

Cap. 3 Lezione 3 Combustione omogenea sostanziale. Esplosione

Antonio Cavaliere. DICMaPI. Università degli Studi di Napoli, Federico II

Introduzione e classificazione

Le equazioni della combustione omogenea

Il termine combustione omogenea si riferisce ad un sistema in cui vi sia uniformità spaziale, cioè tale che le derivate spaziali di una qualsiasi grandezza all'interno del sistema siano identicamente nulle. Pertanto tutti i termini delle equazioni di bilancio in cui compaiono gli operatori di divergenza e gradiente sono nulli. Inoltre le integrazioni di qualsiasi grandezza estesa al volume si può ottenere moltiplicando la grandezza per il volume stesso. Ciò significa che le equazioni di bilancio nella formulazione integrale, qui di seguito riportata, sono ulteriormente semplificate.

La formulazione integrale dell'equazione di bilancio si ottiene da quella differenziale integrando ogni termine su un volume di controllo V ed applicando il teorema della divergenza ai termini convettivi e diffusivi. Ad esempio i bilanci di entalpia e di una generica specie possono essere così espressi

$$V d(\rho Y_i)/dt + \iint_S (\rho \underline{v} Y_i) \cdot \underline{n} dS - \iint_S \rho D_{im} (\nabla Y_i) \cdot \underline{n} dS = V \dot{\rho}_i \quad (2.1)$$

$$V d(\rho h^s)/dt + \iint_S (\rho \underline{v} h^s) \cdot \underline{n} dS - \iint_S \rho \alpha (\nabla h^s) \cdot \underline{n} dS = V (-\sum \dot{\rho}_i h_i^o) \quad (2.2)$$

Dividendo queste due equazioni per il volume V si ottiene che i flussi convettivi e diffusivi sono riferiti all'unità di volume. Cosicché, ponendo

$$F_{Y_i} = - \left[\iint_S (\rho \underline{v} Y_i) \cdot \underline{n} dS - \iint_S \rho D_{im} (\nabla Y_i) \cdot \underline{n} dS \right] / V \quad (2.3)$$

$$F_{h^s} = - \left[\iint_S (\rho \underline{v} h^s) \cdot \underline{n} dS - \iint_S \rho \alpha (\nabla h^s) \cdot \underline{n} dS \right] / V \quad (2.4)$$

le due equazioni di bilancio sopra scritte possono essere così riformulate

$$d(\rho Y_i)/dt = \dot{\rho}_i + F_{Y_i} = \dot{\rho}_i + \left[\rho \dot{V} (Y_i - Y_{i,o}) - K_Y (Y_i - Y_{i,o}) S_w \right] / V \quad (2.5)$$

$$d(\rho h^s)/dt = - \sum \dot{\rho}_i h_i^o + F_{h^s} = - \sum (\dot{\rho}_i h_i^o) - \left[\rho \dot{V} (h^s - h_0^s) + K_T (T - T_{i,o}) S_w \right] / V \quad (2.6)$$

dove \dot{V} è la portata volumetrica, $Y_{i,o}$ e h_0^s sono la frazione di massa della specie i -ma e l'entalpia sensibile all'ingresso del volume di controllo, S_{in} è la superficie di ingresso al sistema, S_w è la superficie totale del sistema, ed infine K_Y e K_T sono i coefficienti globali di scambio di massa ed entalpia.

Le equazioni 2.5 e 2.6 si possono ulteriormente semplificare tenendo conto che $\dot{V}/V = \tau$, ovvero sia che il rapporto della portata volumetrica diviso il volume è il tempo di residenza all'interno del reattore e che il rapporto area-volume del reattore può essere ben

rappresentato dall'inverso di una dimensione caratteristica del reattore. Pertanto le equazioni 2.5 e 2.6 si possono scrivere come:

$$d(\rho Y_i)/dt = \dot{\rho}_i + \rho(Y_i - Y_{i,o})/\tau - K_Y(Y_i - Y_{i,o})S_w/V \quad (2.7)$$

$$d(\rho h^s)/dt = -\sum(\dot{\rho}_i h_i^o) + \rho(h^s - h_s^o)/\tau - K_a \rho(h^s - h_s^o)/L_a \quad (2.8)$$

Oppure, con ovvia definizione dei coefficienti $K_{Y_i}^1$, $K_{Y_i}^2$, $K_{h^s}^1$, $K_{h^s}^2$:

$$d(\rho Y_i)/dt = \dot{\rho}_i + K_{Y_i}^1 \rho Y_i/\tau - K_{Y_i}^2 \quad (2.9)$$

$$d(\rho h^s)/dt = -\sum(\dot{\rho}_i h_i^o) + K_{h^s}^1 \rho h^s/\tau + K_{h^s}^2 \quad (2.10)$$

Processi descrivibili attraverso le due ultime equazioni, sono definiti, come già detto, di combustione omogenea oppure ancora combustione zero-dimensionale, facendo riferimento alla sola dimensionalità spaziale.

Fissare le portate delle grandezze F e, allo stesso tempo, considerare il sistema omogeneo significa ipotizzare implicitamente il completo miscelamento del sistema in tempi inferiori a quelli dettati dall'evoluzione chimica. Se le portate sono nulle in entrambi i bilanci, il sistema sarà impermeabile ed adiabatico, e le equazioni si semplificano ulteriormente.

Nel caso in cui vi sia solo impermeabilità del sistema i flussi F_Y e la parte convettiva del flusso di entalpia saranno nulli. La combustione omogenea sarà di tipo "materiale" o "sostanziale";

Nel caso invece in cui questi flussi siano presenti si parlerà di "combustione omogenea in flusso" o semplicemente di "combustione omogenea"

Combustione omogenea sostanziale

Il sistema sarà completamente descritto se le equazioni sono risolte e la dipendenza temporale delle grandezze primitive è conosciuta, cioè se le frazioni di massa (o equivalentemente delle concentrazioni molari), la temperatura e la pressione sono tabellate, diagrammate o espresse analiticamente in funzione del tempo. Un esempio di possibili diagrammi temporali di temperatura in un processo di combustione omogenea è dato nella figura 2.1.

I profili **a**, **b** e **d** evolvono tra la temperatura iniziale T_o e la temperatura adiabatica di fiamma T_{af} , cioè quella temperatura che si raggiunge se il sistema è chiuso o, più in particolare se il sistema è adiabatico. Questi profili sono esempi di un particolare tipo di combustione omogenea definita esplosione. E' da sottolineare come, sulla scala dei tempi arbitrariamente fissata nella figura, i tre profili di temperatura evolvano più o meno lentamente e in modo più o meno complesso verso la temperatura adiabatica di fiamma.

