correnti e nella sezione in cui si sviluppa la fiamma, in modo da non appesantire la risoluzione: in questo modo si è ottenuta una *mesh* composta da 15350 elementi.

Osservando i campi di temperatura e della concentrazione delle specie, anche in questo caso, la scelta della *mesh* risulta la più appropriata.

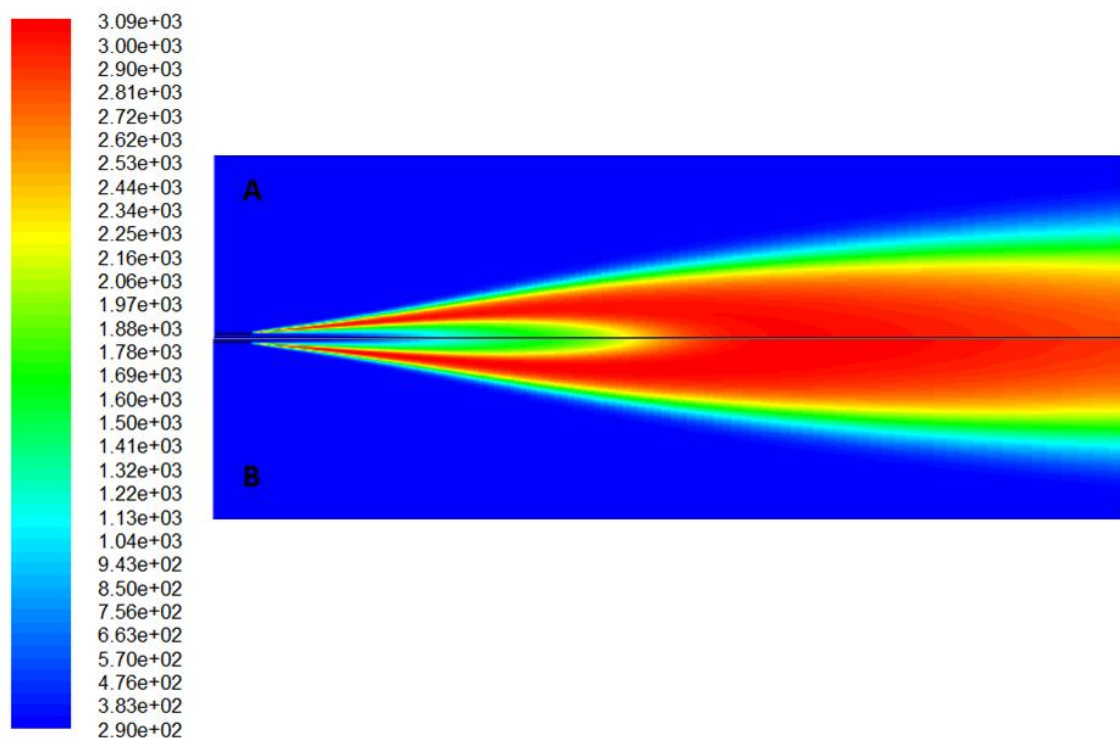


Figura 6.17: Campo di temperatura. Unità di misura: K. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3

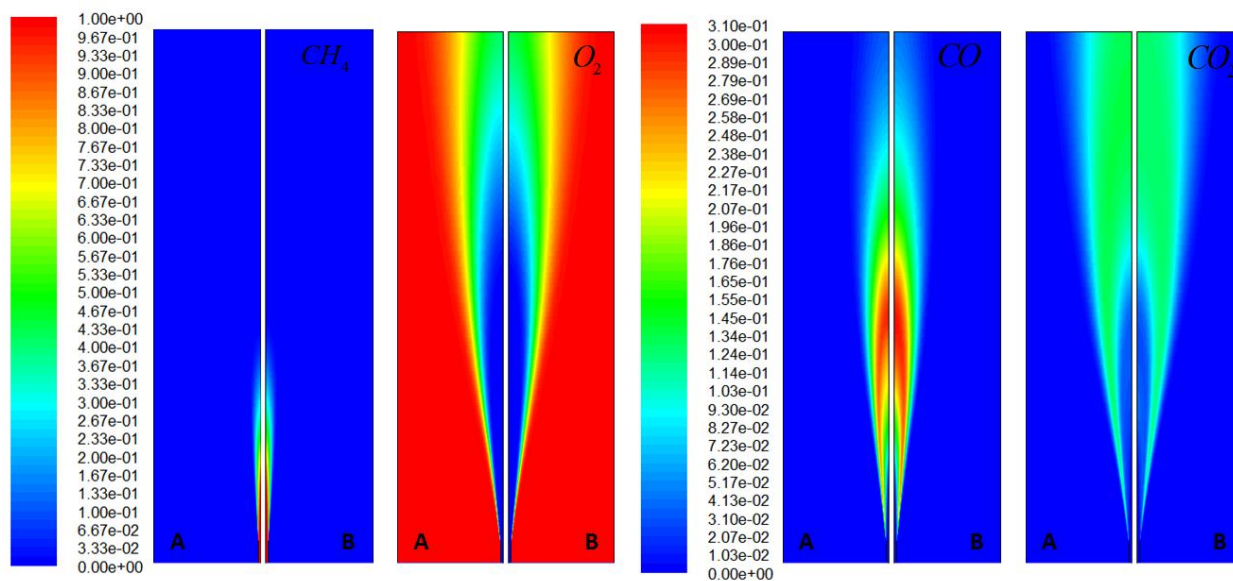


Figura 6.18: Campo di frazione molare di diverse specie. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = GO5_3

6.2.3.1 Risultati delle simulazioni

In questa sezione si confronteranno i risultati ottenuti simulando il meccanismo dettagliato di Glarborg et al. (1986) con quelli globali ottimizzati. Si riporteranno i profili assiali di temperatura e delle specie molecolari principali.

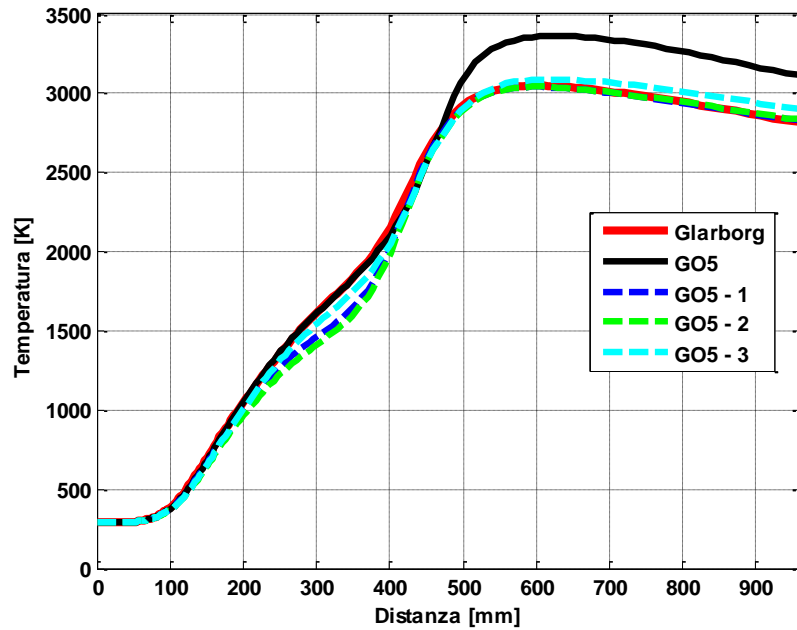


Figura 6.19: Profilo assiale di temperatura: confronto fra i modelli

Dalla Figura 6.19 si nota che, grazie all'introduzione delle specie radicaliche, si riesce ad abbassare la temperatura fino al valore predetto dallo schema dettagliato. In particolare, introducendo la concentrazione del radicale OH come grado di vincolo nella funzione obiettivo, si osserva anche un miglioramento fra i 200 e i 400 mm dalla fine dell'ugello. Questo risultato permette di eseguire analisi ulteriori sulla formazione di inquinanti, i quali sono fortemente legati alla temperatura del sistema reattivo.

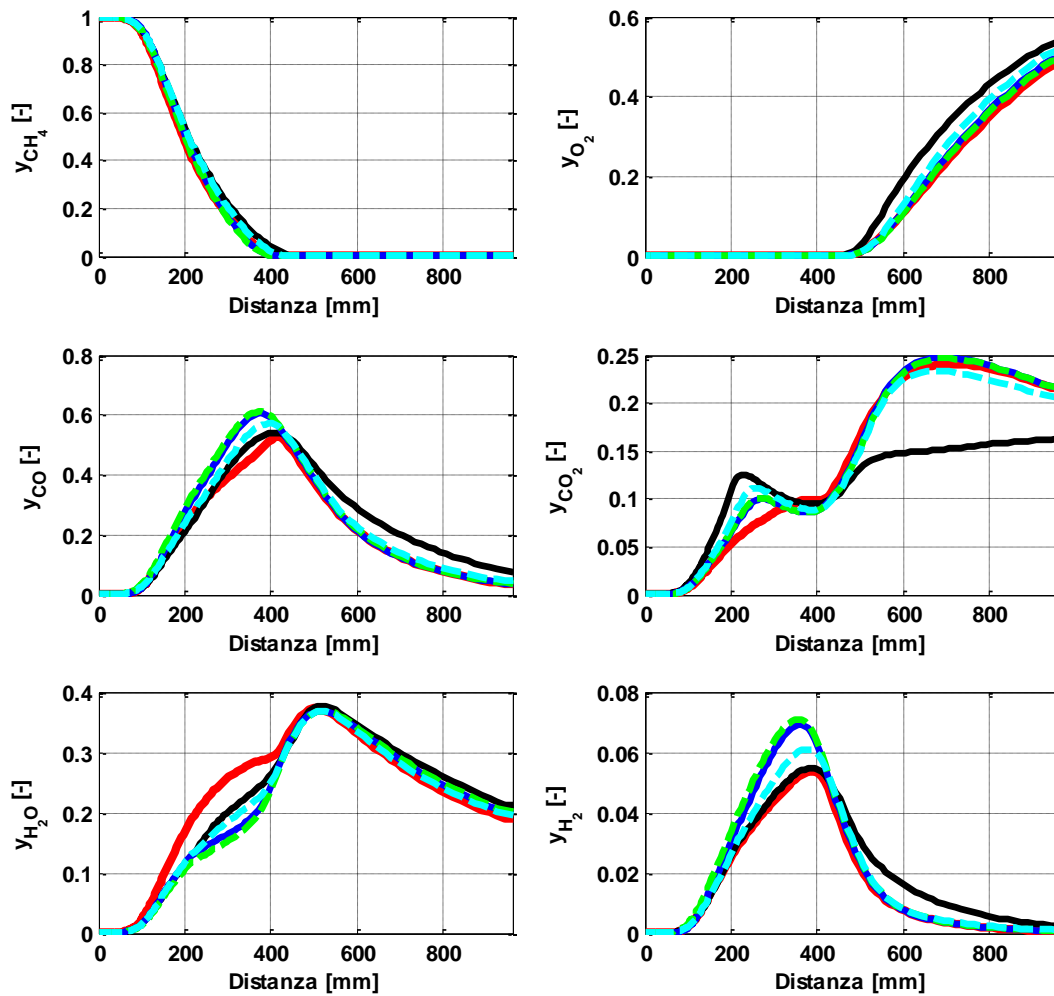


Figura 6.20: Profilo assiale delle frazioni massive: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: GO5; linea continua blu: GO5_1; linea tratteggiata verde: GO5_2; linea tratteggiata azzurra: GO5_3

Analizzando i profili assiali delle specie (Figura 6.20) si osserva che i risultati ottenuti, simulando in una fiamma diffusiva turbolenta gli schemi ricavati dall'ottimizzazione dei casi 1 e 2, sono molto simili: questo implica che in queste particolari condizioni l'aggiunta dei reattori CSTR non ha avuto un impatto così elevato come quello che ci si aspettava. Le previsioni invece migliorano introducendo la concentrazione del radicale OH all'interno della funzione obiettivo. Nonostante la simulazione porti ad un più elevato valore della funzione obiettivo rispetto alle altre simulazioni, lo schema così sintetizzato risulta il migliore: infatti, si riescono a cogliere meglio i picchi di CO e H_2 e si migliora la previsione del profilo di H_2O fra i 200 e i 400 mm e in uscita dalla fiamma. Inoltre, come previsto, diminuisce lo scostamento esistente fra i profili di OH calcolati con gli schemi globali e quello ottenuto con lo schema dettagliato (Figura 6.21).

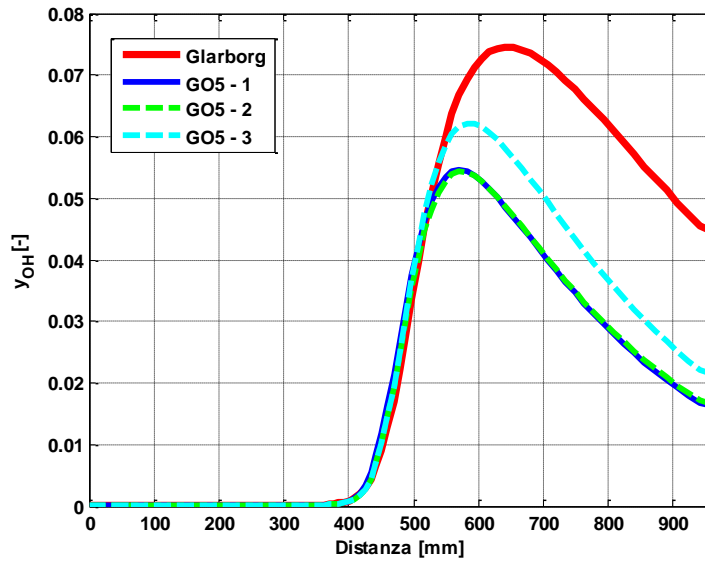
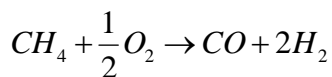


Figura 6.21: Frazione massiva di OH: confronto fra i modelli

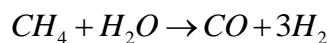
6.2.4 Considerazioni

Lavorando in condizioni di ossicombustione, si riesce a sviluppare una cinetica ridotta in grado di prevedere bene il profilo di temperatura e la concentrazione delle specie principali. D'altro canto, però, gli errori nella stima della velocità di fiamma risultano molto significativi.

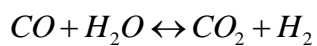
Lo schema cinetico ridotto proposto risulta:



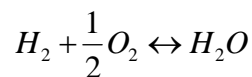
$$r_1 = 6.7 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{15151}{T}\right) [CH_4]^{0.45} [O_2]^{1.34}$$



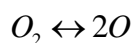
$$r_2 = 8.4 \cdot 10^8 T^{0.01} \exp\left(-\frac{15509}{T}\right) [CH_4]^{0.87} [H_2O]^{1.14}$$



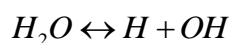
$$r_3 = 1.1 \cdot 10^9 T^{-0.02} \exp\left(-\frac{11046}{T}\right) [CO]^{1.06} [H_2O]^{0.90}$$



$$r_4 = 5.0 \cdot 10^{17} T^{-0.96} \exp\left(-\frac{24534}{T}\right) [H_2]^{0.10} [O_2]^{1.72}$$



$$r_5 = 3.7 \cdot 10^7 T^{0.01} \exp\left(-\frac{57284}{T}\right) [O_2]^{1.0}$$



$$r_6 = 2.2 \cdot 10^{22} T^{-2.02} \exp\left(-\frac{59811}{T}\right) [H_2O]^{1.0}$$

Unità di misura: cal, mol, l, s.

6.3 MISCELA METANO-IDROGENO IN ARIA

A causa dell'esaurimento delle riserve di petrolio e delle normative sulle emissioni sempre più restrittive, la comunità scientifica sta concentrando l'attenzione sullo sviluppo di motori a combustibili alternativi; in particolare, si pensa di utilizzare gas naturale, principalmente composto da metano, come combustibile alternativo. I problemi principali riguardanti l'utilizzo di questa risorsa sono dovuti ad una bassa velocità di fiamma e alla scarsa capacità di auto sostenere la combustione nelle zone povere di ossigeno. Una possibile soluzione è quella di miscelare il metano con idrogeno: con questo stratagemma si riesce ad aumentare la velocità di fiamma, oltre che ad estendere i limiti di infiammabilità nella zona di combustione povera, dove la formazione di ossidi di azoto è ridotta a causa della carenza di ossigeno. Inoltre, in queste condizioni è possibile ottenere una riduzione delle emissioni di CO_2 .

La miscela utilizzata per l'analisi è così composta:

- Combustibile
 - Metano: $x_{CH_4} = 0.221$
 - Idrogeno: $x_{H_2} = 0.332$
 - Azoto: $x_{N_2} = 0.447$
- Comburente:
 - Ossigeno: $x_{O_2} = 0.21$
 - Azoto: $x_{N_2} = 0.79$

Gli schemi molecolari analizzati in questo capitolo sono gli stessi trattati nel capitolo 6.1, dove si analizza la combustione del metano in aria. Inizialmente si è analizzato lo schema proposto da Jones e Lindstedt (1988), poi si è passati allo studio di un meccanismo a 6 step dove si è introdotta una specie idrocarburica intermedia in modo da considerare i due cammini competitivi che può subire il combustibile, ossia l'ossidazione e la pirolisi.

6.3.1 Lo schema cinetico globale

Per rendere più versatile il meccanismo, come per il metano in aria, si sono simulate fiamme laminari a controdiffusione, fiamme laminari twin e reattori CSTR, in modo da cogliere le diverse proprietà che caratterizzano la combustione.

Come schema cinetico dettagliato di supporto si è deciso di ricorrere ancora una volta a quello proposto da Glarborg et al. (1986), poiché, se utilizzato in un codice *CFD* per simulare una fiamma turbolenta, fornisce risultati in tempi modesti con una buona accuratezza.

I gradi di vincolo imposti alla funzione obiettivo sono stati ancora una volta la temperatura, le frazioni molari di *CO* e *CO₂* e la velocità di fiamma introdotta grazie alle fiamme laminari twin, mentre si sono lasciati tutti i parametri cinetici presenti come gradi di libertà.

Per trovare lo schema cinetico migliore la regressione è stata effettuata sui seguenti set di dati sperimentali:

Nome simulazione	Descrizione del set di dati
1	4 fiamme CFDF (100 Hz, 200 Hz, 300 Hz e 400 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di <i>CO</i> e di <i>CO₂</i>
2	4 fiamme CFDF (100 Hz, 200 Hz, 300 Hz e 400 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm e 3 fiamme TWIN (500 Hz, 600 Hz e 700 Hz) in cui viene alimentata una miscela stechiometrica ad una distanza fra gli ugelli pari a 1 cm.. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di <i>CO</i> e di <i>CO₂</i> e il profilo di velocità calcolato grazie alle fiamme TWIN
3	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$) e 4 fiamme CFDF (100 Hz, 200 Hz, 300 Hz e 400 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di <i>CO</i> e di <i>CO₂</i>
4	4 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-2} s$, $T = 1500 K$ e $T = 2000 K$, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$), 4 fiamme CFDF (100 Hz, 200 Hz, 300 Hz e 400 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm e 3 fiamme TWIN (500 Hz, 600 Hz e 700 Hz) in cui viene alimentata una miscela stechiometrica ad una distanza fra gli ugelli pari a 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di <i>CO</i> e di <i>CO₂</i> e il profilo di velocità calcolato grazie alle fiamme TWIN

Tabella 6.14: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore

Tutti i sistemi reagenti sono simulati a pressione atmosferica. Per le fiamme si è scelto di introdurre combustibile e comburente a temperatura ambiente, $T = 300 K$.

I valori delle velocità di ingresso del combustibile e del comburente, calcolabili in funzione dello *strain rate*, sono riportati di seguito (Tabella 6.4):

Strain rate [Hz]	Fiamme CFDF		Fiamme TWIN	
	Velocità combustibile [cm/s]	Velocità comburente [cm/s]	Velocità combustibile [cm/s]	Velocità comburente [cm/s]
100	32.8	25.0	25.0	25.0
200	65.7	50.0	50.0	50.0
300	98.5	75.0	75.0	75.0
500	164.2	125.0	125.0	125.0
600	197.0	150.0	150.0	150.0
700	229.8	175.0	175.0	175.0

Tabella 6.15: Relazione fra *strain rate* e valore della velocità di ingresso della miscela metano- aria

Ci si è avvalsi dello stesso set di esperimenti per ottimizzare la cinetica sia dello schema a 4 *step* (G4) che di quello a 6 *step* (G6).

I parametri ottenuti a seguito dell'ottimizzazione sono riportati in Tabella 6.16 e in Tabella 6.17 rispettivamente per lo schema globale a 4 *step* e per quello a 6 *step*.

Parametro	Valori primo tentativo	G4 - 1	G4 - 2	G4 - 3	G4 - 4
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$3.4 \cdot 10^{11}$	$4.1 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{12}$	$4.8 \cdot 10^{11}$
T_1^{att}	15105	15261	14706	18000	15626
β_1	0	≈ 0	≈ 0	0.01	≈ 0
$\lambda_1^{CH_4}$	0.50	0.25	0.50	0.42	0.51
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.75	1.24	1.53	1.25
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^8$	$2.0 \cdot 10^8$	$4.7 \cdot 10^6$	$5.5 \cdot 10^8$
T_2^{att}	15105	13429	14846	14844	13348
β_2	0	-0.01	≈ 0	-0.01	≈ 0
$\lambda_2^{CH_4}$	1.00	1.20	1.02	1.05	1.20
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	1.12	0.95	1.20	1.13
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$5.5 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^9$	$1.6 \cdot 10^9$	$2.3 \cdot 10^9$
T_3^{att}	10070	10124.8	10822.6	10061	10326.5
β_3	0	-0.01	≈ 0	≈ 0	-0.02
λ_3^{CO}	1.00	0.99	1.10	1.09	1.06
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	0.97	0.83	0.84	0.91
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$5.8 \cdot 10^{15}$	$8.9 \cdot 10^{16}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	$3.5 \cdot 10^{16}$
T_4^{att}	20141	17005	17371	17113	17587
β_4	-1.00	-1.05	-1.04	-1.5	-0.94
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.34	0.25	0.23	0.18
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.81	1.83	1.79	1.85
Valore Funzione Obiettivo		$1.041 \cdot 10^{-1}$	$5.6427 \cdot 10^{-2}$	$1.937 \cdot 10^{-2}$	$4.702 \cdot 10^{-2}$

Tabella 6.16: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 4 step. Unità di misura dei parametri: *cal, mol, l, s*.

Parametro	Valori primo tentativo	G6 - 1	G6 - 2	G6 - 3	G6 - 4
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$1.4 \cdot 10^{10}$	$6.3 \cdot 10^{11}$	$5.5 \cdot 10^{10}$	$7.0 \cdot 10^{11}$
T_1^{att}	15105	14951	15855	16800	15578
β_1	0	0.02	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$\lambda_1^{CH_4}$	0.50	0.45	0.53	0.41	0.50
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.50	1.32	1.22	1.31
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$5.4 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^8$	$3.2 \cdot 10^6$	$3.4 \cdot 10^8$
T_2^{att}	15105	16357	14910	12920	14914
β_2	0	≈ 0	≈ 0	0.01	≈ 0
$\lambda_2^{CH_4}$	1.00	1.20	0.97	1.20	0.99
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	1.02	0.99	1.00	1.00
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$1.0 \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^9$	$2.0 \cdot 10^9$	$2.1 \cdot 10^9$
T_3^{att}	10070	8191	10307	10836	10429
β_3	0	-0.03	≈ 0	≈ 0	≈ 0
λ_3^{CO}	1.00	0.97	1.00	0.99	1.00
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	1.00	0.96	0.98	0.99
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$6.8 \cdot 10^{17}$	$3.6 \cdot 10^{16}$	$9.6 \cdot 10^{15}$	$3.0 \cdot 10^{16}$
T_4^{att}	20141	19262	17061	17961	17451
β_4	-1.00	-0.94	-0.93	-1.05	-0.94
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.30	0.24	0.26	0.25
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.91	1.83	1.78	1.76
A_5	$1.0 \cdot 10^{10}$	$4.2 \cdot 10^9$	$2.8 \cdot 10^9$	$4.9 \cdot 10^9$	$6.0 \cdot 10^9$
T_5^{att}	15105	15854	15491	15510	14667
β_5	0	-0.03	≈ 0	≈ 0	≈ 0
$\lambda_5^{CH_4}$	1.50	1.58	1.57	1.65	1.51
A_6	$1.0 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{12}$	$6.5 \cdot 10^{13}$	$6.1 \cdot 10^{12}$	$3.0 \cdot 10^{13}$
T_6^{att}	23000	22613	21884	22856	22228
β_6	0	0.02	≈ 0	0.01	≈ 0
$\lambda_6^{C_2H_4}$	0.50	0.25	0.50	0.58	0.49
$\lambda_6^{O_2}$	1.25	1.63	1.17	1.29	1.18
Valore Funzione Obiettivo		$8.147 \cdot 10^{-2}$	$5.108 \cdot 10^{-2}$	$1.627 \cdot 10^{-2}$	$4.895 \cdot 10^{-2}$

Tabella 6.17: Valori ottimizzati dei parametri cinetici per lo schema a 6 step. Unità di misura dei parametri: *cal, mol, l, s*.

Il valore della funzione obiettivo riportato in Tabella 6.16 e in Tabella 6.17 è normalizzato rispetto al valore assunto da essa con i parametri di primo tentativo, mentre in valore effettivamente assunto da essa è riportato in

	G4 - 1	G4 - 2	G4 - 3	G4 - 4
Iniziale	$5.037 \cdot 10^{-2}$	1.791	$4.677 \cdot 10^{-1}$	2.208
Finale	$5.247 \cdot 10^{-3}$	0.101	$9.058 \cdot 10^{-3}$	$1.038 \cdot 10^{-1}$

	G6 - 1	G6 - 2	G6 - 3	G6 - 4
Iniziale	$7.409 \cdot 10^{-2}$	1.815	$4.914 \cdot 10^{-1}$	2.233
Finale	$6.036 \cdot 10^{-3}$	$9.273 \cdot 10^{-2}$	$7.998 \cdot 10^{-3}$	$1.093 \cdot 10^{-1}$

Tabella 6.18: Valori assunti dalla funzione obiettivo

Analizzando unicamente il valore assunto dalla funzione obiettivo, si osserva che lo schema a 6 step iniziale presenta un errore maggiore rispetto a quello a 4 step. Nonostante ciò la regressione porta a miglioramenti maggiori quando applicata allo schema a 6 step. Questo è dovuto al fatto che l'ottimizzatore ha più gradi di libertà su cui agire. l'errore minore si ha a seguito della regressione sul set sperimentale 1 con lo schema a 4 step.

Effettuando una analisi di sensitività sugli schemi formulati non si riscontra la presenza di una reazione cineticamente controllante. Inoltre, in funzione dei valori assunti dai parametri cambia l'importanza cinetica che assumono le varie reazioni.

Di seguito vengono (Figura 6.22) riportati i risultati ottenuti sulle fiamme laminari:

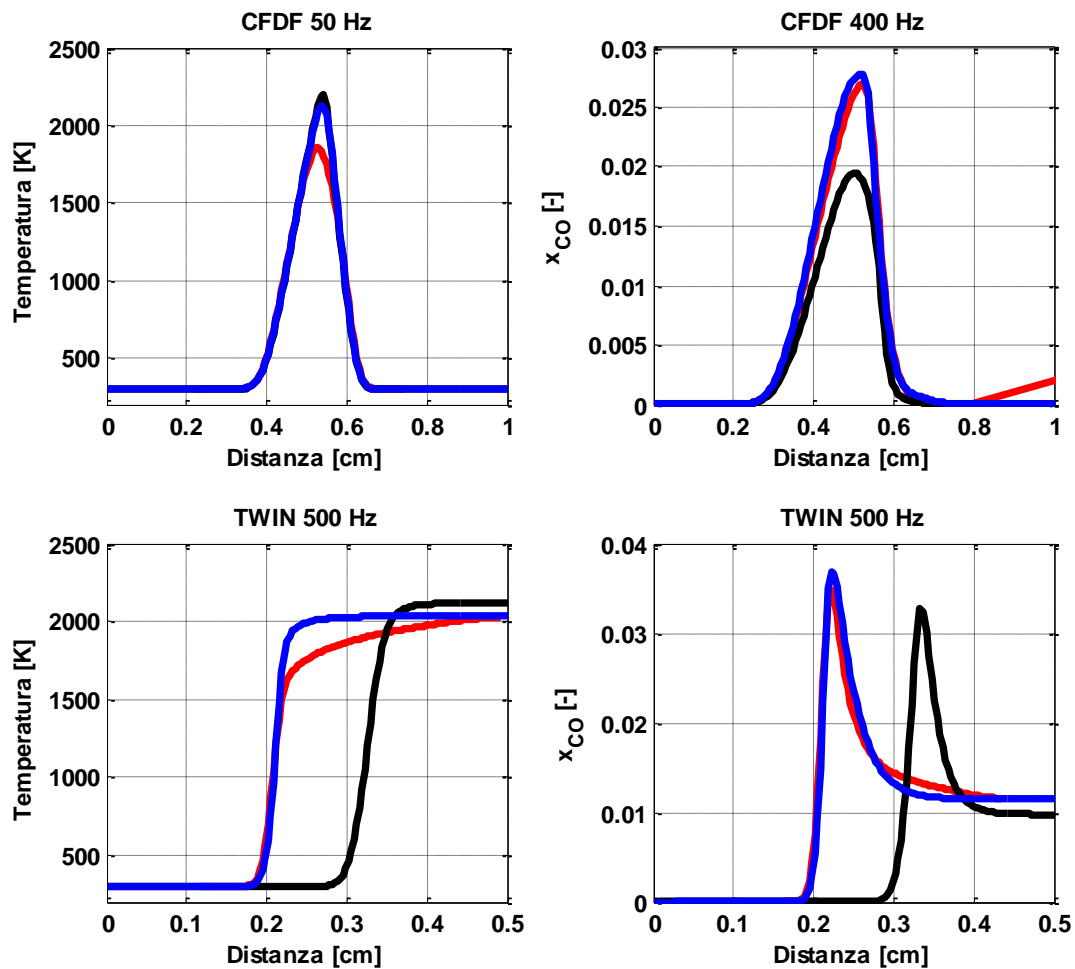


Figura 6.22: Alcuni risultati dell'ottimizzazione del caso 4 con lo schema a 6 step JLM_C2H4. Legenda: rosso: dato sperimentali; nero: valore di primo tentativo; blu: risultato dell'ottimizzazione.

6.3.2 Velocità di fiamma

Simulando una fiamma laminare premiscelata a diversi rapporti di equivalenza si è analizzata la velocità di fiamma, caratteristica importante della miscela. I risultati sono riportati di seguito (Figura 6.23 e Figura 6.24)

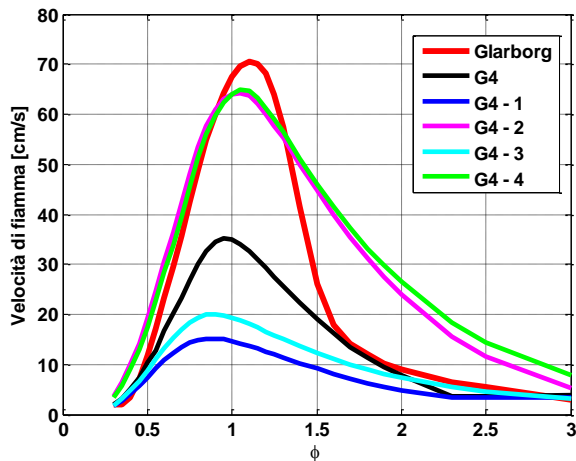


Figura 6.23: Velocità di fiamma: confronto fra il modello dettagliato e quelli ottimizzati a 4 step

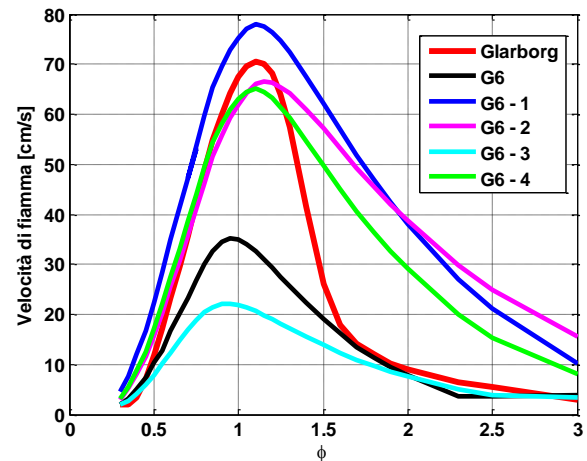


Figura 6.24: Velocità di fiamma: confronto fra il modello dettagliato e quelli ottimizzati a 6 step

Si osserva che il modello iniziale sottostima fortemente il valore delle velocità di fiamma predetto dal modello meccanicistico. Introducendo all'interno della funzione obiettivo presente il valore assunto da questa variabile grazie alle fiamme laminari twin (Law, 2006), è possibile avvicinarsi ai risultati ottenuti con lo schema cinetico dettagliato, anche se il picco risulta ancora sottostimato. Si riscontra un evidente contrasto regredendo i parametri cinetici presenti nei due diversi schemi introducendo all'interno del set di dati solo le fiamme a controdiffusione: lo schema G4_1 porta ad una notevole sottostima della velocità del fronte di fiamma, mentre quello G6_1 addirittura sovrastima il valore sperimentale. Inoltre, ottimizzando lo schema a 4 step, l'introduzione dei reattori CSTR nel set di dati comprendente le fiamme CFDF e le twin non porta a un significativo disaccordo, se non per rapporti di equivalenza elevati. Invece, qualora si introduca questa tipologia di reattori nell'ottimizzazione del modello a 6 step, si arriva ad un'evidente disaccordo: il valore massimo raggiunto dalla velocità di fiamma si trova in corrispondenza di ϕ diversi e in condizioni di combustione ricca si osserva un certo allontanamento fra i due profili.

Quindi si può affermare che, per riuscire a prevedere la velocità di fiamma con uno schema molecolare, è necessario introdurre questa grandezza come grado di vincolo all'interno della funzione obiettivo e, se si volesse ottenere un risultato migliore, sarebbe necessario introdurre fiamme laminari twin in cui si alimenta la miscela a diversi rapporti di equivalenza.

6.3.3 Fiamma turbolenta

Per verificare la bontà degli schemi cinetici globali formulati è stata analizzata una fiamma non premiscelata a getto, in cui combustibile e comburente vengono alimentati separatamente. La camera di combustione è simmetrica attorno all'asse dell'ugello e la fiamma si sviluppa simmetricamente attorno a questo asse, permettendo di simulare il bruciatore in un dominio che è una sua sezione radiale bidimensionale. L'ugello attraverso cui viene alimentata la portata di combustibile presenta un diametro interno pari a 8 mm e un diametro esterno di 9.6 mm ; nella corona circolare esterna viene alimentato ossigeno con tracce di azoto. Il bruciatore ha una lunghezza di 40 mm . La struttura della fiamma risulta dunque uguale a quella utilizzata per lo studio dell'ossidazione. Questo è stato possibile poiché, anche per la convalida del modello in una fiamma turbolenta, ci si confronterà con i risultati ottenuti simulando lo schema cinetico dettagliato, che si è assunto essere pari ai dati sperimentali.

Il comburente viene alimentato ad una velocità pari a 0.3 m/s con una intensità della turbolenza pari al 10%, mentre la velocità del flusso di combustibile è di 42.2 m/s con una intensità della turbolenza del 10%. Sia combustibile che il comburente sono alimentati ad una temperatura iniziale pari a 290 K .

Il dominio computazionale ha una lunghezza complessiva di 100 cm e una larghezza pari a 20 cm .

Come nella simulazione *CFD* precedenti, si è ricorso all'uso di una *mesh* di calcolo con grigliatura più fitta solo nella zona di miscelazione delle correnti e nella sezione in cui si sviluppa la fiamma, in modo da non appesantire la risoluzione: in questo modo si è ottenuta una *mesh* composta da circa 15000 elementi.

Vengono di seguito riportate le mappe di temperatura e di concentrazione delle specie principali.

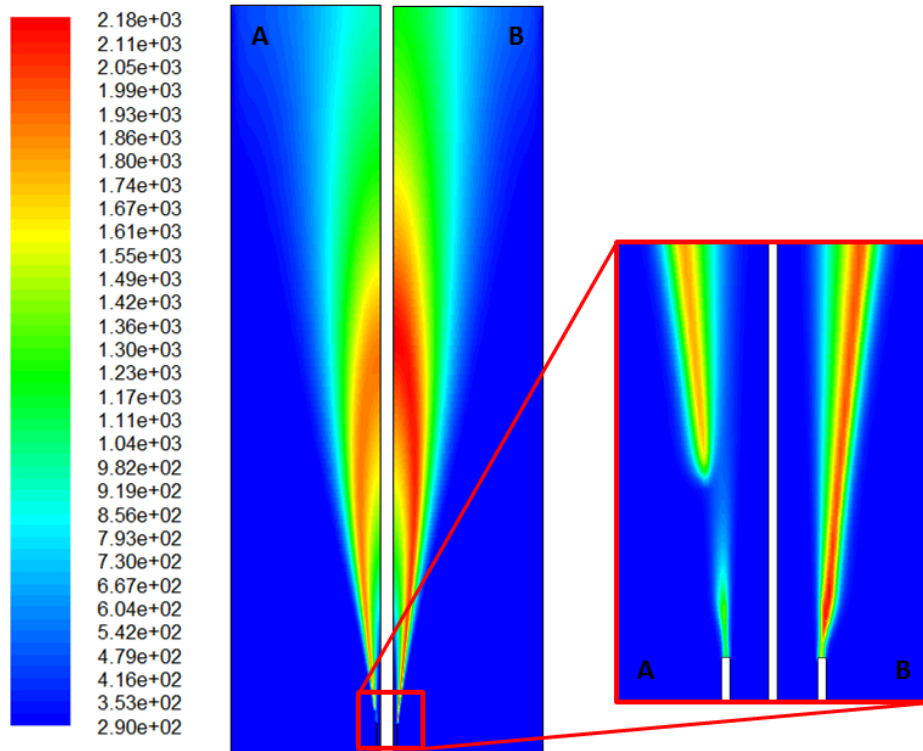


Figura 6.25: Campo di temperatura. Unità di misura: Kelvin. Legenda: A = meccanismo dettagliato; B = schema G6_1. Si può osservare l'effetto del *lift off* (A) e l'effetto dell'"ancoraggio" (B).

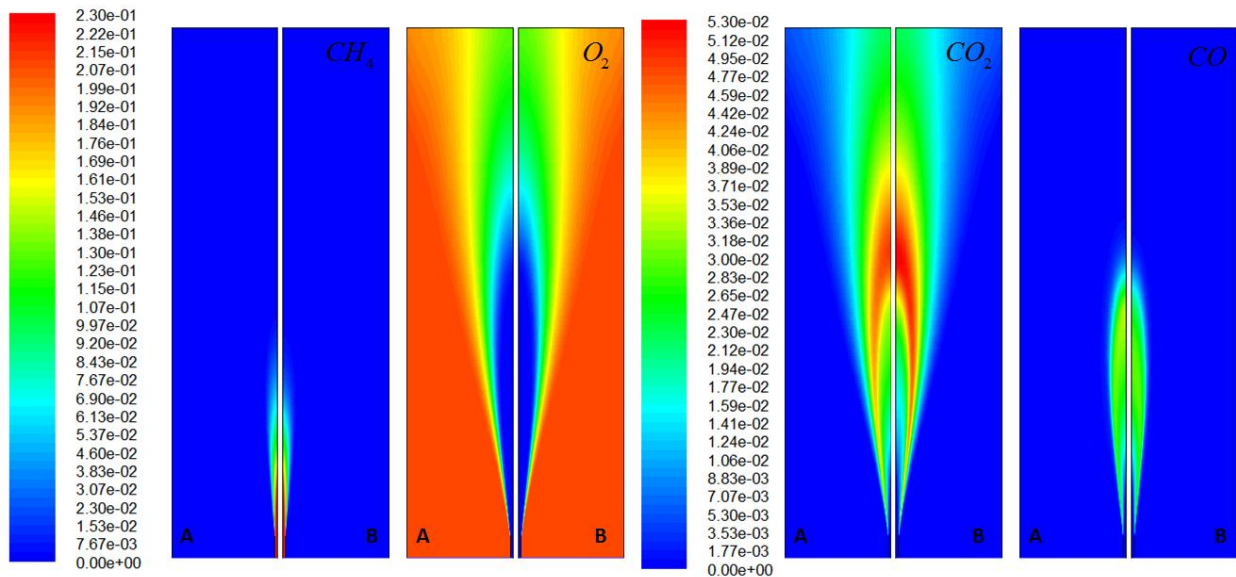


Figura 6.26: Campo di concentrazione di diverse specie. Legenda: A = schema dettagliato; B = schema G6_1.

Ingrandendo il campo di temperatura (Figura 6.25) in prossimità dell'ugello si nota l'effetto del *lift-off*, ossia la fiamma è staccata dal bruciatore. Questa condizione è abbastanza problematica per la risoluzione numerica; infatti, per riuscire a tenere accesa la fiamma durante la simulazione degli schemi cinetici ridotti si è dovuto ricorrere ad uno stratagemma: si è fissata la temperatura

a 2000 K in alcune celle in prossimità dell'ugello. In questo modo si riesce a tenere la fiamma ancorata all'imbocco dello stesso.

6.3.3.1 Risultati della simulazione

In questa sezione si confronteranno i risultati ottenuti simulando i vari schemi cinetici ridotti formulati nella fiamma diffusiva turbolenta sopradescritta.

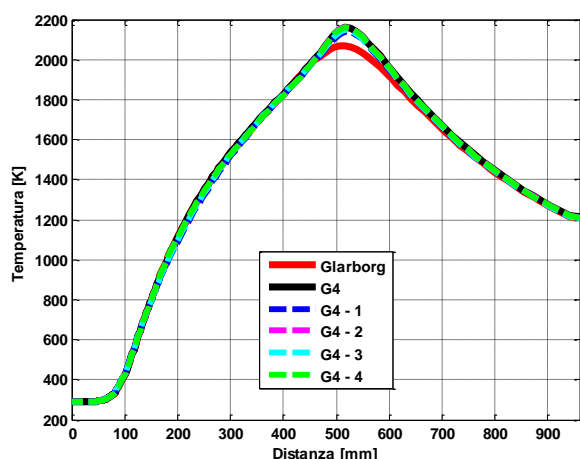


Figura 6.27: Profilo assiale di temperatura: confronto fra il modello dettagliato e quelli a 4 step ottimizzati

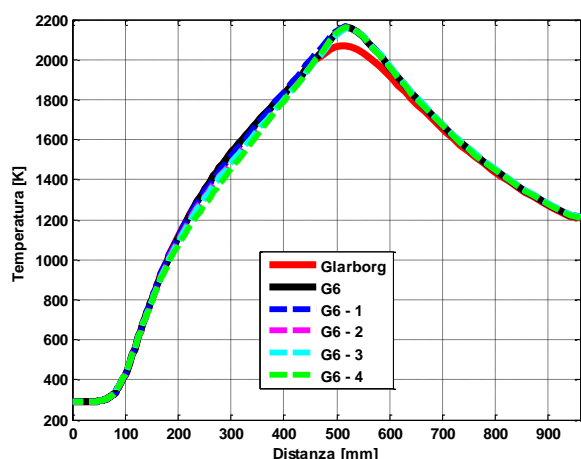


Figura 6.28: Profilo assiale di temperatura: confronto fra il modello dettagliato e quelli a 6 step ottimizzati

Osservando il grafico riportato in Figura 6.27 non si osserva alcuna differenza fra il profilo predetto dal modello proposto da Jones e Lindstedt (1988) e quelli calcolati con le cinetiche ottimizzate in questo lavoro. Invece, introducendo l'etilene come intermedio di reazione nello schema reattivo si notano delle leggere differenze fra i 200 e i 400 mm. Tutti gli schemi ottimizzati, come quello di Jones e Lindstedt di partenza, sovrastimano di circa 100 K il valore massimo raggiunto dal picco di temperatura.