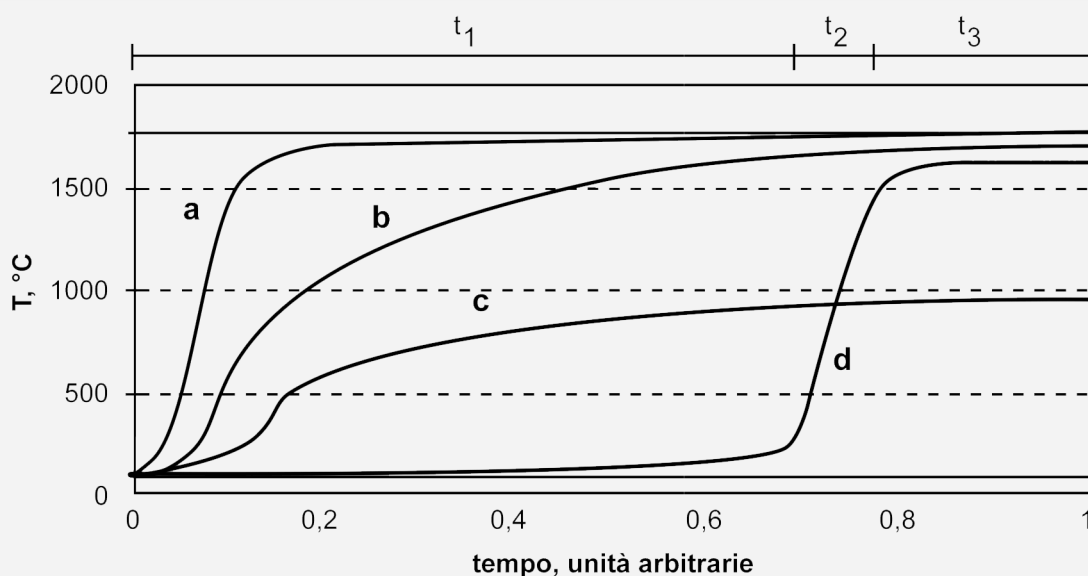


Fig. 2.1 Esempi di profili temporali nella combustione omogenea

L'esplosione relativa al profilo **a** potrebbe essere definita semplicemente esplosione, perché è d'uso comune associare a questo termine una evoluzione "rapida" da uno stato iniziale (o da un intorno dello stato iniziale) ad uno stato finale (o ad un intorno dello stato finale). Mentre l'esplosione associata al profilo **b** potrebbe essere definita lenta perché la derivata temporale della temperatura non raggiunge mai valori alti quanto quelli associati ai due profili appena descritti. È opportuno segnalare che il profilo **b** è raramente riscontrabile nei sistemi di combustione omogenea perché le reazioni di ossidazione coinvolte sono fortemente dipendenti dalla temperatura e producono una quantità di specie intermedie che cresce esponenzialmente nel tempo. Ciò significa che il processo può essere più o meno lento nello stadio iniziale, ma, una volta innescato, evolve in accelerazione, cioè con velocità crescenti nel tempo. Da questo punto di vista il processo esemplificato con il profilo **d** è più rappresentativo di un processo esplosivo realistico. In questo è possibile identificare tre fasi, associati in figura ai tre intervalli di tempo t_1 , t_2 e t_3 . La vera e propria esplosione si sviluppa nel secondo di questi intervalli, t_2 . Questa fase è preceduta da una fase detta di autoinnescamento, che evolve in un tempo t_1 prima di raggiungere la temperatura di esplosione T_{espl} e da una fase di post combustione, che evolve in un intervallo di tempo t_3 . La prima è un processo di combustione omogenea in cui la temperatura si mantiene a lungo molto inferiore alla temperatura adiabatica. Le due diciture "a lungo" e "molto inferiore" potrebbero essere facilmente quantizzabili perché basterebbe assegnare un criterio di soglia ai rapporti $t_1/(t_1+t_2+t_3)$ e $(T_{\text{espl}}-T_0)/(T_{\text{af}}-T_0)$ per definire rigorosamente un regime di autoinnescamento. Di fatto tale distinzione è affidata di volta in volta a chi analizza uno specifico processo di combustione omogenea.

Al contrario il profilo temporale di temperatura **c** vuole essere esemplificativo di una condizione in cui la temperatura, raggiunta asintoticamente, sia inferiore alla temperatura adiabatica di fiamma, pertanto il sistema in cui evolve tale processo di combustione deve essere necessariamente non adiabatico oppure a conversione parziale. Anche questo processo è detto di

autoignizione e, come si vedrà in seguito, può presentare una evoluzione temporale ben più complessa di quella mostrata nella figura.

Per completezza, va infine segnalato che nella categoria dei processi autoignitivi si fa generalmente rientrare anche il processo di ignizione omogenea a temperatura costante nel tempo. Come già detto per realizzare tale comportamento occorre essere in condizioni di completa miscelazione ed occorre che il calore estratto dal sistema bilanci quello generato dalle reazioni esotermiche.

In conclusione le definizioni di esplosione ed autoignizione possono essere così sintetizzate.

- Esplosione è un processo di combustione omogenea sostanziale in cui si raggiunge la temperatura adiabatica di fiamma.
- Autoignizione è un processo di combustione omogenea sostanziale in cui non si raggiunge la temperatura adiabatica di fiamma.

Si potrebbe ancora più sinteticamente usare come discriminante l'adiabaticità del sistema, ma in questo caso si trascurerebbe il processo che coinvolge la prima fase di induzione del processo esplosivo prima descritto.

Infine è necessario essere coscienti che talvolta si utilizzano i termini "esplosione" ed "auto ignizione" con una accezione lievemente impropria. Per esempio nel caso di un processo di combustione che evolve in diverse fasi, una parte del combustibile si miscela con il comburente in condizioni autoignitive (alta temperatura e pressione). Ha luogo, pertanto, una esplosione, che potremmo, abbastanza rigorosamente, definire microesplosione facendo riferimento al fatto che solo una parte del combustibile evolve in tal senso e che il rilascio di calore, sebbene permetta di raggiungere la temperatura adiabatica, non genera un aumento della pressione apprezzabile o, comunque, di natura dirompente. Questa parte di processo viene a volte denominata di autoignizione, volendo mettere in evidenza che tale microesplosione è l'innesco di tutto il processo di combustione che eventualmente segue questa prima fase e che il fattore controllante questa fase è il tempo in cui si svolge l'autoignizione propriamente detta. In altre parole la combustione omogenea illustrata dal profilo di temperatura **d** è detta, a volte, autoignizione se è più importante, in termini di tempi o di specie generate, il meccanismo che porta all'innesco dell'esplosione. Un esempio rilevante di questo tipo di processo è la cosiddetta autoignizione nella combustione del gasolio nel punto morto superiore di un motore diesel.

Un altro esempio di interesse tecnologico è il "knocking" nei motori ad ignizione comandata, ovverosia le microesplosioni che avvengono nella miscela prima che questa sia coinvolta nel processo di combustione innescato dalla scintilla della candela. Queste microesplosioni sono indesiderate perchè danno luogo ad un rilascio di calore fuori dai tempi utili del ciclo termodinamico e perchè portano alla distruzione delle camere di combustione.

Un altro esempio ancora è l'esplosione di miscele in ambienti chiusi riscaldati da una fonte di calore esterna. A questa può fare seguito una rottura del contenitore (ad esempio un serbatoio o un'abitazione), che può a sua volta generare un'onda di detonazione e/o un lancio di frammenti delle pareti di confinamento e/o l'insorgere di altri processi di combustione come una nuova esplosione o un'incendio.

In genere le condizioni in cui le esplosioni e l'autoignizioni hanno luogo sono generate nei sistemi in cui vi sia un aumento relativamente veloce della pressione e della temperatura oppure in sistemi in cui il tempo di autoignizione è particolarmente lungo.

Una situazione del primo genere si può realizzare nei sistemi in cui vi sia una compressione adiabatica o parzialmente adiabatica, in cui alla compressione sia comunque associata un'aumento di temperatura, come ad esempio in parecchi motori termici (diesel, turbine), oppure davanti a onde di compressione come nella detonazione di miscele o nei tubi d'urto, oppure per irraggiamento di una miscela assorbente. Una situazione del secondo genere si può realizzare o per riscaldamento esterno, come appena citato, o per miscelazione con uno dei due componenti ad alta temperatura. Un tempo di ignizione lungo si realizza a sua volta o in un sistema a forte raffreddamento, come accade in condizioni locali di alta turbolenza, oppure in miscele molto diluite in cui le velocità di reazione siano basse in virtù delle basse concentrazioni molari dei reagenti ed in cui il rilascio di calore sia distribuito su una grande massa di inerte.

Nei paragrafi successivi saranno presentati tre processi di combustione omogenea relativi all'esplosione dei sistemi in cui il combustibile è l'idrogeno o il monossido di carbonio o l'aldeide formica. Ovviamente quasi tutti i combustibili hanno una certa propensione ad esplodere in particolari campi di temperatura e pressione. L'analisi sarà però limitata ai tre combustibili prima citati perché gli schemi cinetici lungo i quali evolvono sono relativamente semplici. Pertanto bene si prestano ad una introduzione a schemi cinetici più generali e più complessi.