Di seguito si riportano gli andamenti di concentrazione delle specie principali:

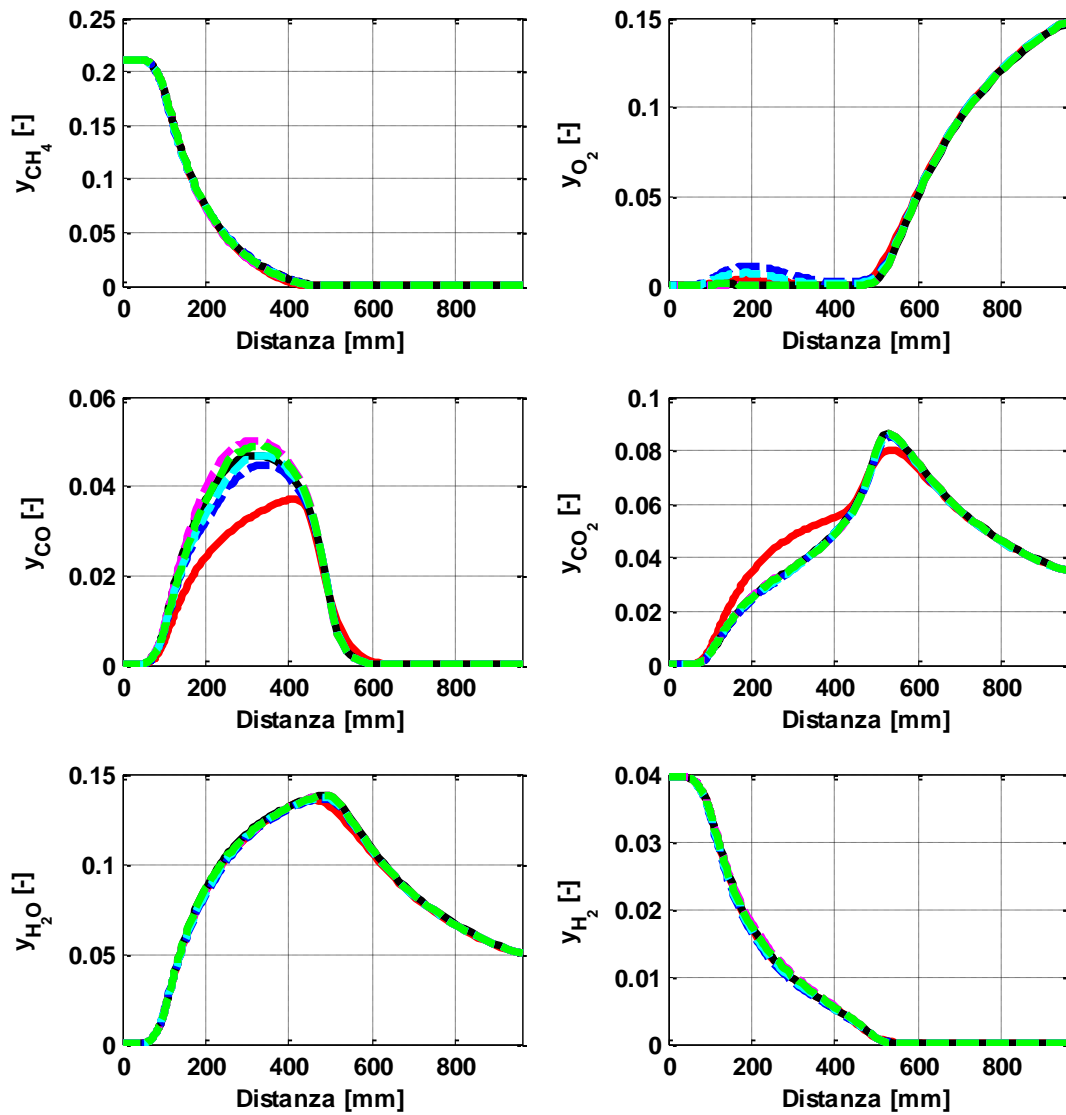


Figura 6.29: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 4 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G4; linea tratteggiata magenta: G4_2; linea tratteggiata azzurra: G4_3; linea tratteggiata verde: G4_4.

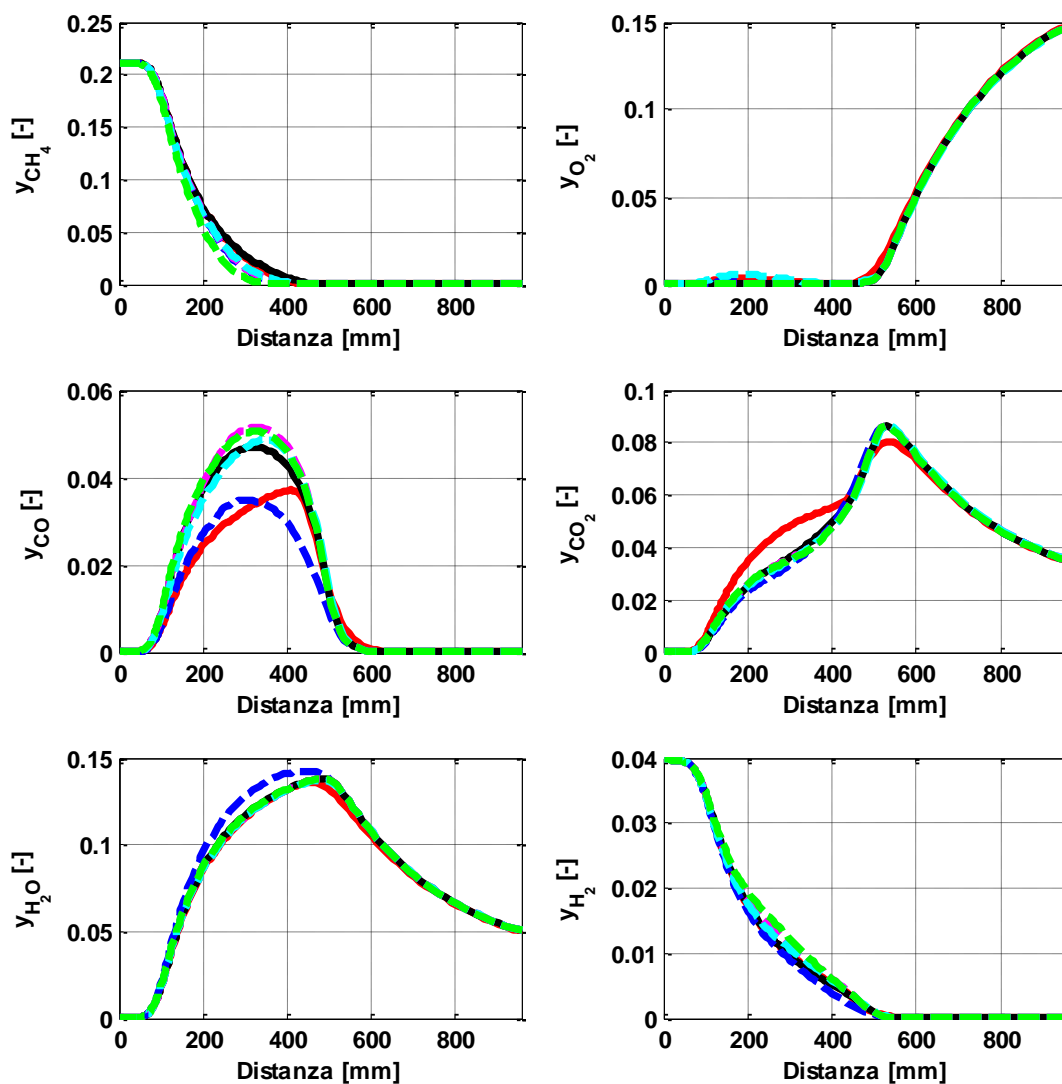


Figura 6.30: Profilo assiale delle frazioni molari: confronto fra i modelli a 6 step. Legenda: linea continua rossa: Glarborg; linea continua nera: G6; linea tratteggiata blu: G6_1; linea tratteggiata magenta: G6_2; linea tratteggiata azzurra: G6_3; linea tratteggiata verde: G6_4.

Analizzando i profili assiali di concentrazione delle specie principali si nota che non si riscontrano grandi differenze fra il modello iniziale e quelli ottimizzati, tranne per il caso G6_1 in cui si osserva un miglioramento della frazione massiva di CO accompagnato da un leggero peggioramento nella predizione del profilo di idrogeno e acqua.

Il mancato miglioramento nelle predizioni delle grandezze principali in una fiamma turbolenta implica che in questa fiamma gli effetti diffusivi sono nettamente più marcati di quelli cinetici e, quindi, anche notevoli variazioni sulle costanti cinetiche non influiscono in modo significativo sui risultati finali. Inoltre, bisogna precisare che il modello di partenza presenta già una buona accuratezza, per cui non sono visibili netti cambiamenti come nei casi precedentemente discussi.

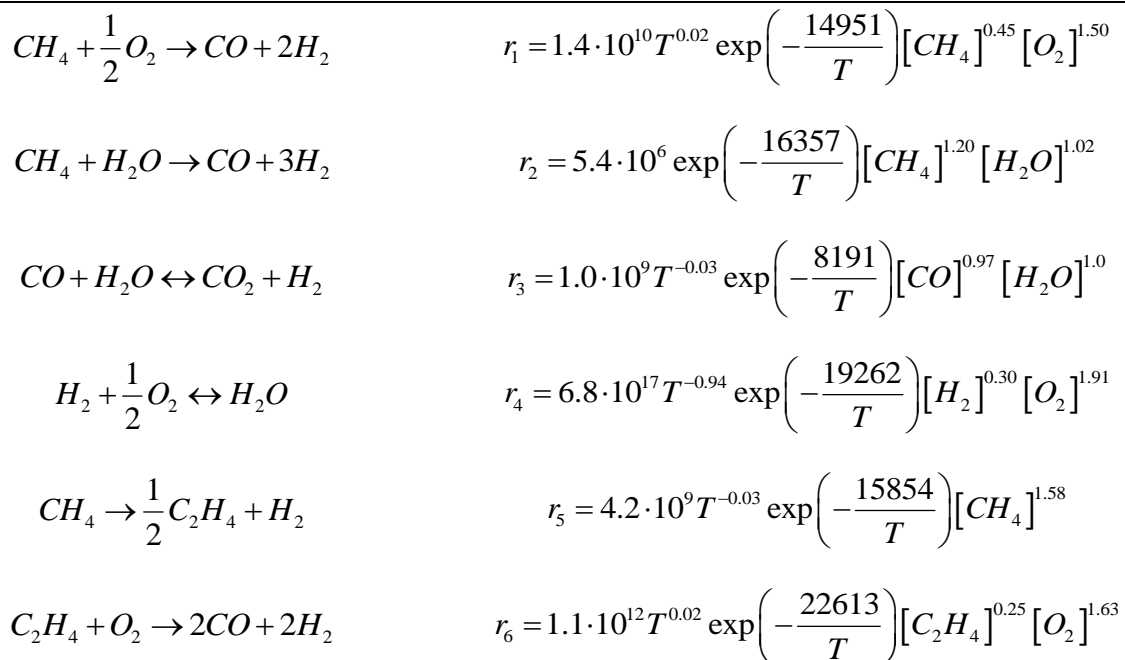
6.3.4 Considerazioni

Per trovare uno schema adatto a descrivere una miscela metano-idrogeno sono necessari ulteriori studi.

La simulazione delle fiamme laminari con gli schemi cinetici sviluppati porta a buoni risultati, mentre quando si analizzano i sistemi turbolenti non si osservano variazioni significative fra gli schemi analizzati.

Il caso turbolento esaminato è fluidodinamicamente controllato, per cui nonostante si apportano modifiche significative ai parametri cinetici, il risultato delle simulazione è sempre lo stesso. L'indagine andrebbe quindi ripetuta in una fiamma turbolenta diversa in cui il peso della cinetica risulti più significativo.

Lo schema ridotto migliore risulta:



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

6.4 COMBUSTIBILI REALI: JET FUEL

Negli ultimi anni i velivoli sono stati identificati fra i più significativi responsabili della produzione di emissioni di particolato, il quale porta ad un peggioramento della qualità dell'aria e ad effetti negativi sulla salute.

Studi recenti hanno dimostrato che i combustibili sintetici, come le isoparaffine prodotta dal processo Fischer-Tropsch (F-T), riescono a ridurre significativamente le emissioni di particolato carbonioso rispetto ai combustibili derivati dal petrolio. Si ritiene che l'assenza di composti aromatici nei combustibili sintetici rallenti la crescita molecolare degli anelli idrocarburici policiclici aromatici (PAHs) più grandi, e quindi porti a ridurre le emissioni di soot. Tuttavia, non è ancora noto se le differenze di composizione chimica tra combustibile sintetico e convenzionale (Jet Fuel) possano modificare le caratteristiche di accensione e di combustione. Per questo motivo, è necessario sviluppare un modello cinetico che possa essere applicato in codici *CFD* in modo da poter indagare le differenze esistenti fra i due combustibili.

I keroseni o Jet Fuel sono miscele complesse che contengono idrocarburi $C_9 - C_{16}$ la cui composizione dipende dalla fonte di petrolio da cui derivano, dai processi di raffineria, da fattori economici imposti dalla produzione e dalla stagione. I keroseni sono costituiti da centinaia di composti idrocarburici alifatici e aromatici, i cui componenti principali sono: catene paraffiniche (alcani) lineari e ramificate (35% – 45%), cicloalcani o nafteni (30% – 35%), idrocarburi aromatici ad uno o due anelli (< 20% – 25%) e, infine, una percentuale di alcheni (5%) piuttosto bassa, essendo questi ultimi componenti instabili con capacità di polimerizzare formando gomme. I Jet Fuel sono costituiti da petrolio crudo raffinato e miscelato a correnti keroseniche a cui, a volte, viene aggiunta nafta e una bassa concentrazione di additivi per migliorare la stabilità e le performance del combustibile (Ranzi, Faravelli, & Frassoldati, 2010).

All'interno della categoria dei Jet Fuel è possibile fare una distinzione in tre sottocategorie:

- *Jet Fuel kerosenici*: miscele di diversi componenti kerosenici;
- *Jet Fuel di ampio taglio (wide cut)*: i componenti kerosenici sono miscelati con nafta pesanti di prima distillazione per ottenere combustibili più volatili dei keroseni stessi, cioè mediamente miscele idrocarburiche aventi numero di atomi di carbonio compreso tra 4 e 16. Costituiscono meno dello 0.3% del consumo totale;
- *Jet Fuels con alto flash point*: miscele di componenti kerosenici aventi un *flash point* minimo di 60°C.

All'aumentare del peso molecolare medio dei tagli idrocarburici, il numero di componenti in miscela aumenta fortemente: i Jet Fuel, come tutti i combustibili liquidi, possono essere considerati una miscela di decine di composti differenti (alcani lineari e ramificati, cicloalcani o

nafteni, aromatici ad uno o due anelli, alcheni e relativi isomeri). Essendo poche le tecniche analitiche sufficientemente accurate nell'individuare distintamente le singole specie presenti in miscela (non tutte le specie compaiono in quantità superiori al 1% v/v), il numero reale di composti effettivamente presenti e la loro densità specifica restano ignote o non totalmente esatte. Inoltre, come già anticipato, la composizione della miscela dipende fortemente dal grezzo di partenza, dalle tecniche utilizzate, da scelte economiche e dalla stagione. Per tutti i motivi elencati, l'analisi dettagliata della distribuzione dei diversi composti, non fornirebbe comunque indicazioni totalmente generalizzabili.

Per ovviare alla incapacità descrittiva piuttosto evidente, e alla conseguente impossibilità di riprodurre la sperimentazione che ne deriva, è necessario ricorrere ad una miscela fittizia: il surrogato. Questo è costituito da un numero piuttosto basso di idrocarburi (da 2 a 15) che, opportunamente miscelati, riproducono bene il comportamento del Jet Fuel, sia in termini di comportamento nella combustione, che in relazione alle proprietà fisiche. Possiamo quindi distinguere i surrogati in 3 categorie:

- SURROGATI DI TIPO FISICO: miscele che riproducono con buona precisione le proprietà quali la densità, la viscosità, la conducibilità termica, il calore specifico, la tensione superficiale e la volatilità;
- SURROGATI DI TIPO CHIMICO: miscele di composti che, essendo simili, per natura e distribuzione di composizioni, al combustibile reale, riproducono la stabilità all'ossidazione, la temperatura di ignizione, la velocità di fiamma, la produzione di soot e altri composti inquinanti o meno;
- SURROGATI CHIMICI-FISICI: nel 2002, Violi et al. (2002) ha proposto un nuovo approccio per la formulazione di un surrogato che riproducesse bene sia le proprietà fisiche, che il comportamento chimico del fluido reale: volatilità, tendenza alla formazione di soot, e proprietà di combustione.

I surrogati possono essere diversi, inoltre, a seconda della loro applicazione, a seconda che servano a riprodurre la velocità di fiamma, piuttosto che il comportamento all'ignizione o la formazione di inquinanti. Una corretta modellazione dettagliata della cinetica e una fase sperimentale accurate e soddisfacenti si ottengono soltanto partendo dalla determinazione di un surrogato opportuno, tutto ciò implica enormi vantaggi in fase di design e sviluppo di motori e di altre apparecchiature.

I surrogati studiati in questo lavoro sono (Tabella 6.19):

- SURROGATO AACHEN (Honnet, Seshadri, Niemann, & Peters, 2009): composizione in peso: 80% n-decano, 20% 1,2,4-trimetilbenzene; è il più semplice tra i surrogati utilizzati e classificabile come surrogato di tipo chimico;
- SURROGATO C: è uno dei surrogati testati in fiamme laminari non premiscelate e studiati da Humer et al. (2007). La composizione in peso è: 57% n-dodecano, 21%

metilcicloesano, 22% o-xylene e da quanto riportato in letteratura può essere classificato come surrogato di tipo chimico.

Jet_A	Jet_C
$x_{C_{10}H_{20}} = 0.772$	$x_{C_{12}H_{26}} = 0.443$
$x_{C_9H_{12}} = 0.228$	$x_{C_7H_{14}} = 0.283$
	$x_{C_8H_{10}} = 0.274$

Tabella 6.19: Composizione dei surrogati analizzati

Per poter ottimizzare una cinetica globale per un surrogato bisogna ricorrere all'uso di una specie fittizia che riesca a rappresentare la miscela che compone il detto combustibile. Il numero di atomi di carbonio e idrogeno formanti questa pseudo-specie è ottenuta sommando le frazioni molare dei componenti presenti nella miscela moltiplicate per il numero dei singoli atomi della molecola singola. Quindi risulta:

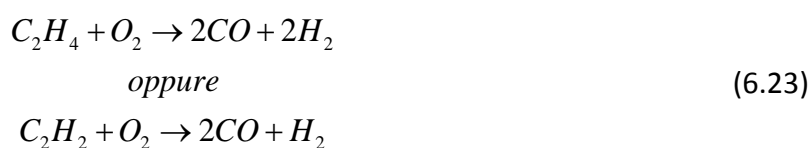
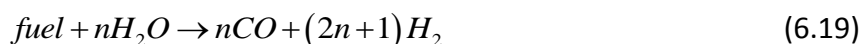
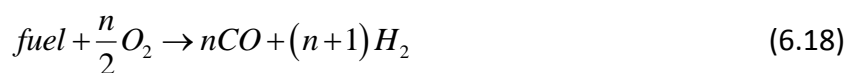
- Jet_A: $C_{9,8}H_{19,7}$, assimilabile per semplicità di calcolo ad un $C_{10}H_{20}$
- Jet_C: $C_{9,49}H_{18,2}$, assimilabile per semplicità di calcolo ad un C_9H_{18}

In questo lavoro si cercherà di formulare un modello cinetico ridotto sia per i singoli componenti che formano il surrogato sia per il surrogato stesso in modo da poter studiare le caratteristiche di questi combustibili in codici *CFD*, dove gli schemi meccanicistici non sono applicabili a causa dei tempi di calcolo eccessivi.