Inoltre l'esplosione dei sistemi idrogeno-ossigeno e monossido di carbonio-ossigeno-acqua è stata trattata in quasi tutti i libri didattici sulla combustione. Quindi essa rappresenta un punto di riferimento nel campo della combustione, su cui è possibile esemplificare, comunicare osservazioni scientifiche e far comprendere analogie di tipo cinetico. Pertanto la trattazione qui presentata seguirà la falsariga delle trattazioni svolte in questi libri (Lewis B e von Elbe G., 1951; Barnard e Griffith, 1995; Glassman I., 1977). Per dettagli e nuove impostazioni bisognerà consultare la letteratura più recente (Maas U. et 1986, Longting He, Clavin P.,1994.; Djebaili., Lisbet R., Dupre G., Paillard C, 1994).

Infine in questi ultimi due sistemi sono coinvolte due reazioni tra le più importanti nell'ossidazione ad alta temperatura dei combustibili organici, per cui è bene soffermarsi sulle loro caratteristiche più importanti.

I sistemi a cui si farà riferimento in seguito sono sempre relativi a miscele combustibile-comburente in rapporto stechiometrico, a meno di esplicita menzione contraria. Nei sistemi con idrogeno e monossido di carbonio questa limitazione non è di grande importanza in termini di schema cinetico perché le reazioni in esso coinvolte non cambiano al variare della composizione. Ovviamente le velocità di reazione faranno sentire differentemente il loro peso per cui i limiti di esplodibilità e le velocità complessive di ossidazione dipenderanno dalla composizione. Nei sistemi con alcol metilico ciò non è più vero perché condizioni particolarmente ricche potrebbero coinvolgere nuove categorie di reazioni di tipo pirolitico.

Sistema H_2/O_2

Lo schema cinetico del sistema idrogeno ossigeno viene qui presentato secondo una costruzione impiantata su regole di pura comodità didattica. Lo scopo è quello di sollecitare una sensibilità ad analizzare schemi cinetici seguendo un percorso induttivo. Come sarà chiaro dopo la presentazione di alcuni schemi cinetici riguardanti svariati processi di combustione, gli schemi potranno essere semplificati secondo criteri oggettivi basati su analisi di sensibilità.

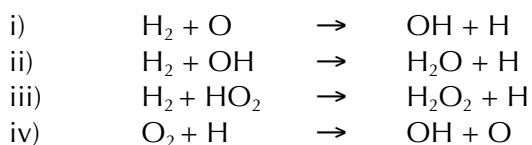
Lo schema cinetico riguarda come detto il sistema di solo idrogeno ed ossigeno in condizioni stechiometriche ed in particolare esso si riferisce solo alla vera e propria esplosione della miscela, cioè esclude dalla trattazione l'evoluzione cinetica riguardante il periodo di autoignizione e di postcombustione. Per cui gran parte delle reazioni di decomposizione e di ricombinazione non

sono inizialmente considerate se non come caso particolare per l'evoluzione esplosiva del sistema.

Le regole, qui di seguito presentate, sono raggruppate in quattro gruppi per facilità di comprensione.

1. **Le specie** coinvolte nel meccanismo sono composte, al massimo, da due atomi di idrogeno e da due di ossigeno. Pertanto le uniche possibili specie sono le seguenti: H, O, H₂, O₂, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂. La molecola di acqua H₂O compare solo come prodotto di reazione.
2. **Le reazioni di scambio bimolecolare** presenti nella rete di reazioni hanno le seguenti proprietà.
 - Si realizzano solo tra due reagenti di cui uno è un radicale e l'altro è una molecola. E' questa una regola abbastanza generale nello sviluppo iniziale di una reazione complessa. Infatti i radicali sono in genere molto più reattivi delle specie stabili, per cui è logico che uno dei due reagenti possa essere un radicale. Inoltre le reazioni tra due radicali sono generalmente più lente di quelle tra un radicale e una specie stabile perché necessitano di un terzo corpo per poter stabilizzare un prodotto di reazione e quindi hanno una minore probabilità statistica di accadere.
 - Le uniche due molecole coinvolte in questa categoria di reazioni sono H₂ e O₂. Pertanto sono escluse le due molecole H₂O ed H₂O₂. La prima era da escludersi anche in base all'ipotesi menzionata al punto 1. La seconda, essendo una molecola ad alto livello di ossidazione, dovrebbe essere un prodotto finale al pari dell'H₂O. E' noto però che l'idroperossido è una molecola abbastanza instabile per cui essa darà luogo ad una reazione di decomposizione come si vedrà qui di seguito.
 - I radicali O, OH e HO₂ possono solo essere ossidanti per cui reagiscono solo con l'idrogeno molecolare. I prodotti sono univocamente determinati nel caso in cui i reagenti siano O o OH. Al contrario l'HO₂ può generare sia H₂O che H₂O₂, sebbene la reazione che porta all'idroperossido è favorita. Infatti, come risulterà chiaro in seguito, la reazione che porta all'acqua è di semplice propagazione di catena e non permette di ottenere la ramificazione necessaria al fine di accelerare tutto il processo di ossidazione.

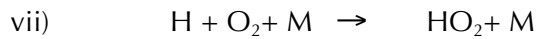
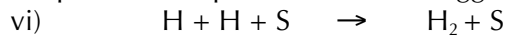
In base alle ipotesi qui formulate al punto 2, si può sintetizzare affermando che H₂ reagisce con tutti i radicali ad eccezione, ovviamente, di H, che O₂ reagisce solo con H e che H₂O e H₂O₂ non danno luogo a nessuna reazione. Pertanto la lista delle possibili reazioni di scambio è la seguente:



3. **Le reazioni di decomposizione uni/bimolecolari** sono praticamente assenti nello schema riguardante la vera parte esplosiva dell'intero processo, mentre, è bene sottolineare di nuovo, sono le più importanti nella parte iniziale riguardante l'autoignizione del processo. Una sola reazione fa eccezione a questa ipotesi ed è quella, già menzionata, di decomposizione dell'idroperossido. In essa compare come inerte una specie che denomineremo M, che può essere una delle specie fin qui elencate o, nel caso di esplosione in presenza di qualche diluente, altre specie come ad esempio l'azoto o l'argon. Essa genera due radicali ossidrilici. La reazione di decomposizione può essere quindi espressa come



4. **Le reazioni di ricombinazione bi/termolecolari** rilevanti sono la ricombinazione dell'idrogeno in presenza di parete e quella del radicale idroperossidrilico con l'idrogeno atomico. Pertanto alle cinque reazioni precedenti vanno aggiunte le seguenti:



La prima di queste due reazioni è favorita alle basse pressioni perché coinvolge un terzo corpo che è una parete. Infatti la diffusione dell'idrogeno verso di questa è veloce solo per gas particolarmente rarefatti. La seconda è una reazione favorita alle alte pressioni perché è una classica reazione termolecolare, in cui il terzo corpo è una specie gassosa (generalmente un'altra molecola inerte) che necessita di un'alta concentrazione per essere efficace

- Le sette reazioni fin qui elencate possono essere combinate in un diagramma di flusso schematizzato nella figura seguente, tenendo conto che lo schema può essere iniziato con qualsiasi reazione perché per sua natura è circolare, nel senso che i radicali che compaiono come prodotti sono a loro volta dei reagenti che vanno a consumare le molecole di ossigeno ed idrogeno.

Fig.2.2
Diagramma di flusso delle principali reazioni del sistema idrogeno-ossigeno

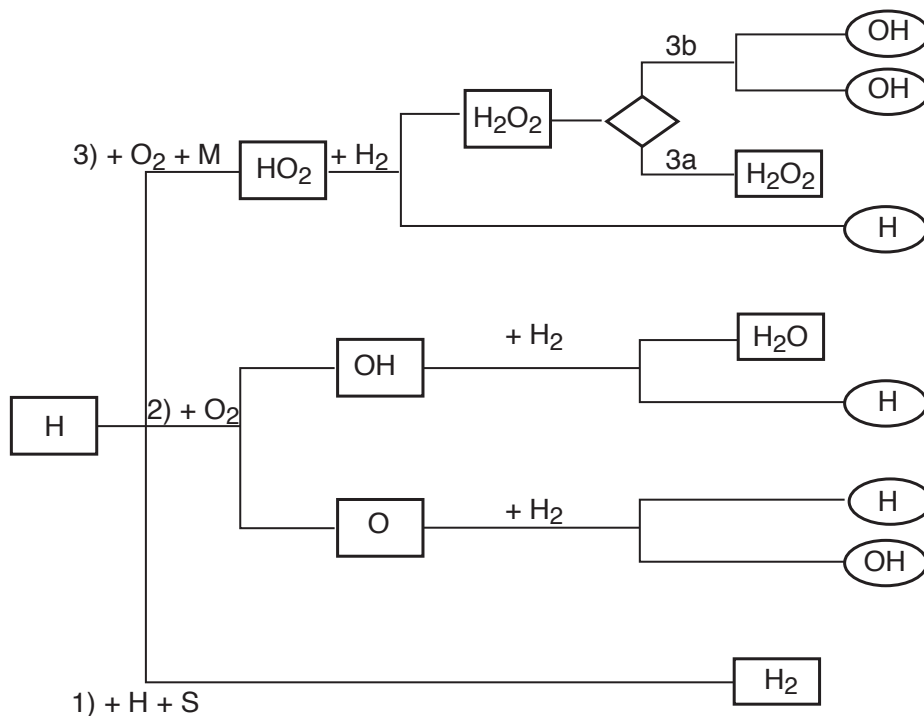


Fig.2.2 Diagramma di flusso delle principali reazioni del sistema idrogeno-ossigeno

L'idrogeno atomico può combinarsi secondo una delle tre strade indicate in figura con 1,2,3. Ad ognuna di esse corrisponde rispettivamente la reazione indicata con iv, vi, vii. Lungo il ramo 1 l'idrogeno tende semplicemente a ricombinarsi con altri atomi di idrogeno in condizioni di bassa pressione. Lungo la strada 2 si svolge una semplice reazione bimolecolare con l'ossigeno molecolare che genera una coppia di radicali e cioè l'ossidrilico e l'ossigeno atomico. Ognuno dei due evolve nell'unico modo possibile, previsto dallo schema qui presentato, reagendo cioè con l'idrogeno molecolare.

Il primo a sua volta genera il prodotto finale di ossidazione, l' H_2O , ed un nuovo atomo di idrogeno, mentre il secondo genera a sua volta due radicali, l' H e l' OH . Infine la strada 3 prevede l'aggiunta dell'atomo di idrogeno con l'ossigeno molecolare in presenza di un altro corpo per generare il radicale idroperossidrilico. Questo a sua volta genera la molecola dell'acqua ossigenata seguendo l'unica strada prevista dallo schema e cioè la reazione iii) con l' H_2 . L'acqua ossigenata, come già detto, ha un duplice comportamento che nello schema è rappresentato con un bivio a monte delle due strade 3a e 3b. Lungo la prima l' H_2O_2 rimane stabile mentre lungo la seconda si dissocia in due radicali ossidrilici.

Questo schema permette, anche nell'analisi qualitativa qui presentata, di individuare una delle caratteristiche fondamentali dell'ossidazione nel campo della combustione e cioè che in alcune condizioni particolari di composizione, pressione e temperatura è possibile moltiplicare sequenzialmente il numero dei radicali prodotti. Per esempio lungo il percorso 2 ogni atomo di idrogeno genera, seppure dopo due passi di reazione, ben tre radicali. Analogo comportamento si ha lungo la strada 3b. Al contrario nelle altre due rimanenti strade un radicale genera solo un radicale. Il primo tipo di comportamento è detto a "catena ramificata" e permette lo svolgimento di una reazione complessa in un tempo di pochi ordini di grandezza superiore ai tempi medi di collisione molecolare. Infatti, come detto, i radicali sono particolarmente reattivi e sono coinvolti in reazioni che hanno energie di attivazione prossime allo zero, per cui i tempi di tali reazioni elementari sono prossimi a quelli di collisione gas cinetica. Inoltre, come è facile valutare, una propagazione a catena ramificata porta all'esaurimento dei reagenti in un numero relativamente piccolo di ramificazioni. Ad esempio consideriamo tre moli di una miscela stechiometrica di idrogeno ed ossigeno. Esse sono costituite da due moli di idrogeno ed una di ossigeno e il numero di molecole di idrogeno è due volte il numero di Avogadro cioè $6.022 \cdot 10^{23}$. Immettendo un atomo di idrogeno in questa miscela ed ipotizzando che le condizioni termodinamiche favoriscano il percorso 2, dopo due passi di reazione si genereranno 3 radicali, questi a loro volta genereranno 3^2 radicali, che ancora a loro volta forniranno 3^3 radicali e così via. Il numero delle molecole di idrogeno sarà pari al numero complessivo di radicali prodotti che sarà, per quanto detto prima, 3 dopo la prima ramificazione, $3+3^2$ dopo la seconda ramificazione, $3+3^2+3^3$ dopo la

terza ramificazione e $\sum_{i=1}^n 3^i$ dopo n ramificazioni. Eguagliando questa sommatoria al numero di

molecole di idrogeno presenti nel sistema si può ricavare il numero dei passi di ramificazione necessari per consumare tutto l'idrogeno molecolare. Infatti, approssimando la sommatoria con un numero sicuramente maggiore pari a $3^{(n+1)}$ si ottiene che il numero di ramificazioni n è uguale al logaritmo $\lg_3(6.044 \cdot 10^{23})$ cioè circa 50. Infine se tra una ramificazione e l'altra vi sono solo due collisioni, ovvero tra due passi di ramificazione intercorre (a temperatura ambiente) un tempo di circa un nanosecondo, il tempo complessivo di reazione sarà dell'ordine del decimo di microsecondo. In altre parole ciò significa che vi sarà un rilascio di calore, associato all'ossidazione parziale dell'idrogeno, in un tempo talmente breve che è inevitabile la formazione di sistemi d'onda detonativi a seguito dell'esplosione.

Un'analisi più quantitativa della cinetica dell'esplosione richiede ovviamente la formulazione precisa delle velocità di reazione. In questo modo un meccanismo cinetico rimane completamente definito. Infatti esso è composto di due parti: lo schema o rete cinetica e l'insieme dei dati cinetici delle reazioni elementari.

La determinazione delle costanti cinetiche delle reazioni coinvolte nell'ossidazione dell'idrogeno è stata perseguita per mezzo di esperimenti sofisticati. Infatti si sono dovute affrontare diverse difficoltà associate al fatto che le costanti si riferiscono ad una singola reazione elementare.

ISBN 9788888104218

Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

Ad esempio le costanti della reazione $H+O_2$ sono state determinate in esperimenti in tubi d'urto seguendo la concentrazione di ossigeno atomico per mezzo dell'emissione spontanea associata ad una reazione ausiliaria di ossidazione del monossido di carbonio. La necessità di affrontare tali difficoltà nasce dall'importanza che riveste questa reazione. Infatti basti ricordare che essa compare nello schema di ossidazione non solo dell'idrogeno ma anche di un qualsiasi combustibile fossile.

Più in generale la difficoltà di condurre questi esperimenti consiste o nel generare fasci molecolari delle specie reagenti in ambienti rarefatti o di ottenere specie reagenti instabili anche in miscele di gas a più alta densità. In quest'ultimo caso diventa determinante anche il fatto che le specie instabili (in genere radicali) vengano in contatto con l'altra specie più inerte quasi istantaneamente. Ad esempio la reazione i) è stata studiata in un reattore in flusso in cui l'ossigeno atomico è stato generato per mezzo di scariche a microonde. Mentre la reazione ii) è stata innescata generando i radicali OH dalla fotolisi dell'acqua ossigenata eccitata per mezzo di una scarica molto breve di un fascio di luce. Molte altre strade sperimentali e teoriche sono seguite per determinare i dati cinetici e generalmente sia la loro raccolta che la valutazione della loro correttezza diventa oggetto di uno studio specifico, a cui fare riferimento nella costruzione del meccanismo di reazione. I dati qui di seguito riportati sono tratti dal lavoro di un gruppo di lavoro dell'Unione Europea (Gas Kinetic Evaluation Group, 1989) in cui sono raccolti tutte le reazioni più importanti nel campo della combustione.