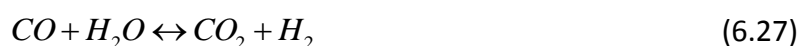
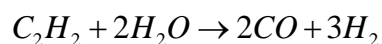
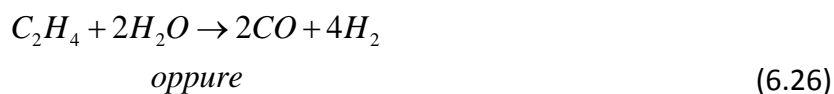
6.4.1 Lo schema globale

I Jet Fuel sono combustibili al cui interno sono presenti catene idrocarburiche piuttosto lunghe: per questo motivo, se sottoposti ad elevate temperature tendono a pirolizzare formando molecole più piccole anziché ossidarsi. Quindi si sono sviluppati due schemi cinetici, in cui compare sempre una specie idrocarburica intermedia (C_2H_4 o C_2H_2 in base a quanto è idrogenato il combustibile di partenza) rappresentante dei prodotti di pirosili, così da poter tenere in considerazione i due diversi cammini reattivi che può subire il combustibile: l'ossidazione e la pirolisi.

Lo schema a 6 step (GJ6) formulato risulta:



Mentre quello a 5 step (GJ5) risulta:



Negli schemi sviluppati (reazioni 6.29 – 6.34 e reazioni 6.35 – 6.39) si ipotizza che le paraffine tendano a formare, come sottoprodotto, principalmente etilene rilasciando idrogeno, mentre i composti insaturi pirolizzano a formare acetilene, poiché non è possibile formare una molecola più idrogenata rispetto a quella di partenza. A seconda del combustibile in esame, l'etilene o

l'acetilene rappresentano la classe delle molecole idrocarburiche che si formano a seguito del processo di pirolisi.

Nello schema a 6 step si ipotizza che il combustibile possa subire due reazioni competitive, l'ossidazione e la pirolisi. Invece, nello schema a 5 step il combustibile subisce soltanto un processo di pirolisi a formare specie idrocarburiche più piccole che di seguito si ossidano ai prodotti di combustione.

Per tutte le specie, per preparare il set di dati sperimentali si è ricorsi alla simulazione di uno schema cinetico dettagliato adatto a descrivere la combustione di idrocarburi $C_1 - C_{16}$, ossia lo schema Polimi_C1C16HT_1006 (Ranzi & Al., 2010). A causa dell'elevato numero di specie e di reazioni presenti nello schema, anche la simulazioni di semplici fiamme laminari richiede tempi maggiori rispetto alla simulazione del meccanismo proposto da Glarborg utilizzato nei casi precedenti.

Quindi per ottimizzare i parametri cinetici da inserire all'interno degli schemi formulati per i Jet Fuels ci si è avvalsi solo di fiamme laminari a controdiffusione e di reattori CSTR per tenere in considerazione la possibile retrodiffusione molecolare.

Come affermato precedentemente, all'interno della classe dei Jet Fuel si trovano molecole con peso molecolare elevato per cui queste, una volta raggiunta la temperatura a cui vengono attivati, inizialmente pirolizzano a formare molecole più piccole e quest'ultime in seguito si ossidano a formare i prodotti di combustione. Per questo motivo, a differenza del CH_4 che, una volta raggiunte le condizioni di attivazione, reagisce istantaneamente, le molecole che compongono i Jet Fuel hanno un tempo di degrado maggiore.

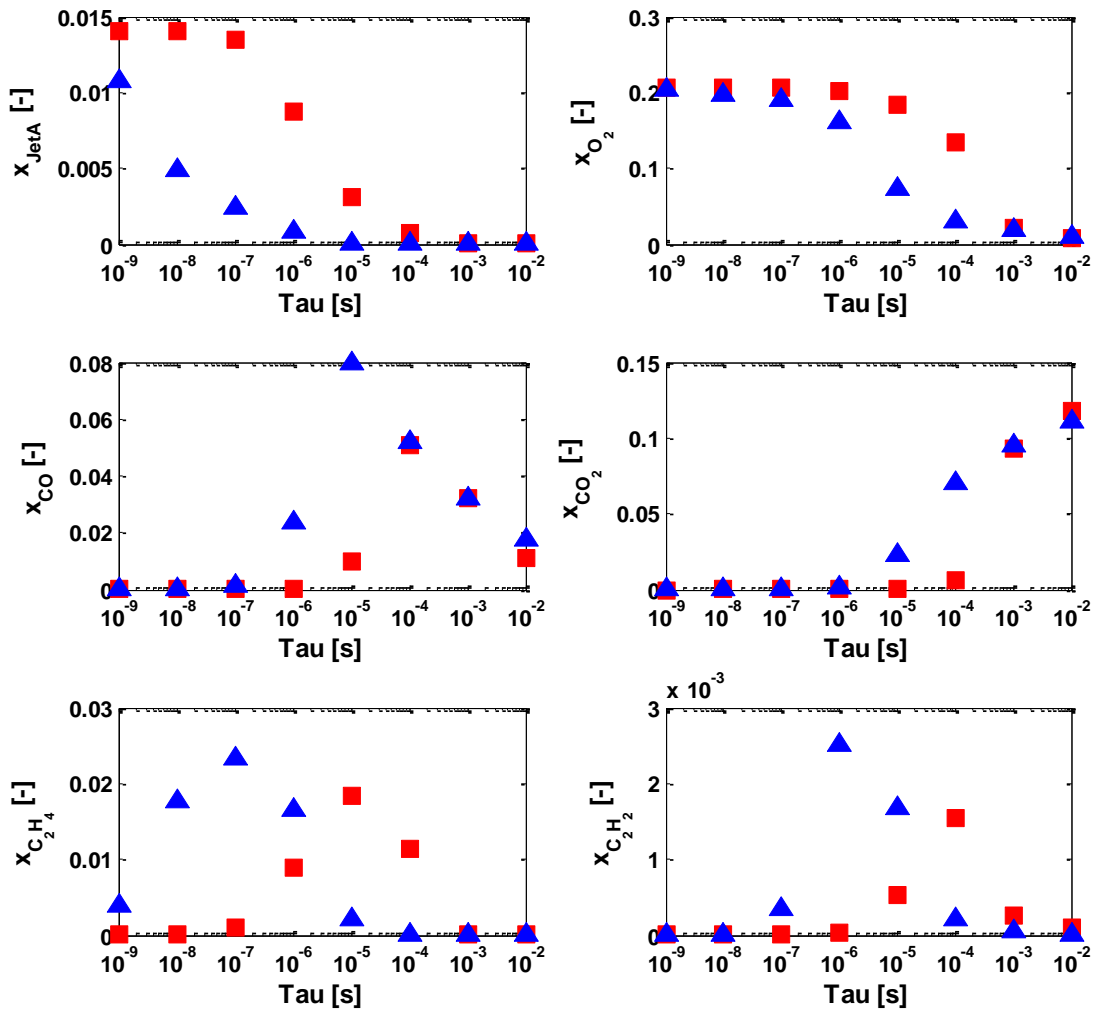


Figura 6.31: Andamento della frazione molare in funzione del tempo di residenza per una miscela stechiometrica Jet_A-aria. Legenda: quadrati rossi: $T=1500$ K; triangoli blu: $T=2000$ K.

Come si può osservare in Figura 6.31 il combustibile degrada lentamente e il consumo di ossigeno inizia ad un tempo di residenza maggiore. Inoltre se si analizzano gli andamenti degli intermedi di reazione si osserva che i picchi di concentrazione dei prodotti di pirolisi sono spostati verso tempi di residenza bassi, mentre quelli dei prodotti di combustione si trovano a tempi maggiori: questo implica che combustibili ad alto peso molecolare non si ossidano immediatamente ma subiscono prima un processo di pirolisi a formare sottoprodotti idrocarburici a lunghezza di catena minore. Inoltre, si nota che a temperature più alte il combustibile si degrada in tempi minori e forma una maggiore quantità di intermedi reattivi.

Per poter meglio cogliere questa caratteristica si è dunque optato per far lavorare i reattori CSTR a due tempi di contatto diversi in modo da poter descrivere meglio sia la zona di pirolisi che quella di ossidazione.

Per quanto concerne i gradi di vincolo da fornire alla funzione obiettivo si sono effettuate due differenti prove:

- Vincolare temperatura, frazione molare di CO e di CO_2
- Vincolare solo temperatura e frazione molare di CO

La quantità di CO e di CO_2 che si forma durante un processo di combustione è legata inevitabilmente alla temperatura a cui si trova il sistema reattivo, poiché questa variabile regola l'equilibrio CO/CO_2 . Per questo motivo, vincolando entrambe le specie e la temperatura l'ottimizzazione incontra delle difficoltà poiché migliorando una delle tre variabili peggiora le altre due; quindi, essendo maggiormente interessati a prevedere correttamente il profilo di temperatura e la quantità di CO si è preferito non vincolare anche la concentrazione di CO_2 .

Come nei casi precedenti, per trovare il set di parametri migliori si sono eseguite varie ottimizzazioni combinando tipologie di fiamme e/o reattori diversi.

Per tutti i combustibili sopra elencati state svolte le ottimizzazioni dei seguenti set di dati:

Nome simulazione	Descrizione del set di dati
1	4 fiamme CFDF (70 Hz, 100 Hz, 150 Hz e 200 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2
2	8 reattori CSTR isotermi ($\tau = 10^{-3}$ s e $\tau = 10^{-5}$ s, $T = 1500$ K e $T = 2000$ K, $\phi = 0.8$ e $\phi = 1.2$) e 4 fiamme CFDF (70 Hz, 100 Hz, 150 Hz e 200 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO e di CO_2
3	4 fiamme CFDF (70 Hz, 100 Hz, 150 Hz e 200 Hz) con distanza fra gli ugelli di 1 cm. I gradi di vincolo sono temperatura, frazione molare di CO

Tabella 6.20: Descrizione del set di dati fornito all'ottimizzatore

Entrambi i sistemi reattivi operano a pressione atmosferica. Nelle fiamme CFDF la miscela viene alimentata a 300 K. Nel caso si è alimentato ortoxilene puro ai reattori CSTR si sono usati dei tempi di residenza diversi: $\tau = 10^{-3}$ s e $\tau = 10^{-4}$ s.

In funzione del combustibile in analisi la velocità d'ingresso varia in base allo *strain rate* a cui si opera. Le velocità del combustibile e del comburente sono riportate in Tabella 6.21:

Strain rate [Hz]	Velocità ossidante [cm/s]	Velocità combustibile [cm/s]						
		$C_{10}H_{22}$	C_9H_{12}	Jet_A	$C_{12}H_{26}$	C_7H_{14}	C_8H_{10}	Jet_C
70	17.5	7.9	8.6	8.0	7.2	9.5	9.1	8.2
100	25.0	11.3	12.3	11.5	10.3	13.6	13.0	11.7
150	37.5	16.9	18.4	17.2	15.4	20.3	19.6	17.5
200	50.0	22.5	24.5	22.9	20.9	27.1	26.1	23.4

Tabella 6.21: Velocità in ingresso di combustibile e comburente in funzione dello *strain rate*

Verranno di seguito discussi i risultati ottenuti sul NC10, gli ulteriori risultati verranno riportati in Appendice C.

Parametro	Valori primo tentativo	GJ6 - 1	GJ6 - 2
A_1 T_1^{att} β_1 λ_1^{fuel} $\lambda_1^{O_2}$	$4.4 \cdot 10^{11}$ 15105 0 0.50 1.25	$2.5 \cdot 10^{11}$ 14910 ≈ 0 0.53 1.24	$6.1 \cdot 10^{10}$ 16568 -0.01 0.54 1.31
A_2 T_2^{att} β_2 λ_2^{fuel} $\lambda_2^{H_2O}$	$3.0 \cdot 10^8$ 15105 0 1.00 1.00	$1.6 \cdot 10^8$ 14323 ≈ 0 0.99 1.00	$1.2 \cdot 10^9$ 14671 0.02 1.00 0.86
A_3 T_3^{att} β_3 λ_3^{CO} $\lambda_3^{H_2O}$	$2.75 \cdot 10^9$ 10070 0 1.00 1.00	$7.0 \cdot 10^9$ 9465 0.01 1.06 1.13711	$1.9 \cdot 10^9$ 8584 ≈ 0 9 0.96
A_4 T_4^{att} β_4 $\lambda_4^{H_2}$ $\lambda_4^{O_2}$	$6.8 \cdot 10^{15}$ 20141 -1.00 0.25 1.50	$8.8 \cdot 10^{15}$ 19078 -0.97 0.24 1.55	$4.8 \cdot 10^{15}$ 21429 -1.02 0.25 1.54
A_5 T_5^{att} β_5 λ_5^{fuel} $\lambda_5^{O_2}$ $\lambda_5^{C_2H_4} / \lambda_5^{C_2H_2}$	$2.57 \cdot 10^{14}$ 24975 0 0.50 1.07 0.40	$1.3 \cdot 10^{15}$ 24257 ≈ 0 0.48 1.01 0.40	$1.9 \cdot 10^{14}$ 25084 0.01 0.50 1.04 0.40
A_6 T_6^{att} β_6 $\lambda_6^{C_2H_4} / \lambda_5^{C_2H_4}$ $\lambda_6^{O_2}$	$1.0 \cdot 10^{13}$ 23000 0 0.50 1.25	$1.0 \cdot 10^{13}$ 23673 -0.01 0.48 1.20	$5.5 \cdot 10^{12}$ 23749 0.02 0.48 1.28
Valore della funzione obiettivo		$4.917 \cdot 10^{-1}$	$1.932 \cdot 10^{-2}$

 Tabella 6.22: Valori dei parametri cinetici per gli schemi globali a 6 step. Unità di misura: *cal, mol, l, s*

Parametro	Valori primo tentativo	GJ5 - 1	GJ5 - 3
A_1	$4.4 \cdot 10^{11}$	$2.7 \cdot 10^{11}$	$2.6 \cdot 10^{11}$
T_1^{att}	15105	14957	15225
β_1	0	0	0
$\lambda_1^{C_2H_4}$	0.50	0.52	0.50
$\lambda_1^{O_2}$	1.25	1.24	1.24
A_2	$3.0 \cdot 10^8$	$6.4 \cdot 10^8$	$7.2 \cdot 10^8$
T_2^{att}	15105	14553	14218
β_2	0	0	0
$\lambda_2^{C_2H_4}$	1.00	0.91	0.97
$\lambda_2^{H_2O}$	1.00	1.01	0.95
A_3	$2.75 \cdot 10^9$	$5.7 \cdot 10^9$	$6.4 \cdot 10^9$
T_3^{att}	10070	10161	10039
β_3	0	0	0
λ_3^{CO}	1.00	1.03	1.07
$\lambda_3^{H_2O}$	1.00	1.04	1.07
A_4	$6.8 \cdot 10^{15}$	$6.6 \cdot 10^{15}$	$1.0 \cdot 10^{16}$
T_4^{att}	20141	20636	20484
β_4	-1.00	-1.00	-1.00
$\lambda_4^{H_2}$	0.25	0.26	0.24
$\lambda_4^{O_2}$	1.50	1.57	1.54
A_5	$2.57 \cdot 10^{14}$	$5.2 \cdot 10^{14}$	$5.6 \cdot 10^{14}$
T_5^{att}	24975	24530	24504
β_5	0	0	0
λ_5^{NC10}	0.50	0.50	0.49
$\lambda_5^{O_2}$	1.07	1.05	1.05
$\lambda_5^{C_2H_4}$	0.40	0.39	0.40
Valore della funzione obiettivo			

Tabella 6.23: Valori dei parametri cinetici per gli schemi globali a 5 step per l'NC10. Unità di misura: *cal, mol, l, s*

Regredendo i valori dei parametri cinetici dello schema a 5 step con il secondo set di esperimenti, si osserva che, qualunque sia il combustibile in analisi, l'errore finale rimane circa uguale a quello iniziale: il valore della funzione obiettivo normalizzato non si abbassa al di sotto di 0.98. Questo è dovuto al fatto che il regressore non riesce a ridurre l'errore esistente tra i

profili calcolati con lo schema globale e quelli ottenuti simulando con il meccanismo dettagliato poiché con uno schema così semplice non si riescono a descrivere correttamente due sistemi reattivi così diversi come le fiamme a controdiffusione e i reattori CSTR.

	GJ6 - 1	GJ6 - 2	GJ5 - 3	GJ5 - 1
Iniziale	$1.759 \cdot 10^{-1}$	4.156	$2.533 \cdot 10^{-1}$	$3.828 \cdot 10^{-1}$
Finale	$8.650 \cdot 10^{-2}$	$8.030 \cdot 10^{-1}$	$1.703 \cdot 10^{-2}$	$3.686 \cdot 10^{-2}$

Tabella 6.24: Valori assunti dalla funzione obiettivo

Osservando i valori assunti dalla funzione obiettivo si nota che simulando soltanto le fiamme a controdiffusione l'errore iniziale è minore rispetto al caso in cui si introducono anche i reattori CSTR. Inoltre, ottimizzando lo schema a 6 step si arriva ad una soluzione migliore: l'errore finale risulta il più basso.

Una volta regrediti i valori dei parametri cinetici degli schemi, si è eseguita una analisi di sensitività su di essi: si è analizzata una fiamma a controdiffusione a strain rate 100 Hz in cui si alimenta *NC10* puro a temperatura ambiente e pressione atmosferica.

Lo schema cinetico a 6 step ottenuto appoggiandosi al set di esperimenti del caso 2 porta ad una soluzione che non ha molto significato fisico: con i parametri cinetici così regrediti solo l'ossidazione del fuel ha importanza cinetica all'interno del modello.

Quindi è preferibile utilizzare lo schema cinetico a 5 step così che il combustibile non subisca reazioni competitive ma sia sottoposto soltanto a pirolisi, cosa che fisicamente avviene nella realtà trattandosi di molecole ad alto peso molecolare.

6.4.2 Convalida del modello

Per lo studio dei Jet Fuel non è possibile eseguire la convalida del modello in una fiamma turbolenta: i tempi di calcolo richiesti da un codice CFDF per simulare uno schema dettagliato per questa tipologia di combustibile risultano troppo elevati. Una soluzione risiederebbe nel confrontarsi direttamente con i valori sperimentali, ma è preferibile escludere questa scelta a causa degli errori sperimentali che potrebbero esserci nelle misure effettuate. Quindi per convalidare i modelli molecolari formulati si è ricorso a fiamme laminari operanti in condizioni diverse rispetto a quelle inserite all'interno del set di dati sperimentali. La convalida è stata eseguita sulle seguenti fiamme:

- Fiamma laminare a controdiffusione a strain rate 120 Hz in cui si alimenta combustibile e comburente a 300 K e pressione atmosferica
- Fiamma laminare a controdiffusione a strain rate 50 Hz in cui si alimenta combustibile e comburente a 300 K e pressione atmosferica

Inoltre, si sono testati i valori assunti dalla velocità di fiamma in una fiamma laminare premiscelata.