- i) $H_2 + O \rightarrow OH + H$ $A_{ii}=5.23 \cdot 10^{12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ $E = 6279 \text{cal/K}$
- ii) $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ $A_{ii}=2.20 \cdot 10^{13}$ " $E = 5146$ "
- iii) $H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + H$ " " "
- iv) $O_2 + H \rightarrow OH + O$ $A_{ii}=1,99 \cdot 10^{14}$ " $E = 16800$ "
- v) $H_2O_2 + N_2 \rightarrow 2OH + N_2$ $A_{ii}=5.66 \cdot 10^{12}$ " $E_{ii} = 22900$ "
 $A_i=3 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$ $E_i = 24400$ "
- vi) $H + H + H_2 \rightarrow H_2 + H_2$ $A_{iii}=6 \cdot 10^{14} T^{-0.8} \text{cm}^6 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ $E = 0.0$
- vii) $H + O_2 + H_2 \rightarrow HO_2 + H_2$ $A_{iii}=1.2 \cdot 10^{15} T^{-0.8} \text{cm}^6 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ $E = 0.0$

dove A_i , A_{ii} e A_{iii} sono i fattori pre-esponenziali in una espressione cinetica del tipo di quella della legge di Arrhenius quando la reazione è rispettivamente uni, bi o termolecolare. Mentre E è l'energia di attivazione, che non necessita di essere specificata in termini di molecolarità della reazione. E' da notare che per una reazione non sono riportati i dati cinetici. Infatti la reazione iii) è stata introdotta per semplificazione didattica, ma generalmente è meno attiva dell'analogha reazione $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$. Questa violerebbe la regola per cui due radicali non possono reagire tra loro, ma di fatto risulta essere più realistica. Inoltre è da sottolineare che i dati cinetici della reazione vi) sono relativi alla reazione di ricombinazione omogenea mentre la vera ricombinazione di cui si è discusso in precedenza non può essere espressa con una semplice legge cinetica perché è una reazione "catalizzata" da una parete che a sua volta deve essere ben specificata dal punto di vista chimico e fisico per poterla associare ad un meccanismo plausibile. E' ancora interessante comparare le velocità delle due reazioni iv) e vii) a diverse pressioni per valutare quale delle due prevalga. Per fissare le idee si sceglie la temperatura di 500°C a cui

effettuare il confronto. Nella figura seguente è riportato qualitativamente l'andamento atteso per le due reazioni.

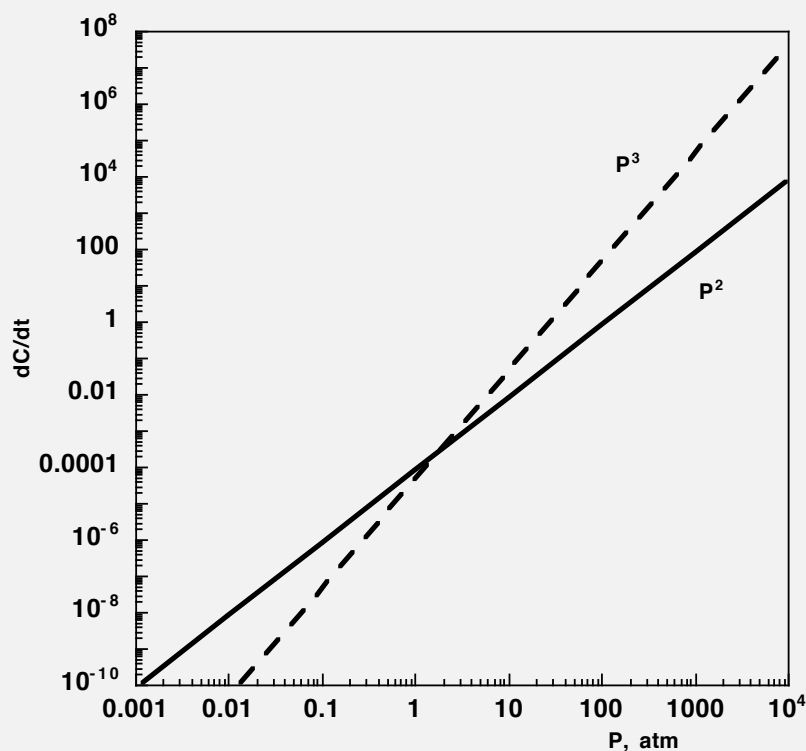


Fig.2.3 Dipendenza delle velocità di reazioni dalla pressione

Fig.2.3
Dipendenza delle velocità di reazioni dalla pressione

Nel primo, relativo alla reazione bimolecolare, riportato con linea continua, è possibile riconoscere la tipica dipendenza quadratica dalla pressione di questo tipo di reazione, mentre nel secondo, riportato con linea a tratti è possibile individuare la dipendenza cubica delle reazioni termolecolari. Al crescere della pressione la seconda reazione risulterà via via più veloce, fino a sopravanzare la prima. Ciò esemplifica il fatto che i diversi rami dello schema cinetico complessivo saranno percorsi a seconda dei valori di pressione totale e di temperatura.

E' possibile, conoscendo tutti i dati cinetici e risolvendo le equazioni della combustione omogenea, compilare una tabella di verità in cui siano definiti campi di temperatura e pressione per cui il sistema esplose o non esplose. La stessa tabella può essere compilata sperimentalmente confinando una miscela stechiometrica in un piccolo serbatoio e fissando le condizioni di pressione e temperatura. In ambedue i casi la tabella può essere rappresentata con continuità in un diagramma di stato, come quello riportato nella figura 2.4, che prende il nome di diagramma di esplodibilità

A destra della curva si hanno le condizioni per cui avviene l'esplosione a sinistra della stessa quelle per cui tale processo non evolve.

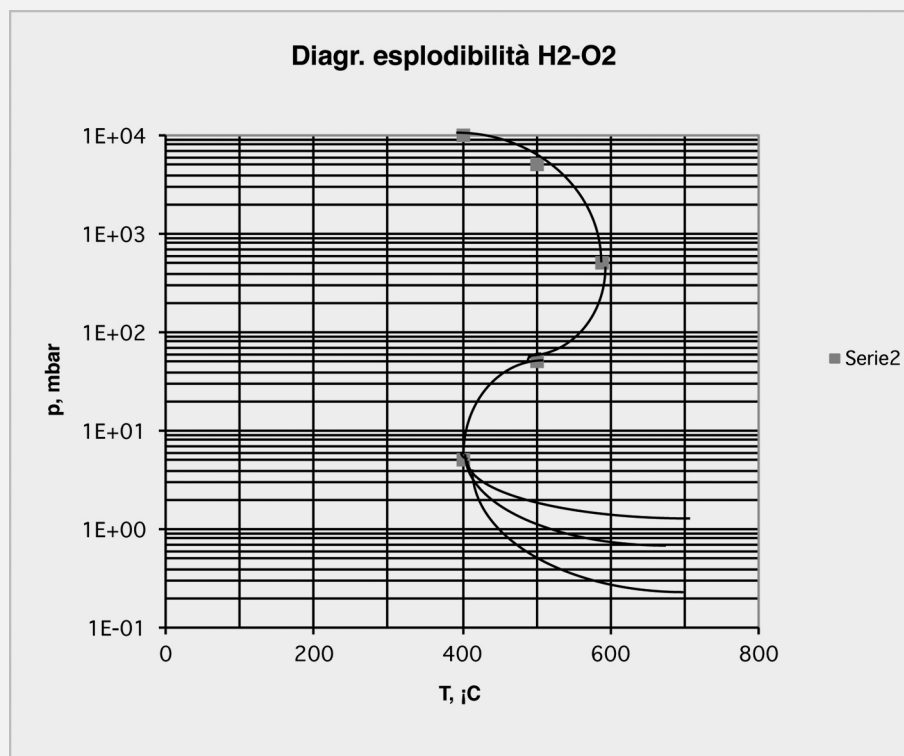
Fig. 2.4
Diagramma di esplosibilità dell'idrogeno-ossigeno

Fig. 2.4 Diagramma di esplosibilità dell'idrogeno-ossigeno

L'insieme delle tre curve nella parte bassa del diagramma delimitano il campo di esplosibilità allorché si passa dal regime di ricombinazione degli atomi di idrogeno a quello classico della ramificazione dovuta all'ossidazione diretta dell' O_2 . La molteplicità delle curve sta ad esemplificare la dipendenza di questo confine dalle caratteristiche geometriche e chimico-fisiche delle pareti. Ad esempio è stato verificato sperimentalmente che serbatoi sferici con volumi più piccoli hanno una minore tendenza ad esplodere. Ciò è da mettere in relazione col maggior rapporto area-volume del serbatoio che favorisce l'azione catalitica di un corpo solido. Per un fissato serbatoio, la curva sarà unica e prende il nome di "primo limite di esplosibilità". Il secondo limite è sempre unico, indipendentemente dal confinamento, per cui è da attribuire ad un'evoluzione differente della sola fase gassosa. Esso si sviluppa tra 5 e 500 mbar ed è, come detto, dovuto al fatto che la reazione di ricombinazione del radicale idroperossidrilico diventa più veloce di quella a propagazione ramificata. Infine il terzo limite divide i due stati di esplosibilità per pressioni superiori ai 500 mbar. Esso è definito dalla tendenza che hanno gli idroperossidi a dissociarsi in presenza di alte concentrazioni di un terzo corpo quale può essere l'idrogeno molecolare o la molecola d'acqua.

Va sottolineato come la curva di esplosibilità ha un suo andamento articolato, che può essere giustificato con diversi comportamenti cinetici, ma esso è delimitato tra due temperature relativamente vicine, cioè 400 e 600 °C, per cui è, nella pratica, utile ricordare che una miscela di idrogeno e ossigeno non deve mai superare la temperatura di 400 °C, se non in modo

ISBN 9788888104218

Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

estremamente controllato. Va di nuovo sottolineato che l'analisi qui presentata è relativa al sistema in condizioni di composizione stechiometrica e che riguarda solo la parte di vera e propria esplosione. L'autoignizione e la post-combustione sono comunque una parte del processo che può essere studiata con gli stessi concetti esposti fin qui. In particolare le reazioni di autoignizione segnalate in letteratura sono:

- $H_2 + M \longrightarrow H + H + M$
- $O_2 + M \longrightarrow O + O + M$
- $H_2 + O_2 + M \longrightarrow OH + OH + M$

Mentre quelle di ricombinazione più importanti sono

- $HO_2 + H \longrightarrow H_2O + O$
- $HO_2 + O \longrightarrow OH + O$

Infine è utile segnalare che alcune proprietà del meccanismo cinetico qui presentato sono le stesse o sono analoghe a quanto avviene nell'ossidazione di composti più complessi. Ad esempio l' HO_2 tende sempre ad estrarre idrogeno da molte molecole organiche formando acqua ossigenata. Quest'ultima dissocia o non dissocia in due radicali ossidrili a seconda che la pressione sia più alta di qualche atmosfera. Ciò significa che per pressioni abbastanza alte c'è una tendenza di questi sistemi a creare reti a catena ramificata.

Anche l'H nei sistemi con le paraffine preferisce estrarre un atomo di idrogeno da composti paraffinici piuttosto che reagire con l'ossigeno, per formare direttamente l'ossidrile. Ciò è bene illustrato dalla seguente tabella tratta dal lavoro di C.K. Westbrook e F.L. Dryer su un articolo di rassegna bibliografica (1984). Nella prima colonna è riportata il tipo di reazione, nella seconda sono riportate le costanti cinetiche e nella terza sono riportate le costanti specifiche della velocità di reazione calcolate alla temperatura di 1000 K. Tutti i valori si riferiscono alle calorie, centimetri, secondi e gradi Kelvin. E' immediato notare come le velocità della prima reazione siano le più basse (a meno di un caso) e, per alcune reazioni, nella misura di due ordini di grandezza. Ciò significa che nell'ossidazione dei combustibili fossili l'atomo di idrogeno svolge prima la deidrogenazione delle paraffine, degli alcoli e delle aldeidi, piuttosto che la sua diretta ossidazione

REAZIONE	ESPRESSIONE CINETICA	VELOCITA' a 1000K
$H + O_2 \longrightarrow O + OH$	$5,13 \cdot 10^{16} T^{-0,816} \exp(-16507/RT)$	$4,5 \cdot 10^{10}$
$H + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$	$2,24 \cdot 10^4 T^3 \exp(-8750/RT)$	$2,7 \cdot 10^{11}$
$H + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5 + H_2$	$5,37 \cdot 10^2 T^{3,5} \exp(-5200/RT)$	$1,2 \cdot 10^{12}$
$H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_3 + H_2$	$1,50 \cdot 10^7 T^2 \exp(-6000/RT)$	$7,3 \cdot 10^{11}$
$H + CH_2O \longrightarrow HCO + H_2$	$3,30 \cdot 10^{14} \exp(-10500/RT)$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$H + CH_3OH \longrightarrow CH_2OH + H_2$	$3,00 \cdot 10^{13} \exp(-7000/RT)$	$8,9 \cdot 10^{11}$
$H + C_3H_8 \longrightarrow iC_3H_7 + H_2$	$1,46 \cdot 10^7 T^2 \exp(-5000/RT)$	$1,2 \cdot 10^{12}$
$H + C_3H_8 \longrightarrow nC_3H_7 + H_2$	$9,38 \cdot 10^7 T^2 \exp(-7700/RT)$	$2,0 \cdot 10^{12}$

ISBN 9788888104218

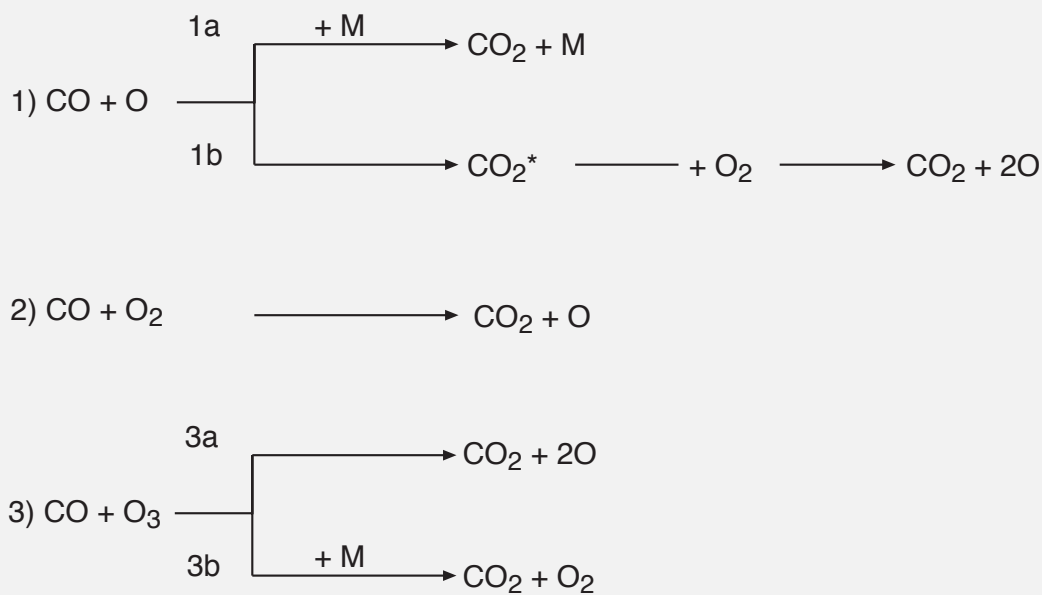
Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