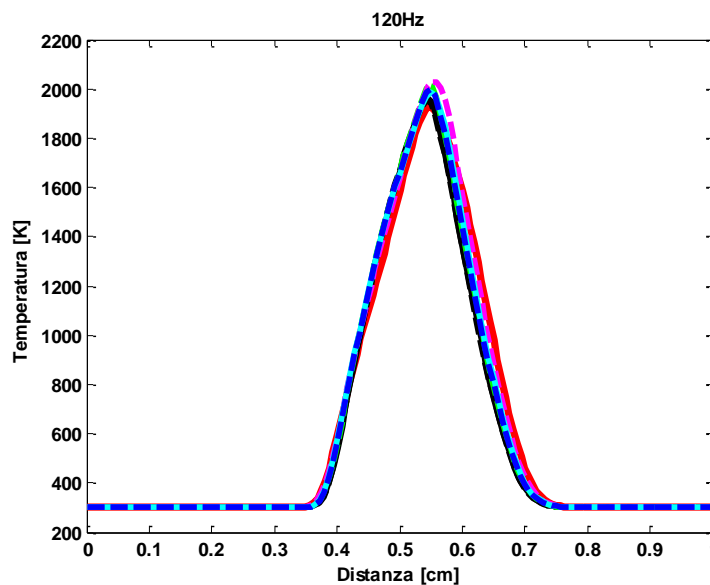


Figura 6.32: Profilo di temperatura della fiamma a controdiffusione a 120 Hz: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6-1; linea tratteggiata magenta: GJ6-2; linea continua azzurra: GJ5 -3; linea tratteggiata blu: GJ5-1

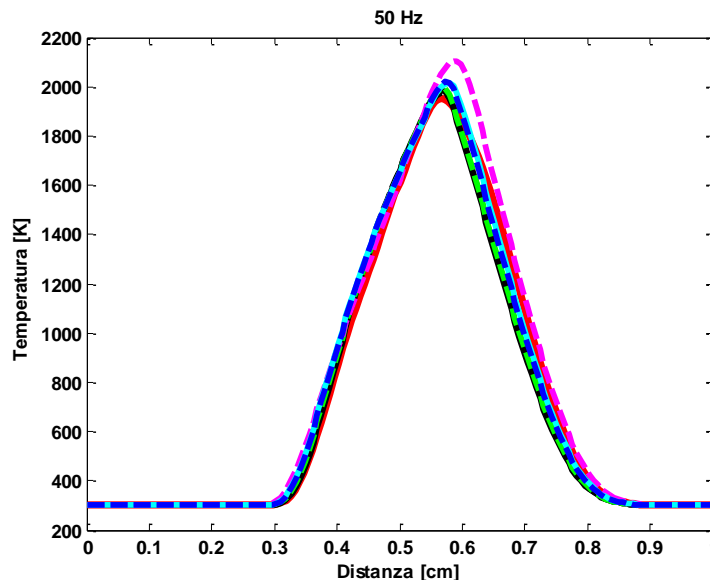


Figura 6.33: Profilo di temperatura della fiamma a controdiffusione a 50 Hz: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6-1; linea tratteggiata magenta: GJ6-2; linea continua azzurra: GJ5 -3; linea tratteggiata blu: GJ5 -1

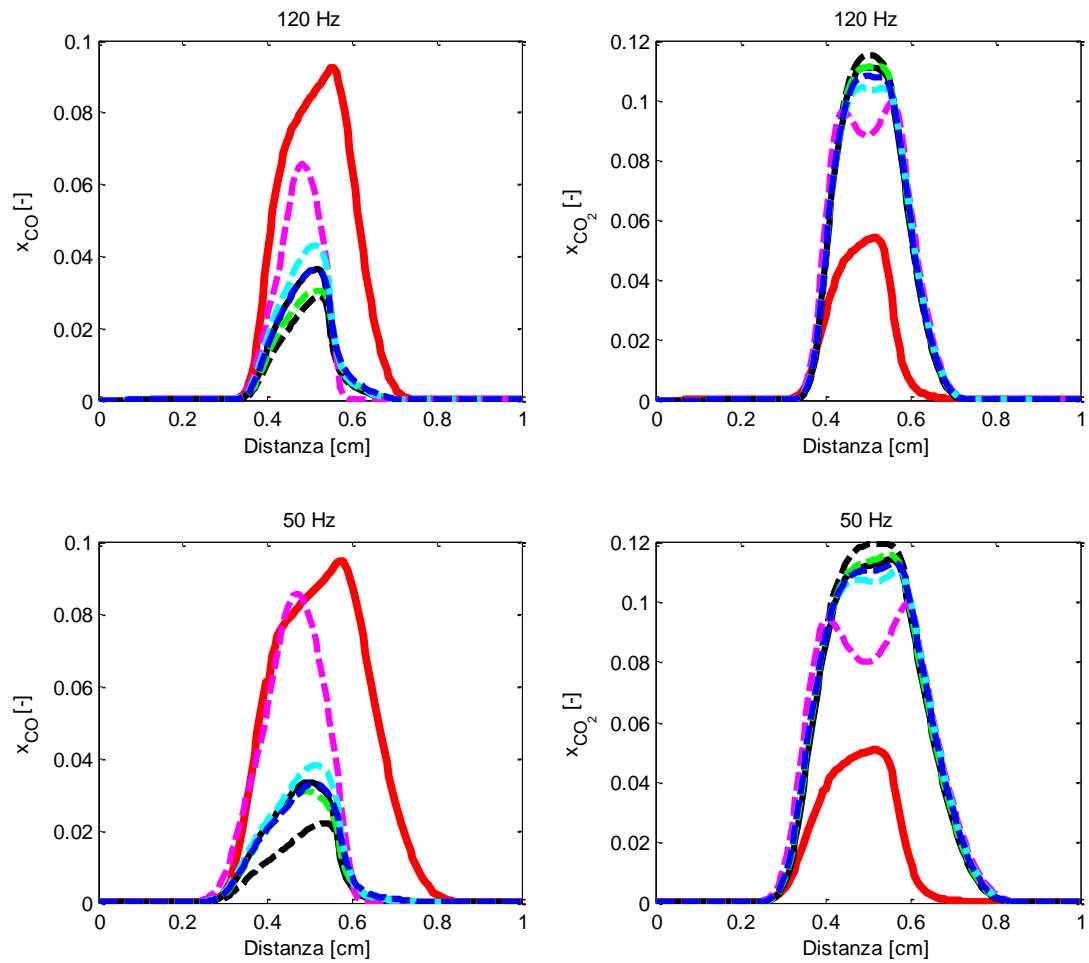


Figura 6.34: Profili assiali delle frazioni molari di CO e CO₂: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea continua nera: GJ6; linea tratteggiata nera: GJ5; linea tratteggiata verde: GJ6 -1; linea tratteggiata magenta: GJ6 -2; linea tratteggiata azzurra: GJ6 -3; linea tratteggiata blu: GJ6 -1

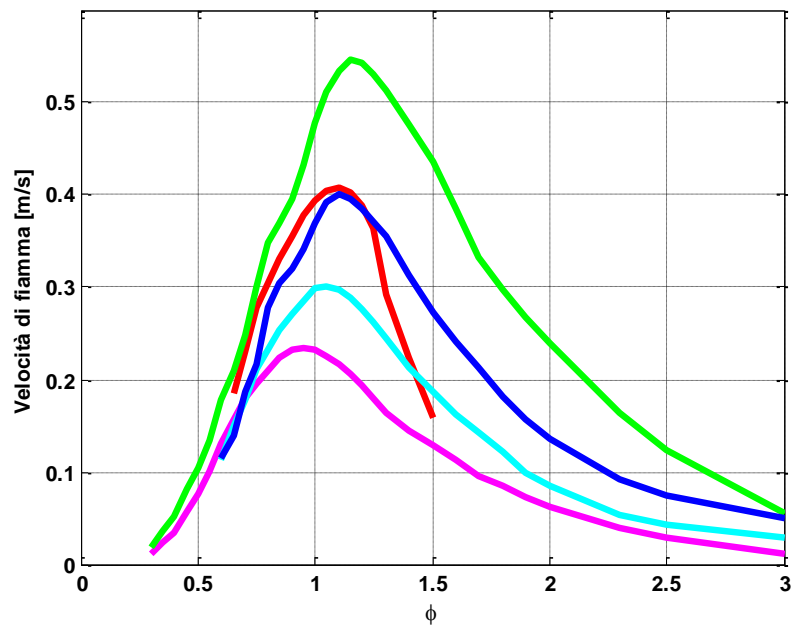


Figura 6.35: Velocità di fiamma: confronto fra i modelli. Legenda: linea continua rossa: dettagliato; linea tratteggiata verde: GJ6 -1; linea tratteggiata magenta: GJ6 -2; linea tratteggiata azzurra: GJ5 -1; linea tratteggiata blu: GJ5 -1 senza vincolo su CO_2

In tutti i casi si osserva che il profilo di temperatura rimane molto simile. Il meccanismo a 5 step in cui nella funzione obiettivo è stato imposto soltanto la frazione molare di CO e la temperatura porta alla previsione migliore sui profili delle specie. Come affermato, nonostante non si sia vincolata la quantità di CO_2 anche il suo valore migliora.

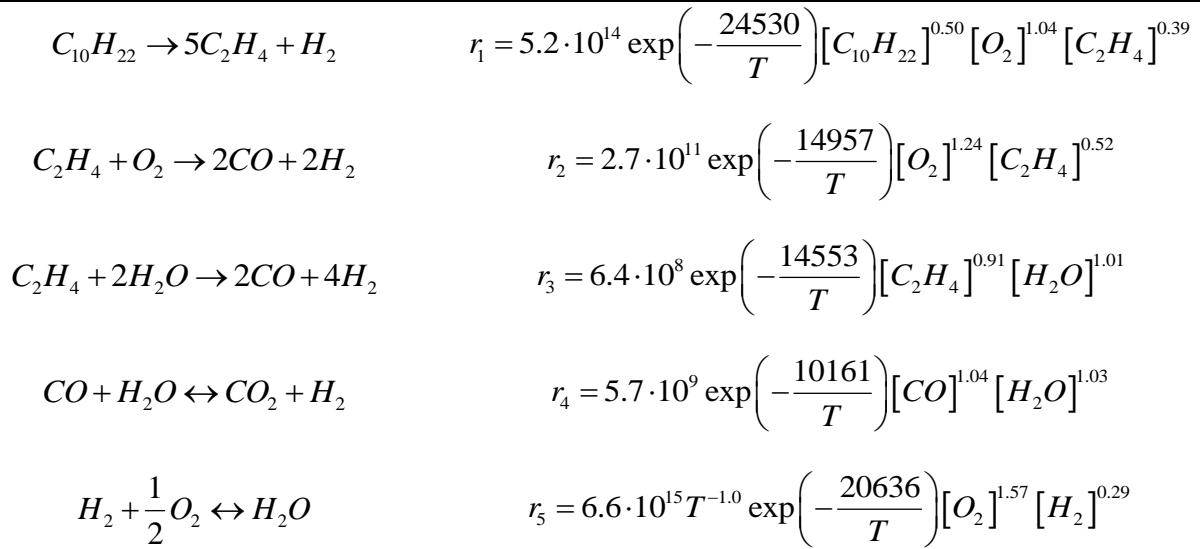
Al contrario i parametri ottenuti con lo schema a 6 step regredito con il secondo set sperimentale porta a dei profili errati: al centro del fronte di fiamma si osserva una diminuzione della concentrazione di CO_2 .

Analizzando le velocità di fiamma si osserva che l'unico modello globale che riesce a prevedere correttamente la velocità di fiamma è quello ottenuto regredendo i parametri dello schema a 5 step con solo le fiamme a controdiffusione vincolando sia la quantità di CO che di CO_2 .

6.4.3 Considerazioni

Il modello globale migliore risulta quello ottenuto regredendo i parametri del meccanismo a 5 step in cui si inserisce nella funzione obiettivo la temperatura e la frazione molare di CO come grado di vincolo. Lo schema cinetico proposto riesce a migliorare le predizioni effettuate sia all'interno che all'esterno del campo di indagine investigato.

Lo schema cinetico molecolare proposto per l'NC10 risulta:



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

Gli schemi ridotti formulati per gli altri Jet Fuel studiati sono riportati in Appendice C.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata proposta e applicata una metodologia per la generazione automatica di schemi cinetici ridotti da utilizzare nella simulazione fluidodinamica di fiamme turbolente. La metodologia seguita consiste nell'ottimizzare i valori dei parametri cinetici presenti all'interno di uno schema cinetico ridotto opportunamente formulato in modo da ridurre l'errore esistente fra i dati sperimentali e i valori predetti dallo schema ridotto di partenza. La procedura formulata, fissato il combustibile che si vuole analizzare, si articola in una serie di passaggi:

- l'individuazione delle reazioni da inserire all'interno dello schema cinetico ridotto;
- l'individuazione di un "set sperimentale" di dati idoneo a descrivere i diversi aspetti coinvolti in un processo di combustione: al fine di lavorare su un ampio campo d'indagine, i "dati sperimentali" sono stati creati grazie alla simulazione di meccanismi cinetici dettagliati;
- la scelta di un'adeguata funzione obiettivo da fornire all'ottimizzatore: in base ai risultati che si vogliono ottenere è necessario inserire certi gradi di vincolo e/o di libertà rispetto ad altri;
- la regressione dei parametri cinetici da inserire nell'espressione della velocità di reazione;
- la convalida del modello globale individuato in un sistema reattivo diverso da quelli inclusi nella funzione obiettivo.

Questa procedura è stata applicata a diversi combustibili per verificarne le capacità predittive e l'applicabilità.

La parte più critica del lavoro è risultata essere la costruzione di un opportuna funzione obiettivo: è necessario valutare quali siano le grandezze più idonee da inserire al suo interno che fanno diminuire in modo consistente l'errore esistente fra i profili calcolati con lo schema semplificato formulato e il set di dati sperimentali con cui ci si sta confrontando. Il set sperimentale è stato creato simulando diverse fiamme laminari diffusive a diverse condizioni operative con un opportuno meccanismo cinetico dettagliato in modo da indagare un ampio

range di sistemi reattivi. Durante lo svolgimento del lavoro, si è osservato che le fiamme a contodiffusione sono utili per riuscire a prevedere correttamente i picchi raggiunti dalla temperatura e dalla concentrazione delle specie; i reattori CSTR sono necessari quando si vogliono considerare gli effetti retrodiffusivi, significativi in fiamme turbolente che però non possono essere descritti con semplici fiamme laminari; per quanto riguarda le velocità di fiamma, queste sono state introdotte attraverso la simulazione di fiamme laminari twin.

Confrontandosi con diversi sistemi reattivi è stato possibile ottenere un meccanismo ridotto utilizzabile anche in condizioni diverse rispetto a quelle per cui è stato formulato.

Nel caso della combustione del metano in ossigeno si è formulato uno schema cinetico a sei step che prevede, oltre l'ossidazione del combustibile a formare gli intermedi di combustione e la loro successiva ossidazione, due reazioni di dissociazione radicalica. Queste due reazioni sono termodinamicamente importanti per riuscire ad abbassare la temperatura raggiunta all'interno del sistema reattivo, ma solo una di essa è cineticamente importante: la dissociazione dell'acqua risulta la reazione cineticamente controllante, mentre la reazione a formare ossigeno radicalico non influenza dal punto di vista cinetico il modello.

Per la combustione del metano in aria e della miscela metano/idrogeno in aria si è formulato lo stesso meccanismo cinetico a cui poi sono stati assegnati parametri cinetici diversi in base ai risultati della regressione: si è ritenuto possibile adattarlo alla descrizione di entrambi i sistemi reattivi poiché è presente all'interno del modello una reazione di ossidazione dell'idrogeno a formare acqua. Il meccanismo a 6 step formulato prevede che il combustibile subisca due cammini competitivi: l'ossidazione e la pirolisi.

A prescindere dai valori assunti dai parametri cinetici si è osservato che la reazione cineticamente controllante risulta l'ossidazione dell'idrogeno, mentre l'ossidazione del combustibile da parte dell'acqua non influenza la cinetica del sistema.

Per i Jet Fuel è stato formulato uno schema cinetico a 5 step: il combustibile pirolizza a formare catene idrocarburiche più corte che vengono quindi ossidate a formare i prodotti di combustione. Anche in questo caso la reazione cineticamente controllante è l'ossidazione dell'idrogeno a formare acqua.

Grazie alla convalida del modello, si è osservato che con gli schemi cinetici così ottenuti si riescono a migliorare le previsioni dei valori delle grandezze principali rispetto a quelli calcolati con gli schemi globali di partenza ma, rispetto ai valori sperimentali ottenuti simulando uno schema cinetico dettagliato, rimane pur sempre un errore.

Dallo studio effettuato si può affermare che sono necessari ulteriori analisi per riuscire a formulare degli schemi cinetici ridotti che riescano a cogliere meglio le variabili più importanti. In conclusione, si può confermare che, nonostante i miglioramenti riportati rispetto alle previsioni dei modelli molecolari presenti in letteratura, non è possibile formulare uno schema

cinetico ridotto che riesca a prevedere correttamente i valori sperimentali di fiamme turbolente regredendo i parametri cinetici su fiamme diffusive laminari. Potrebbe quindi essere necessario eseguire la regressione direttamente su una fiamma turbolenta monodimensionale, in modo da ottenere un modello cinetico più accurato.

BIBLIOGRAFIA

- Abdalla, A. Y., Bradely, D., Chin, S. B., & C., L. (1983). Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Oxidation communications* , 4, 113-130.
- Andersen, J., Rasmussen, C. L., Giselsson, T., & Glarborg, P. (2009). Global Combustion Mechanisms for Use in CFD Modeling under Oxy-Fuel Conditions. *Energy Fuels* , 23, 1379-1389.
- Banfi, M., & Monza, P. (2008). *Cinetiche ridotte di combustione per applicazioni non convenzionali. Tesi di Laurea in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica*. Politecnico di Milano.
- Barlow, R., & Frank, J. (2007). *Piloted CH₄/Air Flames*. Tratto da <http://www.ca.sandia.gov/TNF>.
- Bilger, R. W., Starner, S. H., & Kee, R. J. (1990). On reduced mechanisms for methane-air combustion in nonpremixed flames. *Combustion and flame* , 80, 135-149.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2002). *Transport phenomena (2nd Edition)*. New York: Wiley.
- Buzzi-Ferraris, G. (s.d.). *Librerie numeriche in C++*. Tratto da <http://www.chem.polimi.it/homes/gbuzzi>.
- Buzzi-Ferraris, G. (1998). *Metodi numerici e software in C++ (Vol.1)*. Addison Wesley Longman Italia Editoriale s.r.l.
- Buzzi-Ferraris, G., & Manenti, F. (2008). Kinetic model analysis. *Chemical Engineering Science* , 64(5), 1061-1074.
- Castiglioni, R., & Croci, F. (2008). *Modellazione fluidodinamica di ossicombustione di gas naturale. Tesi di Laurea in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica*. Politecnico di Milano.
- Dryer, F. L., & Glassman, I. (1973). High temperature oxidation of CO and CH₄. *Fourteenth symposium (international) on combustion* (p. 987-1003). Pittsburgh (PA): Proceedings of the Combustion Institute.
- DuPont, V., Pourkashanian, M., & Williams, A. (1993). Modeling natural gas fired process heaters. *Journal of the Institute of Energy* , 66, 20-28.
- Ferziger, J. H., & Peric, M. (2002). *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Berlin: Springer.
- Fluent. (2008). *Fluent 6.3 User's Guide*.

- Fox, R. O. (2003). *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Franzelli, B., Riber, E., Sanjosé, M., & Poinso, T. (2010). A two-step chemical scheme for kerosene–air premixed flames. *Combustion and Flame* , 1364–1373.
- Frassoldati, A., Cuoci, A., Faravelli, T., & Ranzi, E. (2009). Simplified kinetic schemes for oxy-fuel combustion. *1st International Conference on Sustainable Fossil Fuels for Future Energy*.
- Glarborg, P., Miller, J. A., & Kee, R. J. (1986). Kinetic Modelling and Sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well stirred reactors. *Combustion and Flame* , 65.
- Hautman, D. J., Dryer, F. L., Schug, K. P., & Glassman, I. (1981). A Multiple-step Overall Kinetic Mechanism for the Oxidation of Hydrocarbons. *Combustion Science and Technology* , p. 25, 219-235.
- Honnet, S., Seshadri, K., Niemann, U., & Peters, N. (2009). A surrogate fuel for kerosene. *Proceedings of the Combustion Institute* , 32, 485-492.
- Hooke, R., & Jeeves, T. A. (1961). "Direct search" solution of numerical and statical problems. *Journal of the Association for Computing Machinery* , 8, 212-229.
- Humer, S., Frassoldati, A., Granata, S., Faravelli, T., Ranzi, E., Seiser, R., et al. (2007). Experimental and kinetic modeling study of combustion of JP-8, its surrogates and reference components in laminar nonpremixed flows. *Proceedings of the Combustion Institute* , 31, 393-400.
- Jones, W. P., & Lindstedt, R. (1988). Global Reaction Schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame* , 73, 233-249.
- Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D., & Miller, J. A. (1994). *A FORTRAN program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames*. Livermore (CA): Sandia National Laboratories.
- Kee, R. J., Miller, J. A., Evans, G. H., & Dixon-Lewis, G. (1988). Computational model of the structure and extinction of strained, opposed flow, premixed methane-air flames. *Proceedings of the Combustion Institute* , 22, 1479-1494.
- Law, C. K. (2006). *Combustion physics*. Cambridge University Press.
- Magnussen, B. F. (1989). Modeling of Pollutant formation in gas turbine combustor with special emphasis on soot formation and combustion. *Eighteenth International Congress on Combustion Engines*. International Council on Combustion Engines.
- Magnussen, B. F. (1981). On the Structure of Turbulence and a Generalized Eddy Dissipation Concept for Chemical Reactions in Turbulent Flows. *Nineteenth AIAA Aerospace Science Meeting*.

- Magnussen, B. F., & Hjertager, B. H. (1976). On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion. *Sixteenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, (p. 719-727).
- Mauss, F., & Peters, N. (1993). Reduced kinetic mechanism for premixed methane-air flames. *Lecture notes in physics* , 15, 58-75.
- Morse, A. P. (1977). Axisymmetric Turbulent Shear Flows with or without Swirl. Ph.D.Thesis. London University. London.
- Nelder, J. A., & Mead, R. (1965). A simplex method for function minimization. *The Computer Journal* , 7, 308-313.
- Olten, N., & Senkan, S. M. (1999). Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in an atmospheric pressure ethylene diffusion flame. *Combustion and flame*, 68 , 17-29.
- Osio, A. (2009). *Cinetiche ridotte di combustione. Tesi di Laurea di Primo Livello in Chimica Industriale e Ingegneria Chimica*. Politecnico di Milano.
- Peter, N., & Kee, R. (1987). The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism. *Combustion and flame* , 68, 17-29.
- Peter, N., & Williams, F. (1987). The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames. *Combustion and flame* , 68, 185-208.
- Pitsch, H., & Peters, N. (1998). A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects. *Combustion and Flame* , 114, 26-40.
- Poinsot, T., & Veynante, D. (2001). Theoretical and Numerical Combustion. *R. T. Edwards*. Philadelphia.
- Pope, S. B. (1985). Pdf methods for turbulent reactive flows. *Progress Energy Combustion Science* , 11, 119-192.
- Ranzi, E., & Al. (2010). *CRECK Modeling: High Temperature mechanism (C1-C16)*. Tratto da <http://creckmodeling.chem.polimi.it/kinetic.html>.
- Ranzi, E., Dente, M., Goldaniga, A., Bozzano, G., & Faravelli, T. (2001). Lumping procedure in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in energy and combustion science* , 27, 99-139.
- Ranzi, E., Faravelli, T., & Frassoldati, A. (2010). *Report on surrogates definition and relative kinetic models*. DREAM.
- Rosenbrock, H. H. (1960). An automatic method for finding the greater or least value of a function. *The computer journal* , 3, 175-184.
- Shan, B. V., Buehler, R. J., & Kempthorn, O. (1964). Some algorithms for minimizing a function of several variables. *SIAM Journal* , 12, 74.

Spalding, D. B. (1971). Mixing and Chemical Reaction in Steady Confined Turbulent Flames. *Thirteenth Symposium (International) on Combustion* (p. 649-657). The Combustion Institute.

Vagelopoulos, C. M., Egolfopoulos, F. N., & Law, C. K. (1994). Further considerations on the determination of laminar flame speeds with the counterflow twin-flame technique. *Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion* , 25, 1341-1347.

Violi, A., Yan, S., Eddings, E. G., Sarofim, F., Granata, S., Faravelli, T., et al. (2002). Experimental formulation and kinetic model for JP-8 surrogate mixtures. *Combustion Science and Technology* , 174, 399-417.

Westbrook, C. K., & Dryer, F. (1984). Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Progress in energy and combustion science* , 10, 1-57.

Westbrook, C. K., & Dryer, F. L. (1981). Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion science and technology* , 27, 31-43.

Appendice A: CONSISTENZA TERMODINAMICA

Spesso nel caso di reazioni all'equilibrio i coefficienti della reazione inversa sono calcolati considerando l'equilibrio termodinamico.

In generale, considerando una reazione del tipo:



è possibile esprimerne la costante di equilibrio mediante la formula:

$$K_{eq} = \prod_{i=1}^{NC} a_i(T, P, P_r, \underline{x})^{\nu_i} = P^{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)} x_A^\alpha x_B^\beta x_C^\gamma x_D^\delta = (RT)^{(\alpha+\beta+\gamma+\delta)} C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma C_D^\delta \quad (\text{A.2})$$

in cui sono state assunte le attività pari alle pressioni parziali, considerando le specie chimiche dei gas perfetti, e ν_i è il coefficiente stechiometrico della specie i -esima.

Scrivendo ora le espressioni relative al calcolo delle velocità di reazione si ha, rispettivamente per la reazione diretta e per quella inversa:

$$r_d = k_d C_A^{\alpha_d} C_B^{\beta_d} C_C^{\gamma_d} C_D^{\delta_d} C_E^{\varepsilon_d} \quad (\text{A.3})$$

$$r_i = k_i C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_C^{\gamma_i} C_D^{\delta_i} C_E^{\varepsilon_i} \quad (\text{A.4})$$

in cui gli esponenti con pedice d sono gli ordini di reazione per la diretta e quelli con pedice i per l'inversa; nelle espressioni è stata inserita anche una generica specie E che non prende parte alla reazione ma contribuisce alla cinetica.

Assumendo l'equilibrio termodinamico vale la relazione $r_d/r_i = 1$, quindi dal rapporto delle (A.3) e (A.4) si ricava che:

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_C^{\gamma_i} C_D^{\delta_i} C_E^{\varepsilon_i}}{C_A^{\alpha_d} C_B^{\beta_d} C_C^{\gamma_d} C_D^{\delta_d} C_E^{\varepsilon_d}} \quad (\text{A.5})$$

Tenendo presente che, per le considerazioni di equilibrio chimico, vale anche la seguente:

$$\frac{k_d}{k_i} = K_{eq} \left(\frac{1}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^{NC} \nu_i} \quad (\text{A.6})$$

uguagliando le equazioni (A.5) e (A.6) si ricava l'espressione:

$$\frac{C_A^{\alpha_i} C_B^{\beta_i} C_C^{\gamma_i} C_D^{\delta_i} C_E^{\varepsilon_i}}{C_A^{\alpha_d} C_B^{\beta_d} C_C^{\gamma_d} C_D^{\delta_d} C_E^{\varepsilon_d}} = C_A^{\alpha} C_B^{\beta} C_C^{\gamma} C_D^{\delta} \quad (\text{A.7})$$

Quindi per le reazioni di uno schema molecolare che richiedano il calcolo della velocità di reazione della propria inversa mediante considerazioni di equilibrio termodinamico è possibile ricavare la costante cinetica dell'inversa nota quella della diretta e la K_{eq} usando la relazione (A.6), mentre per gli ordini di reazione dell'inversa si fa riferimento alle relazioni che si ricavano dalla (A.7) ovvero, in questo caso, le seguenti:

$$\begin{cases} \alpha_i = \alpha_d + \alpha \\ \beta_i = \beta_d + \beta \\ \gamma_i = \gamma_d + \gamma \\ \delta_i = \delta_d + \delta \\ \varepsilon_i = \varepsilon_d + \varepsilon \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

Appendice B: CONFRONTO RISULTATI METANO IN ARIA

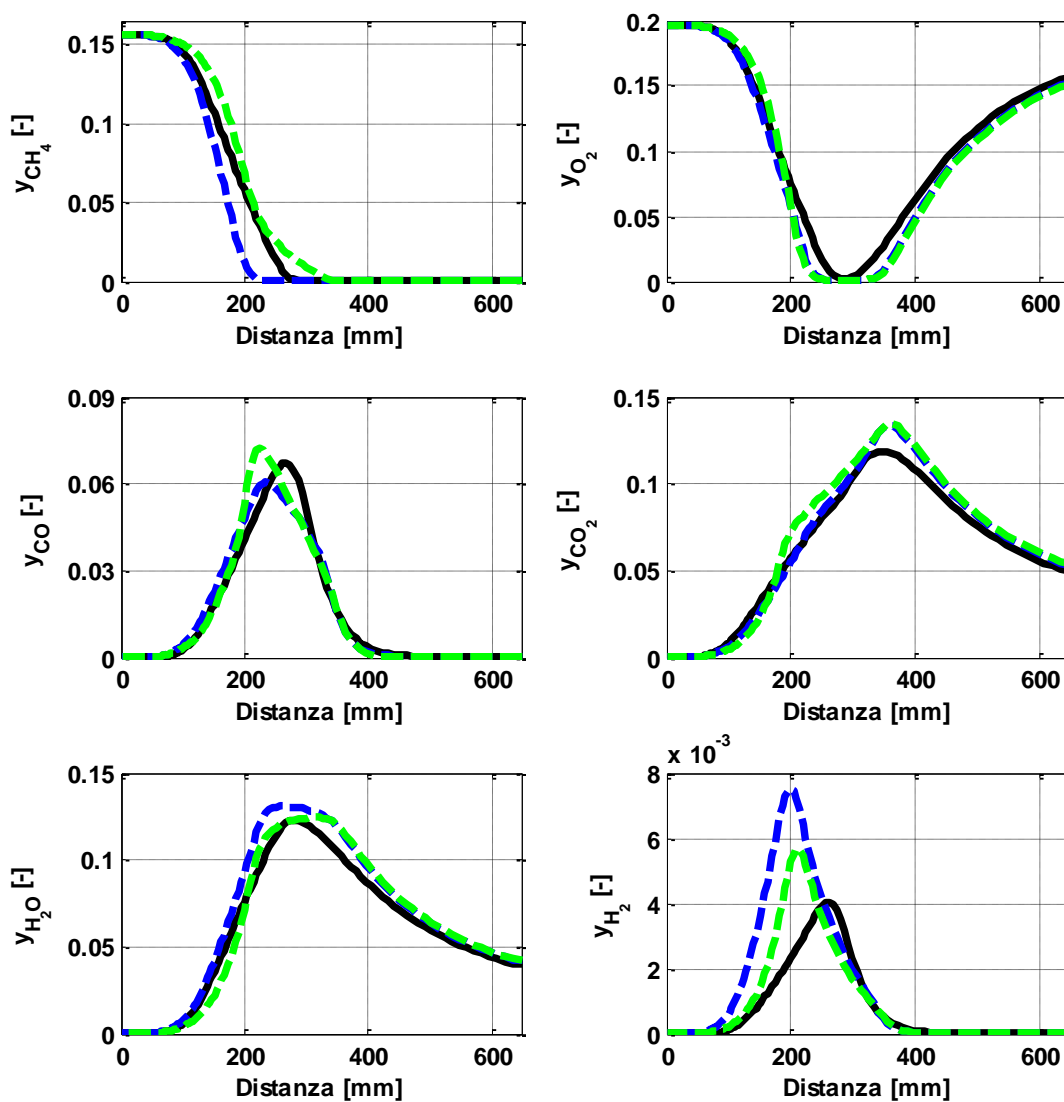


Figura B.1: Caso 2: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.

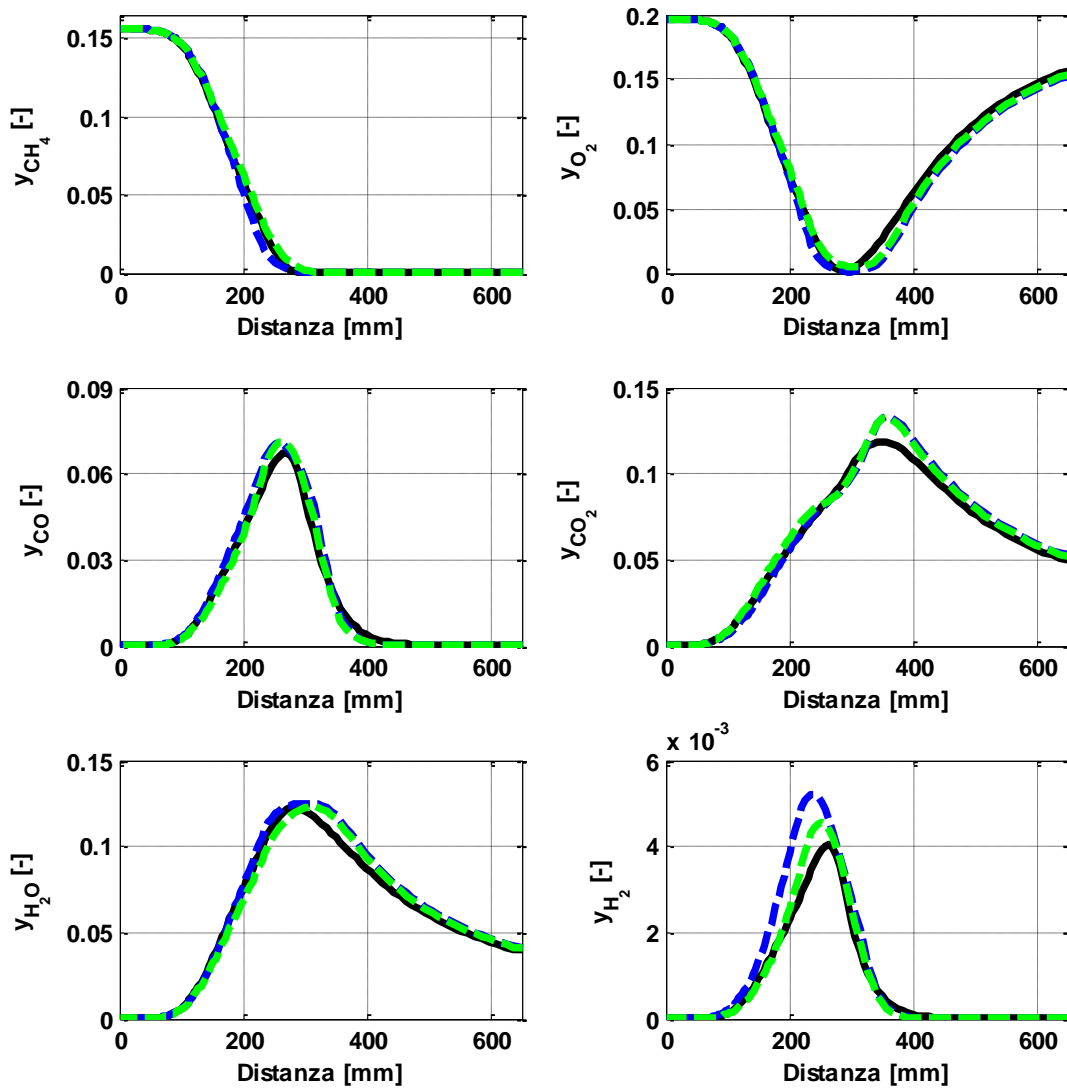


Figura B.2: Caso 3: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.

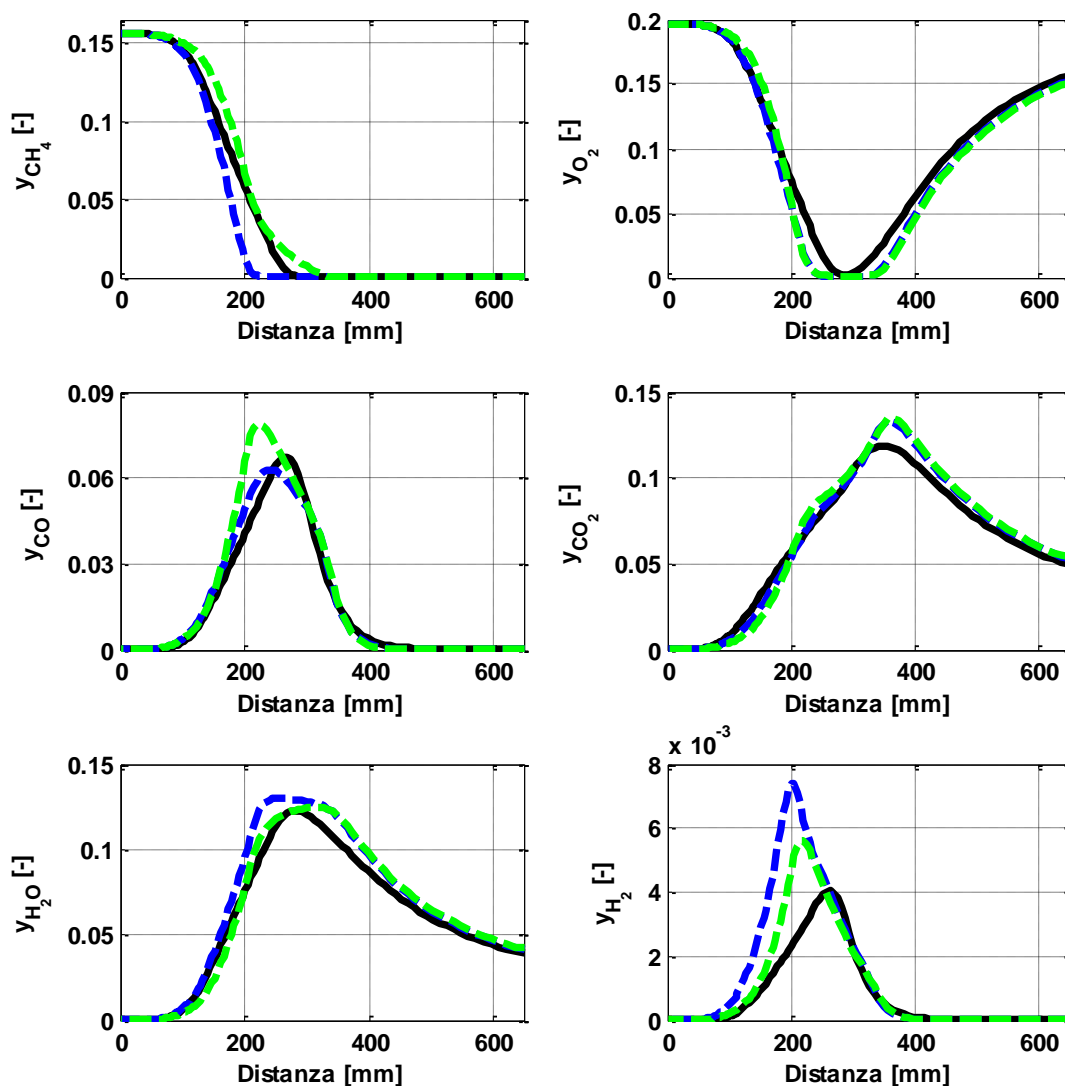


Figura B.3: Caso 4: confronto fra gli schemi cinetici ottimizzati a 4 e a 6 step. Legenda: Linea continua nera: Glarborg; Linea tratteggiata blu: G6; Linea tratteggiata verde: G4.

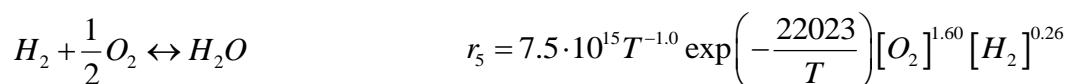
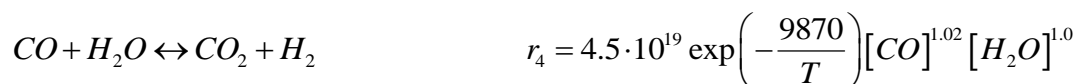
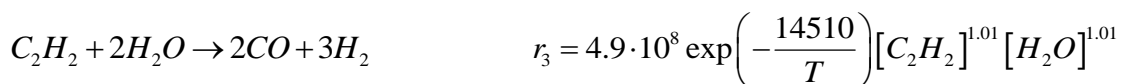
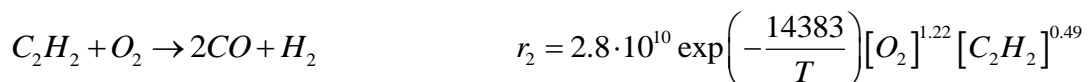
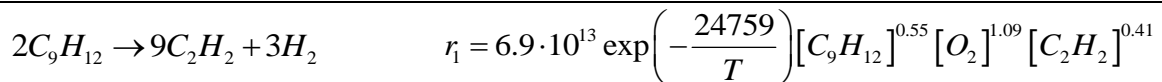
Appedice C:

JET FUEL: ULTERIORI RISULTATI

In questo capitolo verranno riportate le cinetiche globali proposte per i Jet Fuel insieme ai risultati ottenuti convalidando il modello proposto.