$H+C_2H_2 \rightarrow C_2H+H_2$	$2,00 \cdot 10^{14} \exp(-19000/RT)$	$1,4 \cdot 10^{10}$
$H+C_4H_{10} \rightarrow pC_4H_9+H_2$	$1,30 \cdot 10^{14} \exp(-9700/RT)$	$9,9 \cdot 10^{11}$
$H+C_4H_{10} \rightarrow sC_3H_7+H_2$	$2,0 \cdot 10^{14} \exp(-8300/RT)$	$3,1 \cdot 10^{12}$

Sistema CO/O₂

L'ossidazione del monossido di carbonio in un sistema in cui vi sia solo ossigeno presenta alcuni problemi di indeterminazione. Ciò è dovuto al fatto che gli schemi proposti dai primi ricercatori, che si sono occupati dell'argomento, hanno fornito due meccanismi differenti per spiegare il comportamento esplosivo del sistema.

I meccanismi proposti si basano sulle seguenti reazioni elementari



La reazione 2 è particolarmente lenta come reazione elementare e non dà luogo a nessuna ramificazione per cui può essere rilevante nell'iniziazione del processo, ma sarebbe praticamente irrilevante nel determinare le condizioni di esplosibilità se l'evoluzione fosse quella di ramificazione radicalica ipotizzata per il caso idrogeno/ossigeno.

Al contrario le reazioni 1 e 3 danno luogo ad una ramificazione nel caso in cui la pressione non sia molto alta. La prima è alla base del meccanismo proposto da Gordon A.S. e Knipe R.H. (1955) che suggeriscono di considerare le due reazioni 1a e 1b in competizione.

Ovviamente la reazione 1a è favorita alle alte pressioni in quanto diventa efficace la presenza di un terzo corpo. La reazione 1b dà luogo all'anidride carbonica in uno stato eccitato che facilmente tende a dissociare l'ossigeno molecolare quando si addiziona ad esso. Il secondo meccanismo è proposto da G. von Elbe, Lewis B. e Roth W. (1957) e si basa sulle due reazioni in competizione tra loro 3a e 3b. Anche in questo caso la discriminante tra i due percorsi è fissata dalla pressione attraverso la sua influenza sulle due reazioni collegate alla loro molecolarità. L'ozono che compare nella reazione 3 sarebbe fornito dalla ricombinazione di O e O₂ in presenza di un terzo corpo.

I due meccanismi sono stati identificati dai su menzionati autori per definire il secondo limite di esplosibilità rappresentato nella figura 2.5. Questo limite dipende, comunque, solo dalla composizione della miscela e non dalle caratteristiche del confinamento, per cui è sicuramente definito dalla competizione di reazioni in fase omogenea.

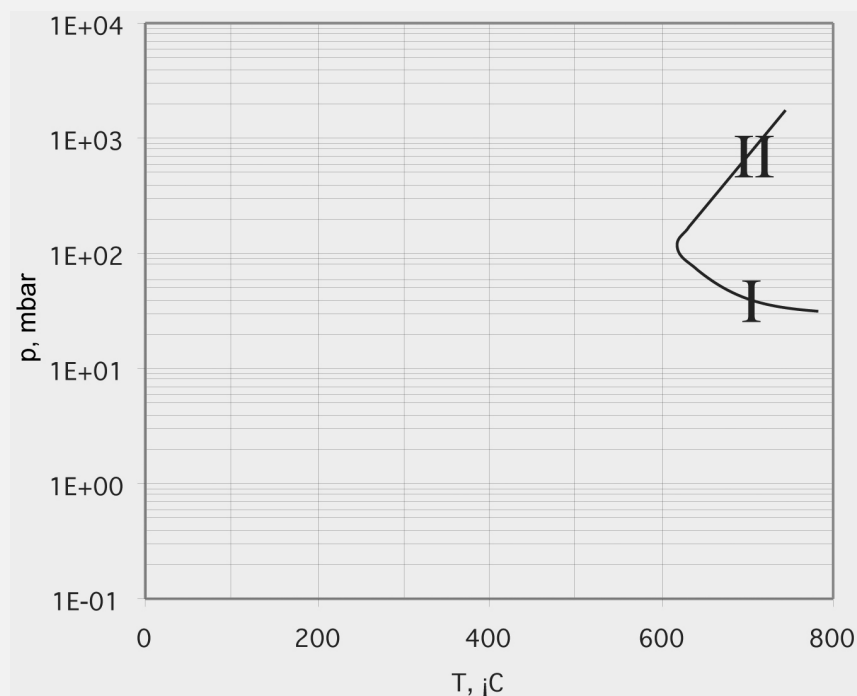


Fig 2.5
Diagramma di esplosibilità del monossido di carbonio

Fig 2.5 Diagramma di esplosibilità del monossido di carbonio

Il diagramma della figura è tracciato solo per fissare le idee e per dare un'indicazione semi-quantitativa dei limiti di esplosibilità, perché i lavori sperimentali finalizzati alla loro determinazione non sono in perfetto accordo tra loro. Ciò è determinato dal fatto che alcuni autori distinguono tra esplosione lenta e veloce o non considerano esplosione una reazione che pur lentamente evolve verso la temperatura adiabatica. Nel caso specifico il sistema CO-O₂ presenta in un certo campo di pressione e temperatura una combustione "lenta" caratterizzata da una luminescenza di tipo bluastrò.

L'indeterminazione è anche dovuta al fatto che minime impurità influenzano sensibilmente il meccanismo di reazione. In particolare, tracce di vapor acqueo allargano i campi di esplodibilità in quanto introducono quasi completamente tutta la rete di reazioni importanti nel sistema H_2/O_2 . Ciò è confermato dal fatto che è stato accertato sperimentalmente che l'aggiunta di 1% di idrogeno nel sistema CO/O_2 porta i limiti di esplodibilità a coincidere con quelli del sistema H_2/O_2 .

Gli schemi cinetici di questi due sistemi si intrecciano attraverso quattro reazioni, raggruppate, qui di seguito, nelle due coppie di reazioni dirette ed inverse:

- $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$
- $H + H_2O \rightleftharpoons OH + H_2$

che, sommate membro a membro, portano all'equilibrio dei prodotti di combustione presenti in gran parte dei processi di ossidazione degli idrocarburi. Si ottiene pertanto la seguente espressione:

- $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

E' importante sottolineare che queste reazioni, al di là della loro rilevanza nelle esplosioni, rappresentano l'evoluzione finale di qualsiasi sistema di combustione nella parte detta di post-combustione. In altre parole, se è vero, come generalmente è vero, che i prodotti di combustione permangono nelle camere di combustione per un tempo sufficientemente lungo perché l'equilibrio tra le specie su menzionate si possa instaurare, ciò significa che esse per una fissata temperatura saranno in un fissato rapporto reciproco di concentrazione.

In virtù della loro rilevanza nella combustione dei combustibili organici è bene fissare le costanti cinetiche delle reazioni diretta ed inversa della prima coppia di reazioni qui riportata utilizzando le stesse unità di misura della tabella precedente

REAZIONE	ESPRESSIONE CINETICA
$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$	$1,50 \cdot 10^7 T^{1,3} \exp(765/RT)$
$CO_2 + H \rightleftharpoons CO + OH$	$1,57 \cdot 10^9 T^{1,3} \exp(22337/RT)$

Naturalmente la seconda espressione è ottenuta dalla relazione di equilibrio che lega le velocità diretta ed inversa.