C. 1 Surrogato A

C.1.1 TMBENZ



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

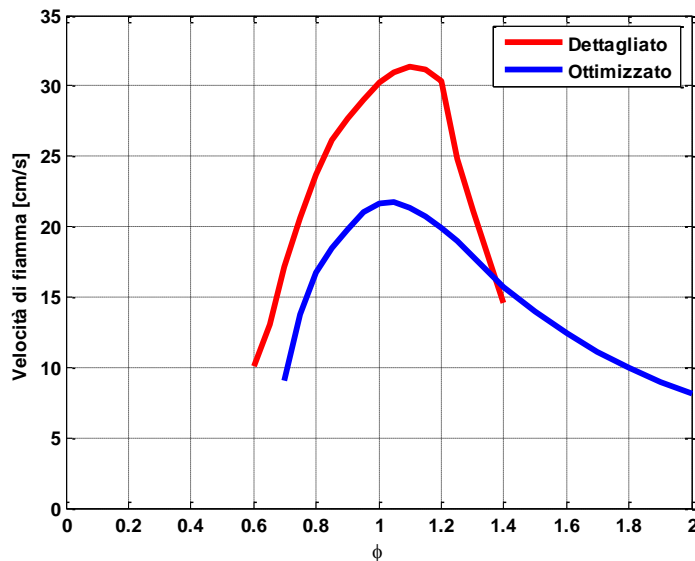


Figura C.1: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale

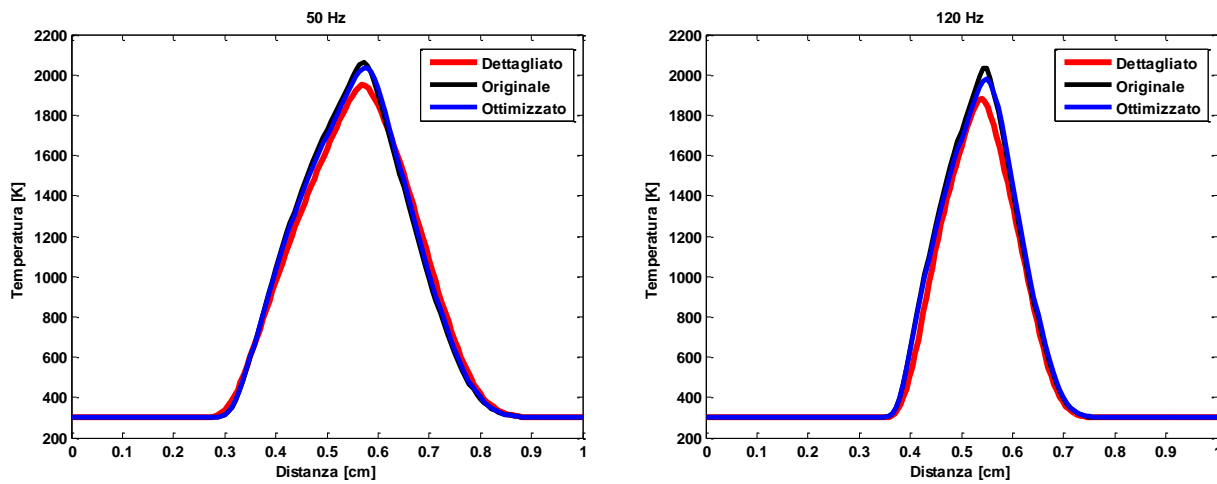


Figura C.2: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

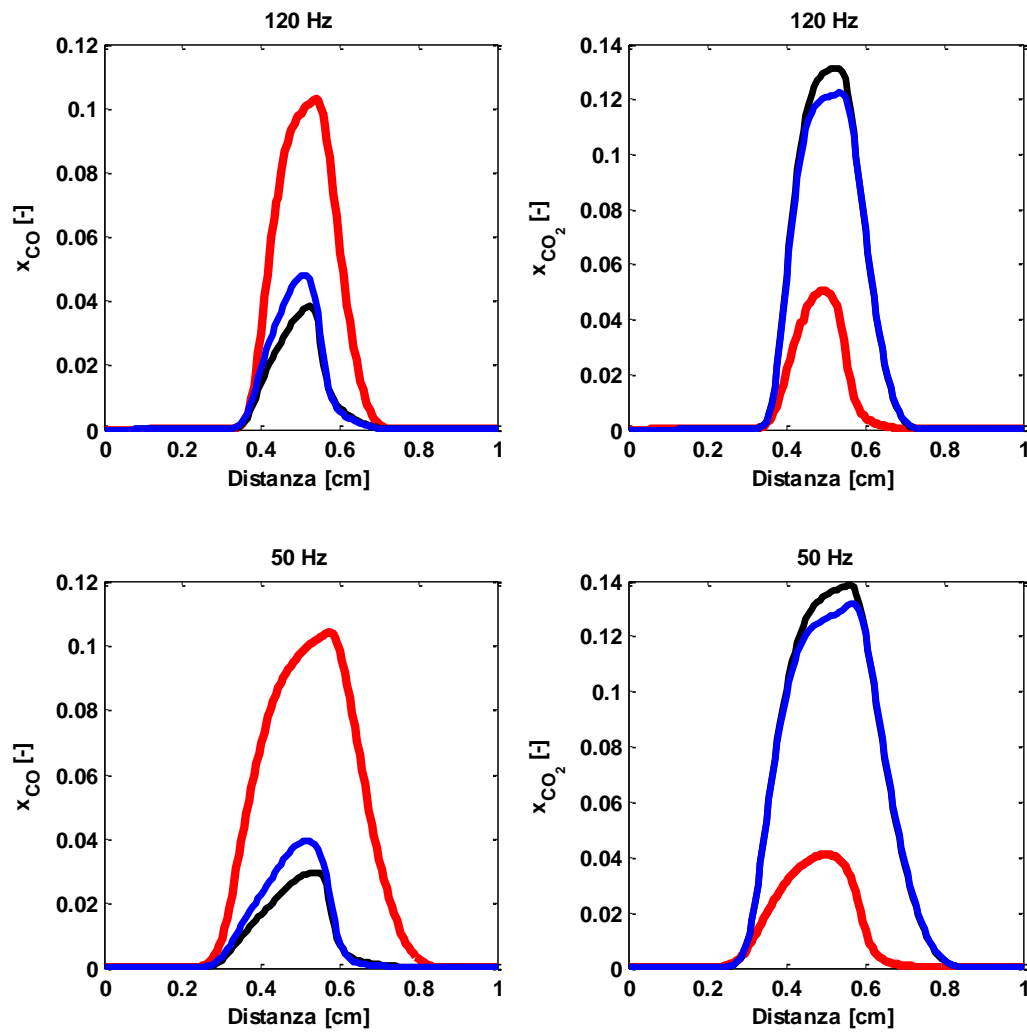
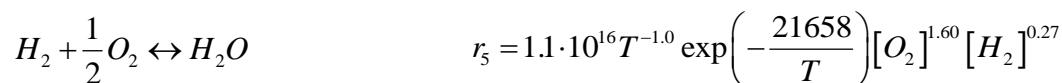
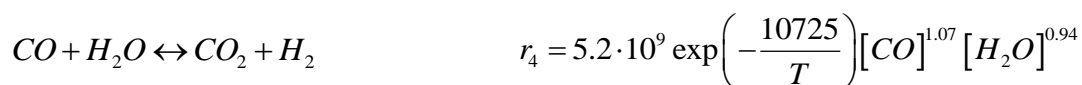
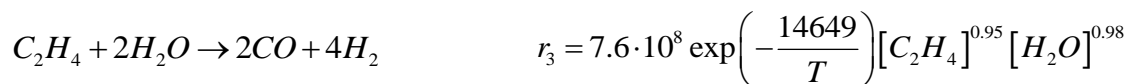
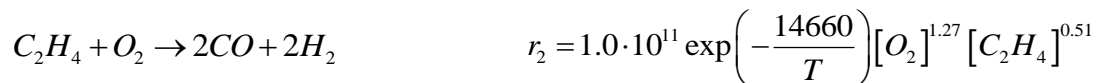
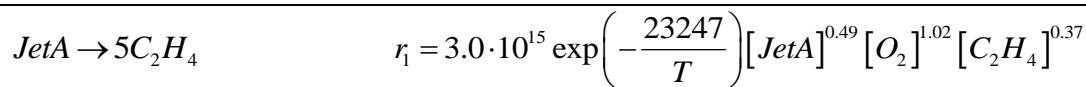


Figura C.3: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati

C.1.2 JetA



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

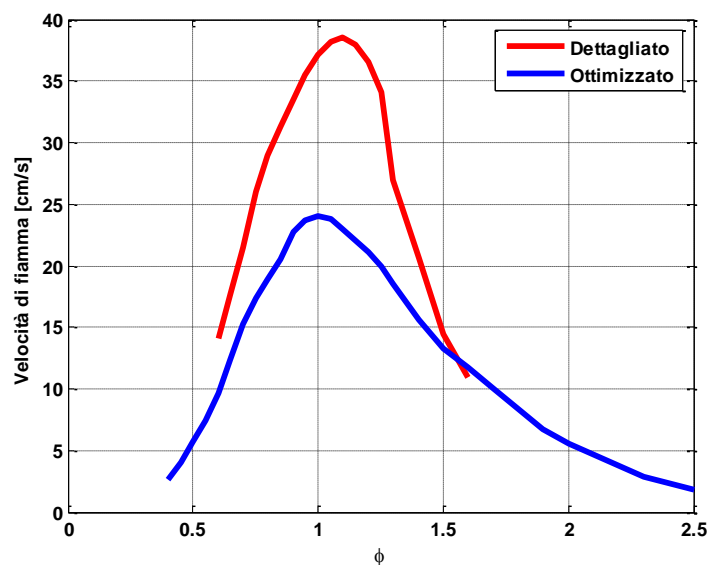


Figura C.4: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale

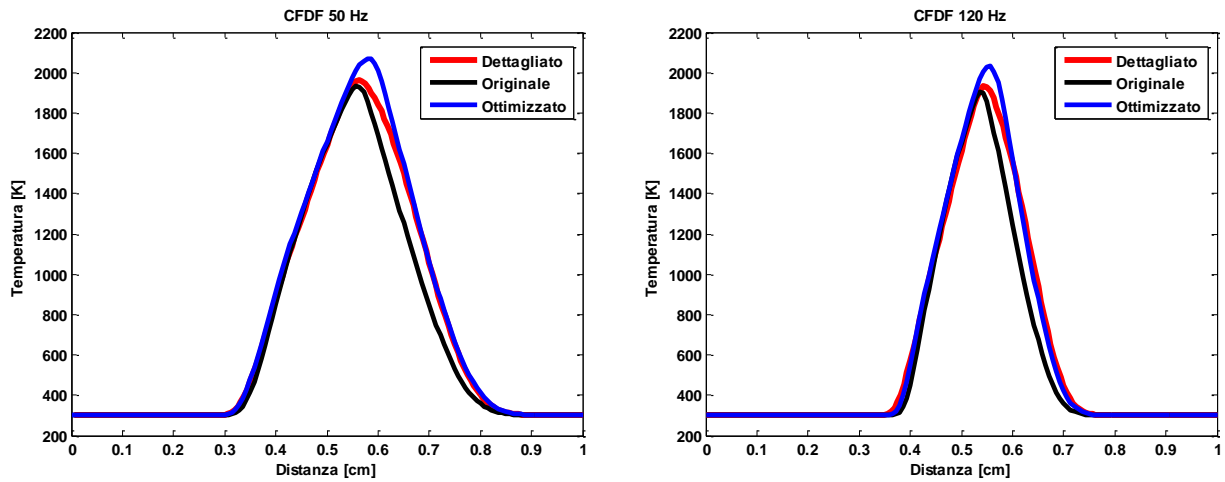


Figura C.5: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

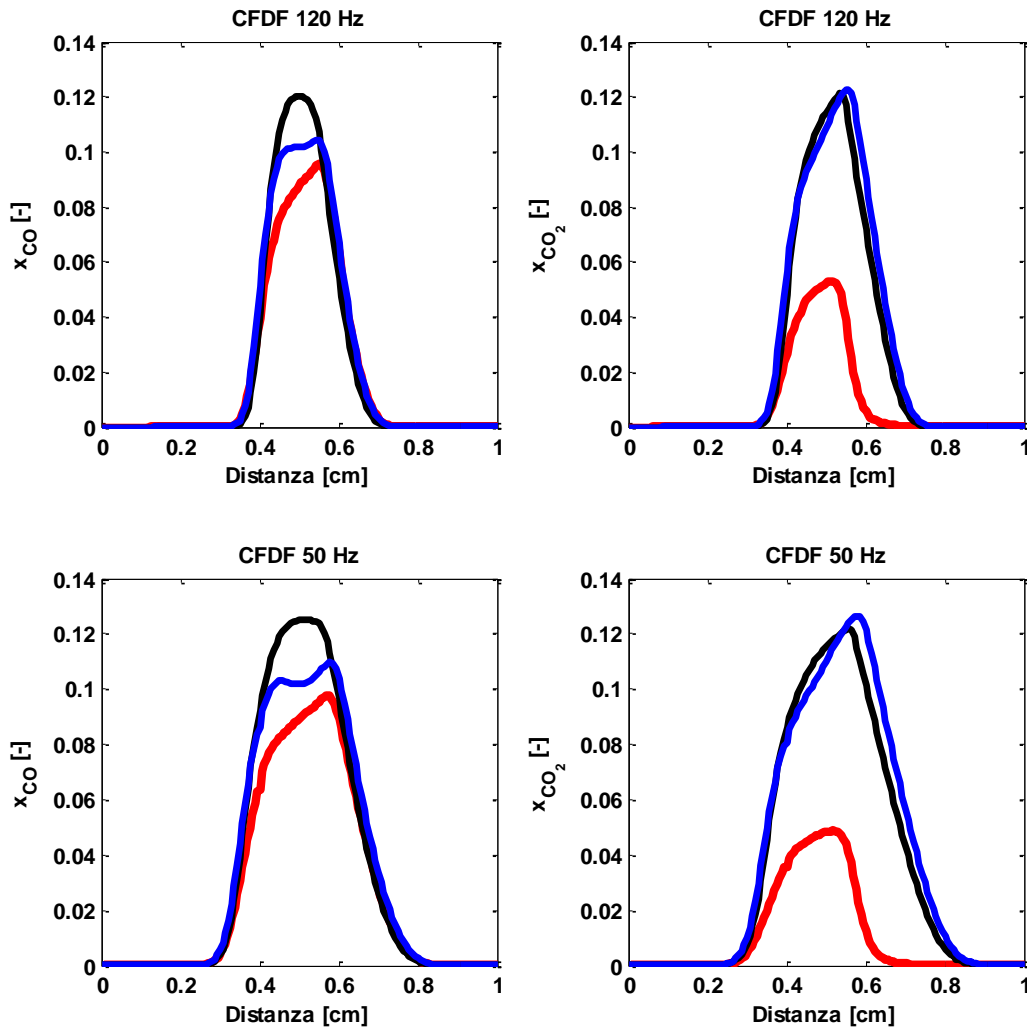
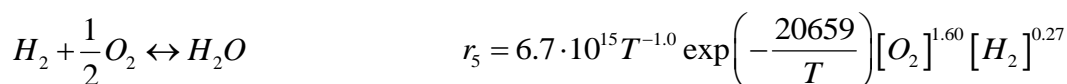
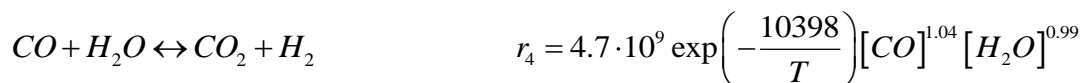
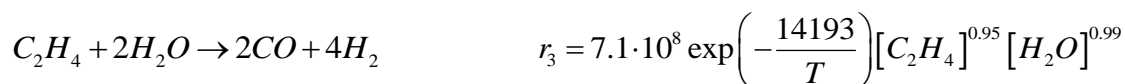
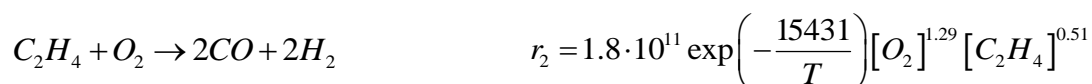
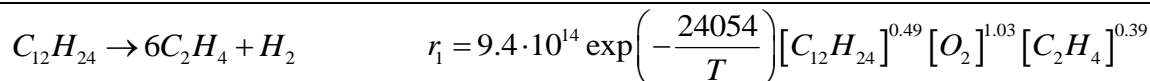


Figura C.6: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati

C. 2 Surrogato C

C.2.1 NC12



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

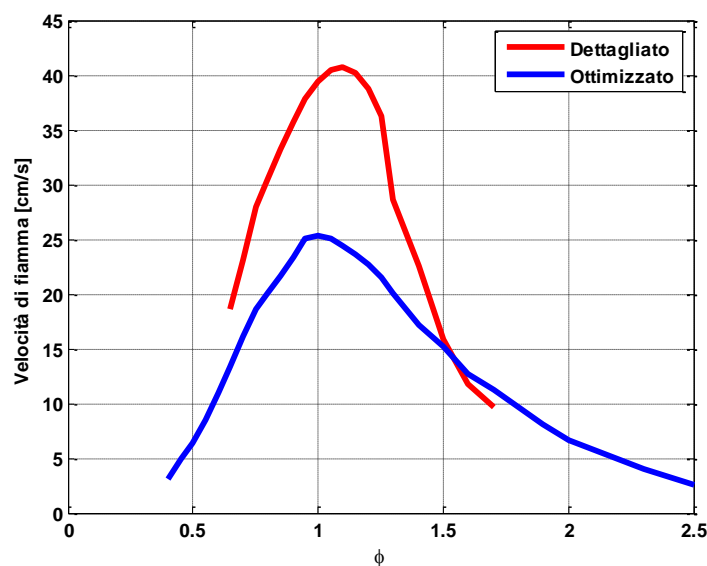


Figura C.7: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale

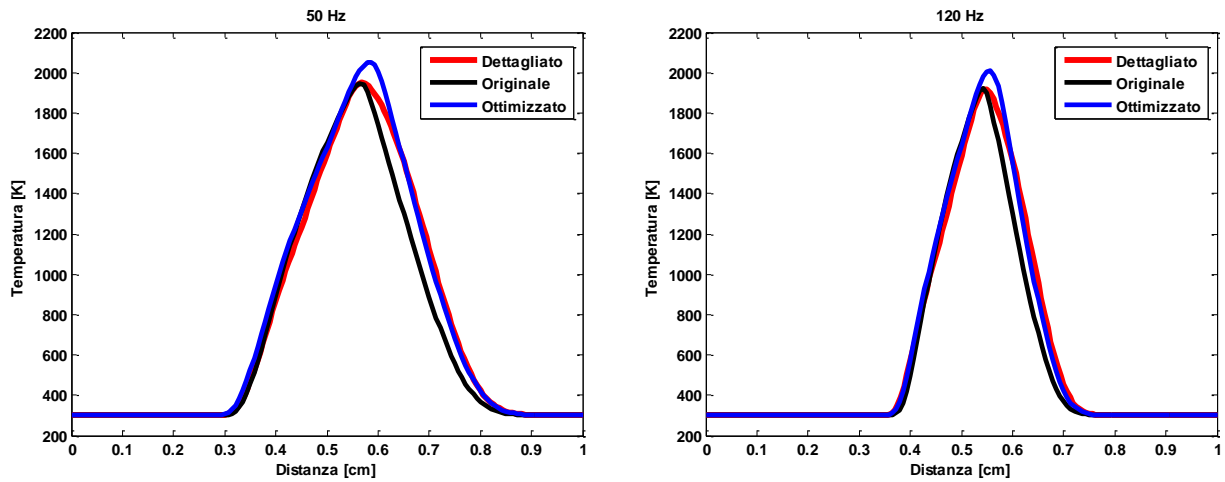


Figura C.8: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

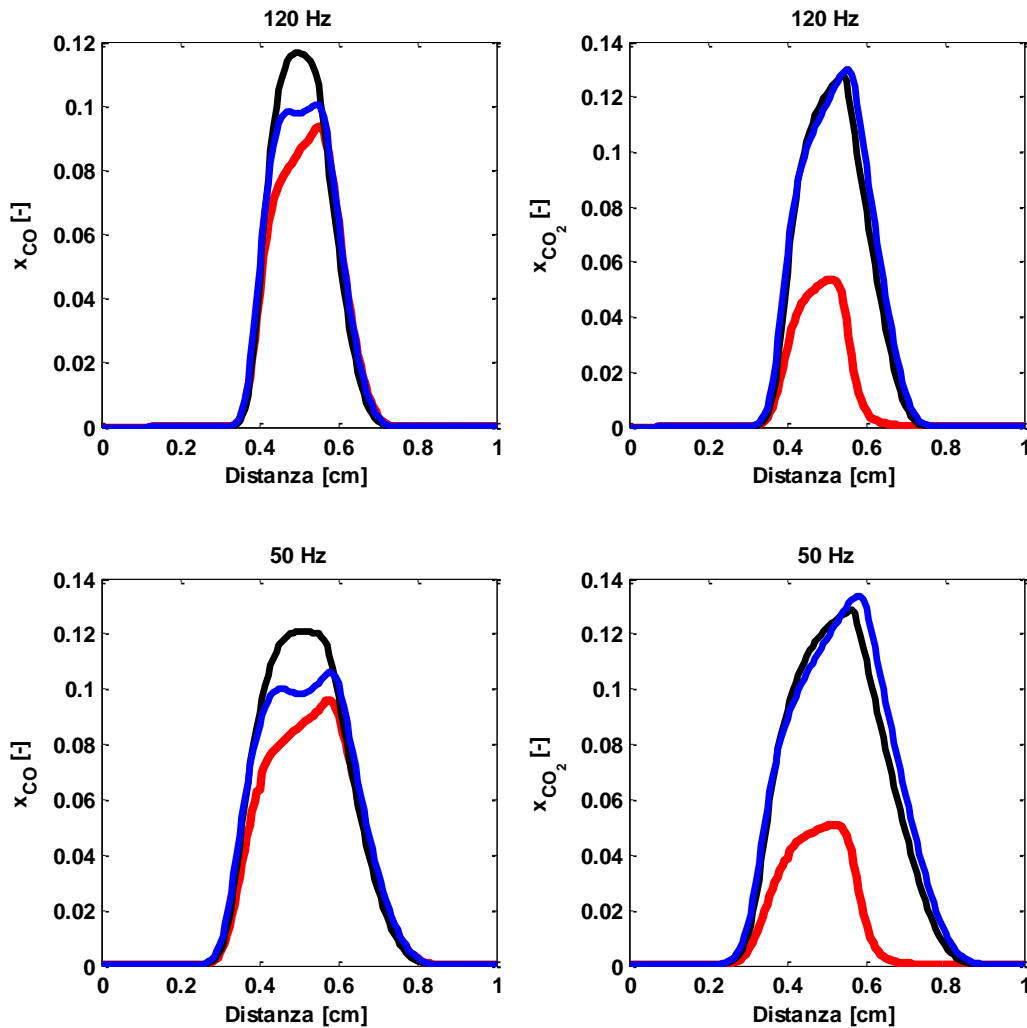
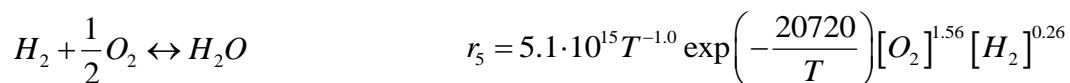
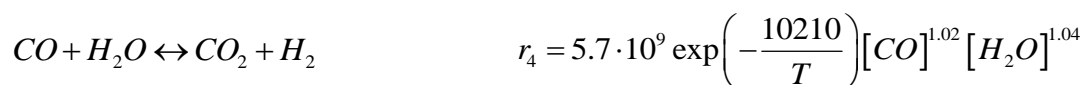
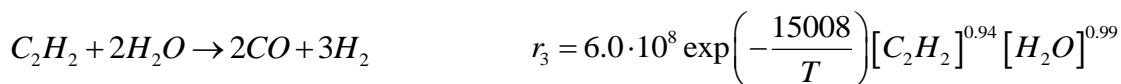
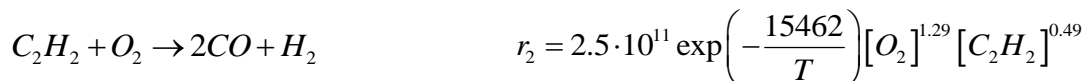
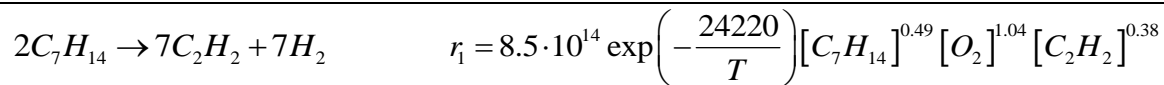


Figura C.9: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati

C.2.2 MCYC6



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

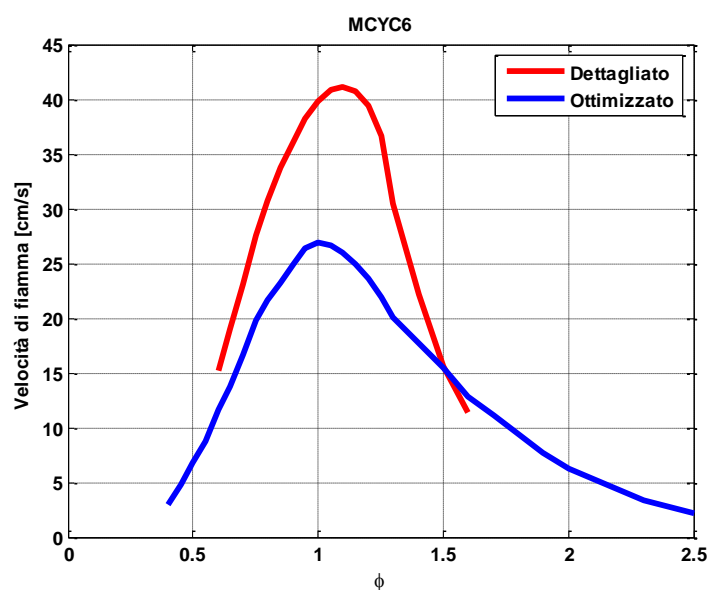


Figura C.10: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale

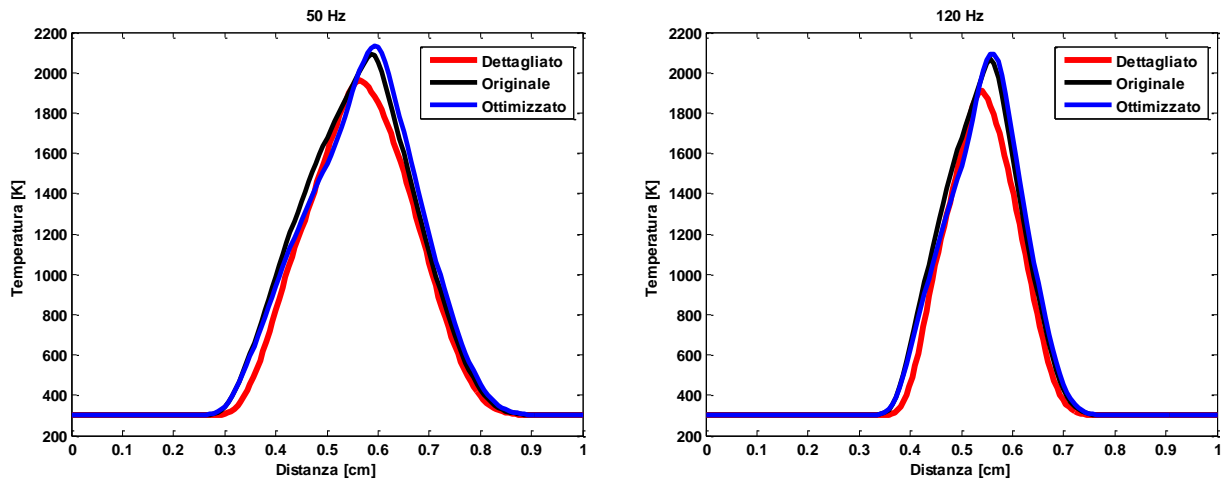


Figura C.11: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

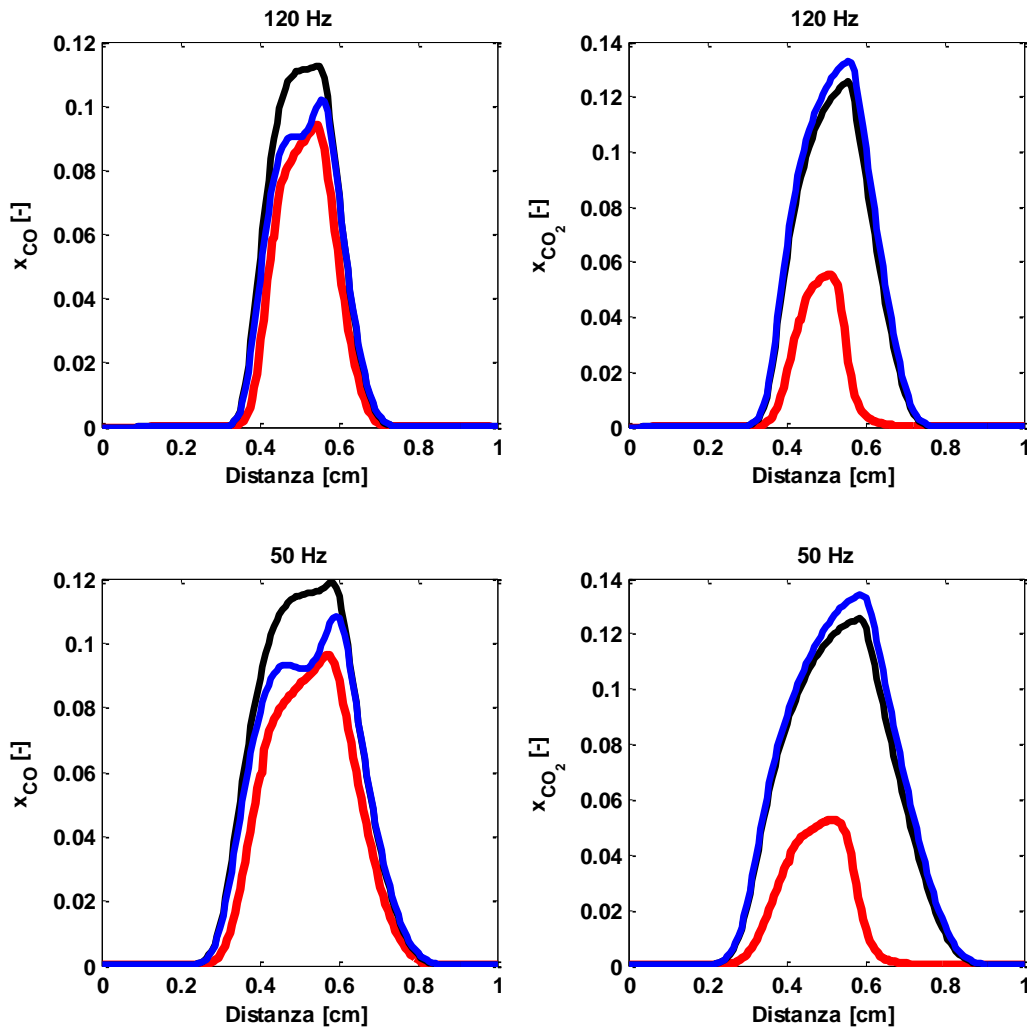
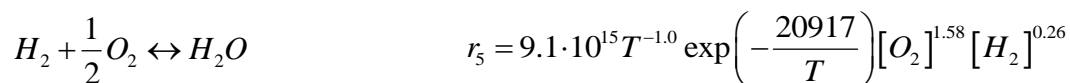
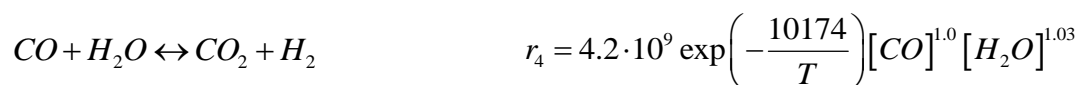
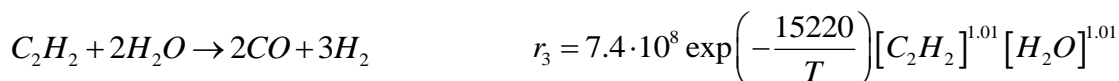
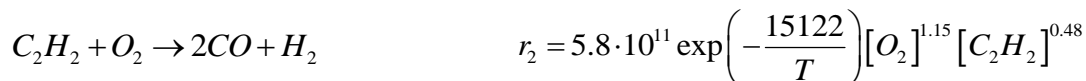
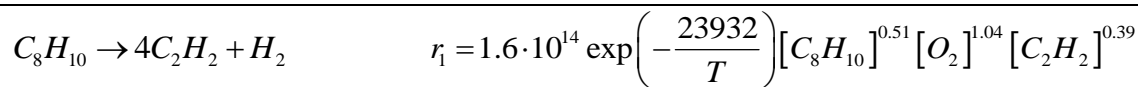


Figura C.12: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati

C.2.3 XYLO



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

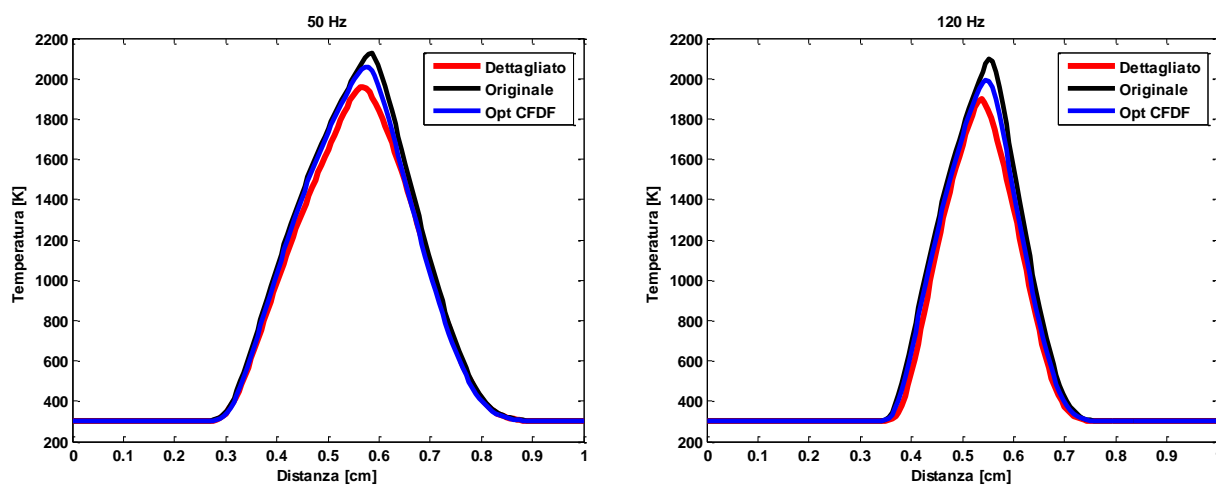


Figura C.13: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

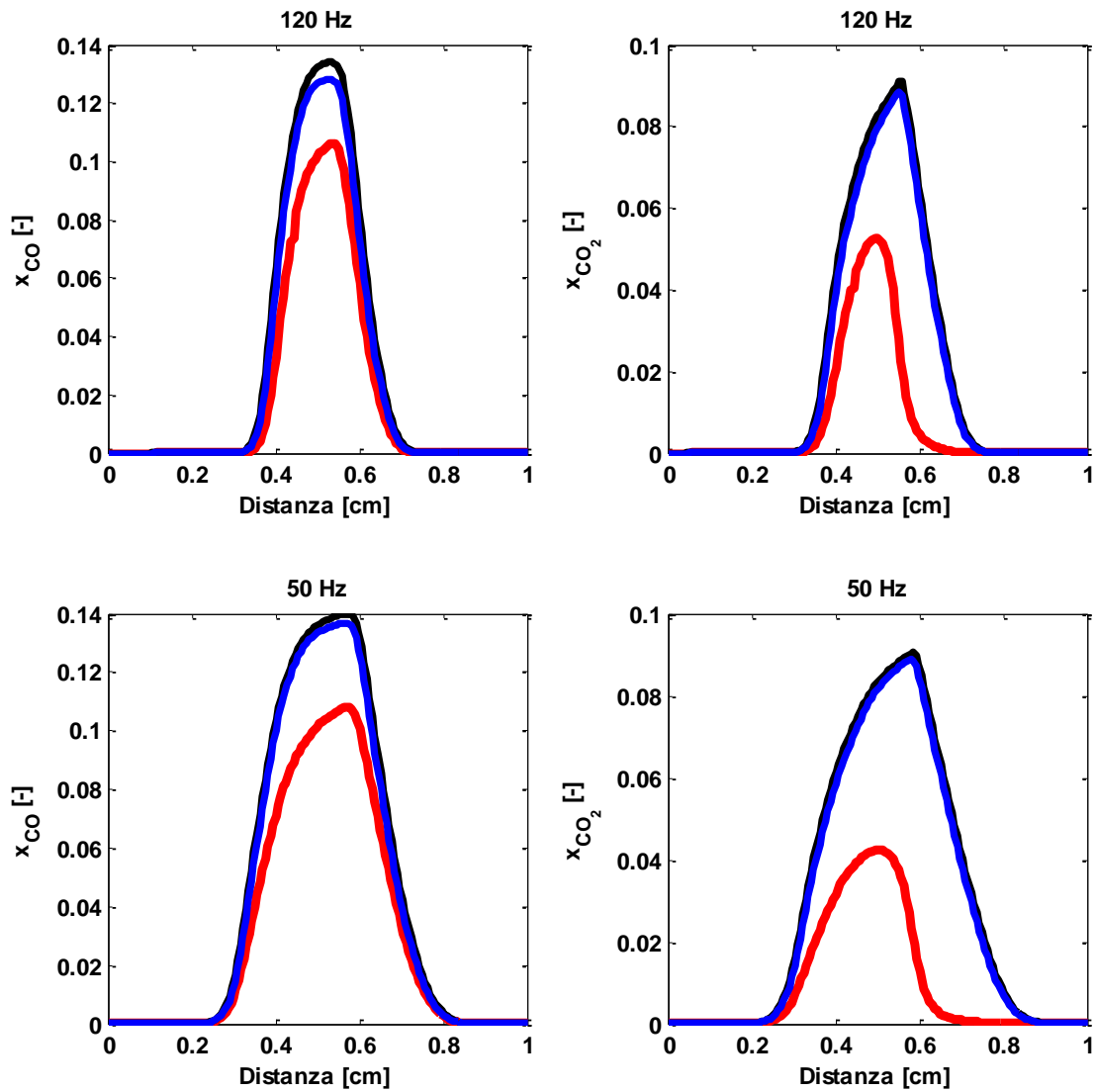
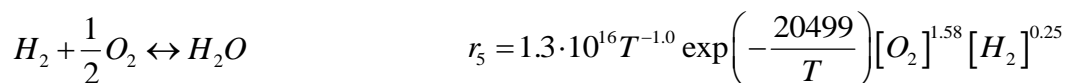
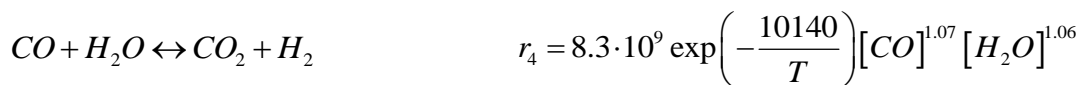
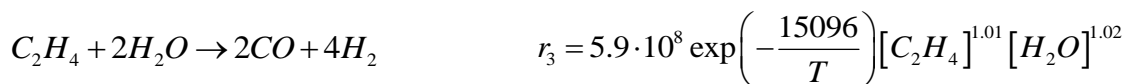
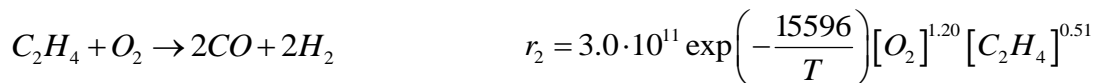
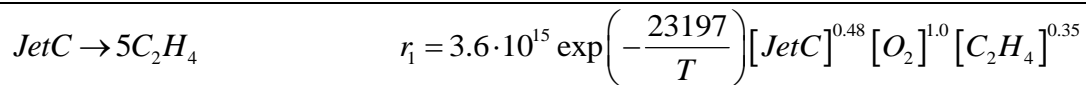


Figura C.14: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati

Lo schema così formulato però non riesce a descrivere la velocità di fiamma: le fiamme premiscelate non riescono a sostenersi.

C.2.4 JetC



Unità di misura: *cal, mol, l, s*

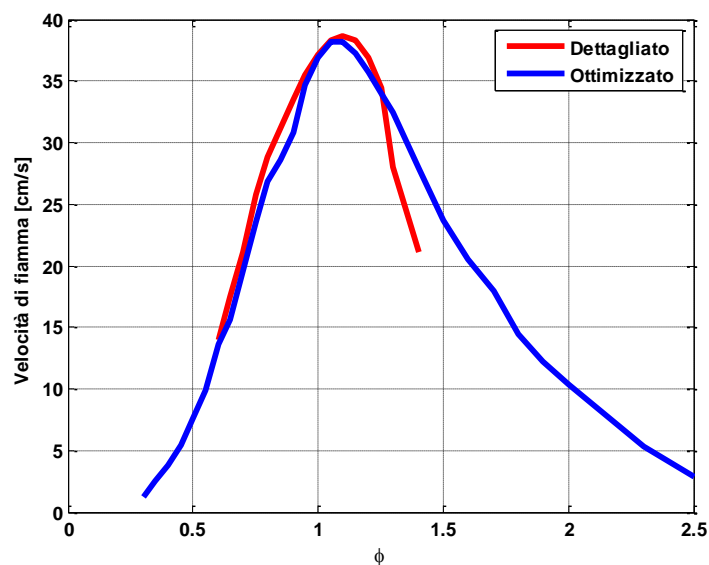


Figura C.15: Velocità di fiamma: confronto fra meccanismo dettagliato e modello globale

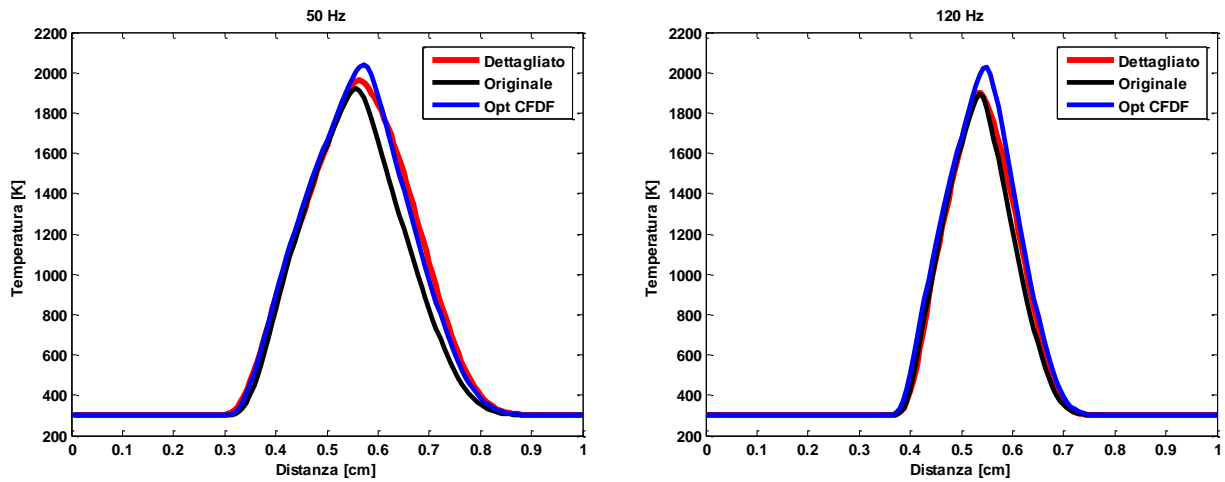


Figura C.16: Profilo assiale di temperatura di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici

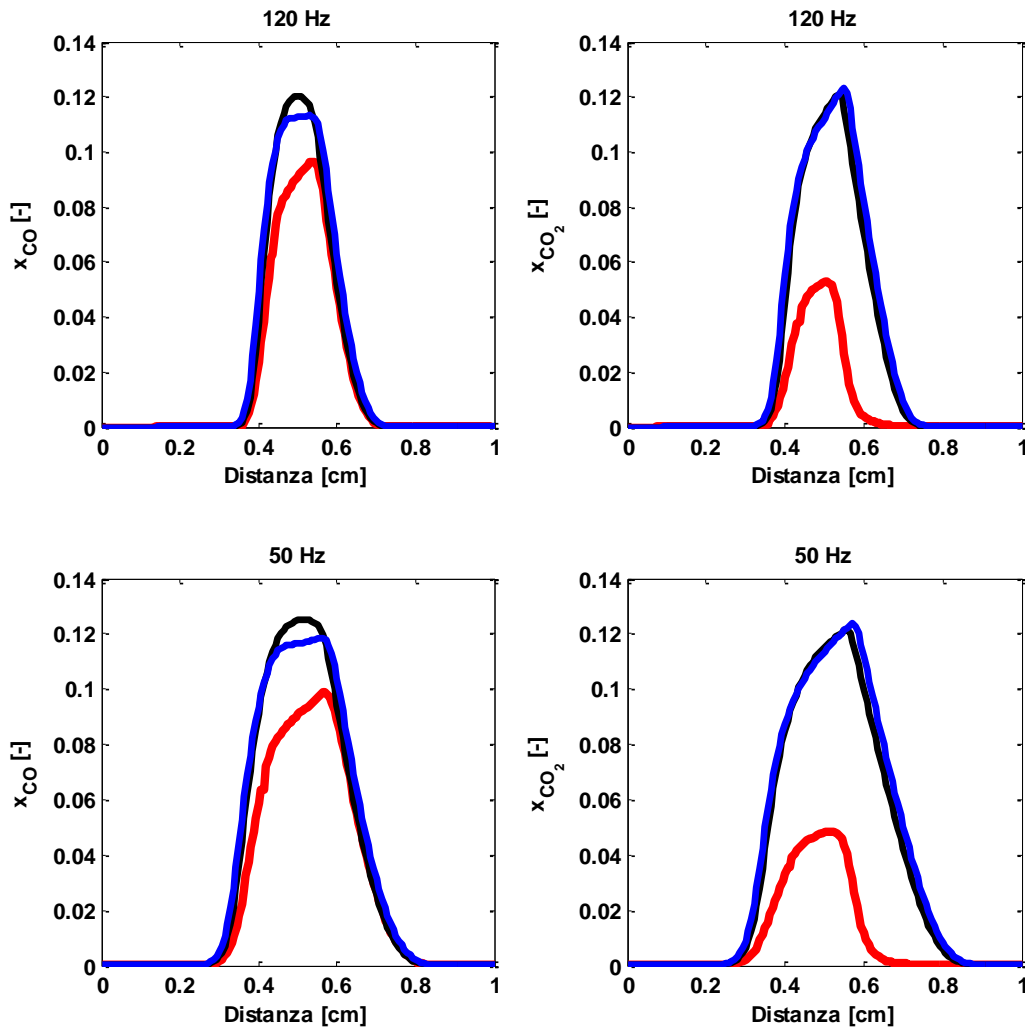


Figura C.17: Profili assiali delle frazioni molari di due fiamme a controdiffusione a 50 Hz e a 120 Hz: confronto fra gli schemi cinetici. Legenda: linea rossa = modello dettagliato; linea nera = schema ridotto a 5 step con valori di primo tentativo; linea blu = schema a 5 step con parametri cinetici ottimizzati