E' inoltre interessante segnalare, sempre come annotazione generale riguardante tutti i sistemi di combustione, che l'ossidazione del monossido di carbonio via il radicale ossidrile è di fatto il ramo cinetico attraverso cui passa la gran parte dell'ossidazione del CO essendo le reazioni 1, 2, 3 sfavorite o perché singolarmente più lente o perché alcuni intermedi come l'ozono non si formano affatto. Inoltre tale reazione pur essendo relativamente veloce anche alle basse temperature (bassa energia di attivazione) è sempre più lenta delle altre reazioni in cui l'ossidrile interagisce con gran parte delle specie idrocarburiche. Ad esempio si riportano nella seguente tabella i dati cinetici e le velocità di reazione calcolate a 1000 K relative a reazioni competitive tra loro nel coinvolgere l'OH.

Tali dati sono sempre tratti dal su menzionato lavoro di Westbrook e Dryer (1984).

REAZIONE	ESPRESSIONE CINETICA	VELOCITA' a 1000K
$OH + CO \Rightarrow CO_2 + H$	$1,50 \cdot 10^7 T^{1,3} \exp(+765/RT)$	$1,8 \cdot 10^{11}$
$OH + H_2 \Rightarrow H_2O + H$	$2,20 \cdot 10^{13} \exp(-5145/RT)$	$1,7 \cdot 10^{12}$
$OH + CH_2O \Rightarrow H_2O + HCO$	$7,50 \cdot 10^{12} \exp(-170/RT)$	$6,9 \cdot 10^{12}$
$OH + CH_4 \Rightarrow H_2O + CH_3$	$3,50 \cdot 10^3 T^{3,08} \exp(-2000/RT)$	$2,2 \cdot 10^{12}$
$OH + CH_3OH \Rightarrow H_2O + CH_2OH$	$4,00 \cdot 10^{12} \exp(-2000/RT)$	$1,5 \cdot 10^{12}$
$OH + C_2H_6 \Rightarrow H_2O + C_2H_5$	$1,12 \cdot 10^{13} \exp(-2450/RT)$	$3,3 \cdot 10^{12}$
$OH + C_2H_4 \Rightarrow H_2O + C_2H_3$	$4,80 \cdot 10^{12} \exp(-1230/RT)$	$2,6 \cdot 10^{12}$
$OH + C_2H_4 \Rightarrow H_2O + CH_2O$	$2,00 \cdot 10^{12} \exp(-960/RT)$	$1,2 \cdot 10^{12}$
$OH + C_2H_2 \Rightarrow CH_2CO + H$	$3,20 \cdot 10^{11} \exp(-200/RT)$	$2,9 \cdot 10^{12}$
$OH + C_2H_2 \Rightarrow C_2H + H_2O$	$6,30 \cdot 10^{12} \exp(-7000/RT)$	$1,9 \cdot 10^{11}$
$OH + C_2H_2 \Rightarrow CH_3 + CO$	$1,20 \cdot 10^{12} \exp(-500/RT)$	$9,3 \cdot 10^{12}$
$OH + C_3H_8 \Rightarrow C_3H_7 + H_2O$	$4,80 \cdot 10^8 T^{1,4} \exp(-850/RT)$	$5,0 \cdot 10^{12}$

Infine è utile tenere presente che a differenza del sistema idrogeno ossigeno, la miscela CO/O₂ prevede anche una reazione di innescazione che in una sola reazione elementare porta i reagenti iniziali ai prodotti finali. Questa è la reazione 2, in cui CO può essere ossidato direttamente dall'O₂ per generare anidride carbonica ed un atomo di ossigeno seguendo la seguente costante specifica di velocità di reazione:

- $k = 2.50 \cdot 10^{12} \exp(-50000/RT)$

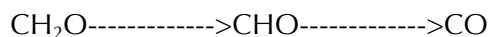
Ciò significa che questa reazione è praticamente assente a temperatura ambiente, mentre diventa apprezzabile solo alle alte temperature. In un sistema adiabatico le reazioni esotermiche possono essere accelerate per l'effetto di innalzamento complessivo della temperatura. Pertanto anche questa reazione può contribuire all'ossidazione del CO nella fase finale dell'intero processo. È interessante evidenziare che, in questo caso, si innesca un meccanismo con retroazione. Infatti il rilascio di calore di un sistema adiabatico fa aumentare la temperatura del sistema. Ciò implica un aumento delle velocità di reazione che, a loro volta, implicano un più veloce rilascio di calore e quindi, ancora una volta, una più veloce crescita della temperatura. È questo un altro possibile meccanismo di esplosione, che viene denominato "termico" per differenziarlo da quello radicalico fin qui analizzato. Ovviamente nella pratica i due tipi di esplosione coesistono, anche se per i due sistemi fin qui analizzati l'esplosione radicalica sembra essere un modello più realistico.

Sistema CH₂O/O₂

La formaldeide è più importante come specie intermedia nell'ossidazione di molti composti organici piuttosto che come combustibile. Inoltre la sua evoluzione ossidativa è stata studiata in condizioni di medio-bassa temperatura.

Tuttavia è utile analizzare il suo comportamento alle alte temperature in questo contesto, in cui si presentano i processi di esplosione, perché costituisce insieme ai sistemi H_2/O_2 e CO/O_2 una parte rilevante degli schemi cinetici di molti idrocarburi più complessi e, per giunta, la sua evoluzione risulta essere relativamente semplice e soprattutto strettamente legata all'ossidazione del monossido di carbonio. Infatti la formaldeide in ambiente ossidativo, ad alta temperatura subisce semplicemente una doppia deidrogenazione, che porta alla formazione di CO, che a sua volta evolve secondo il meccanismo ossidativo prima descritto.

Lo schema della formaldeide può quindi essere così rappresentato:



Queste due reazioni avvengono o per via termica o per estrazione di un atomo di idrogeno da parte di un radicale (nella prima reazione) o di una molecola (nella seconda reazione). La via termica è favorita in condizioni ricche e di temperatura superiori ai 600 °C, mentre la seconda strada è favorita in condizioni stechiometriche o povere e a temperature basse. È immediato rendersi conto di questo comportamento confrontando i dati cinetici delle reazioni di deidrogenazione di una delle due reazioni, come è riportato qui di seguito per il radicale formilico:

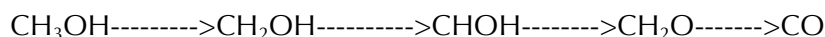


L'energia di attivazione della seconda reazione è più del doppio della prima, ciò comporta che la differenza tra i due esponenziali sarà trascurabile solo alle alte temperature. pertanto solo in questo campo la costante specifica di reazione della seconda reazione sarà più alta della prima in virtù del più alto valore del fattore pre esponenziale. È interessante sottolineare che questo comportamento è uguale per molti idrocarburi che presentano legami C-H. Tanto è vero che le costanti cinetiche della prima reazione sono pressoché uguali per tutte le estrazioni di idrogeno in alcool o paraffine lineari da parte di ossigeno molecolare.

La prima deidrogenazione si svolge con il concorso di un radicale come H, OH, HO_2 per formare rispettivamente H_2 , H_2O , H_2O_2 .

Ciò significa che nessuna delle due reazioni porta a propagazione con catena ramificata, per cui il comportamento esplosivo della formaldeide è legato essenzialmente al sistema $H_2/CO/O_2$ attraverso la formazione di H, H_2 , H_2O_2 .

Lo schema qui descritto si applica quasi per intero all'ossidazione dell'alcol metilico in condizioni di media temperatura (fino a 1000 °C), perché a questo va aggiunta semplicemente la doppia deidrogenazione dell'alcol per formare l'aldeide. Pertanto il meccanismo si può schematizzare come:



La deidrogenazione avviene sempre sul legame C-H a causa della sua minore energia di legame rispetto al legame OH. È da sottolineare che la velocità di reazione dell'isomerizzazione del radicale CHO per la formazione dell'aldeide è relativamente veloce, per cui lo schema si potrebbe semplificare trascurando del tutto il passaggio di isomerizzazione.

Tuttavia ciò non significa che l'atomo di idrogeno sottratto sia quello sulla funzionalità ossidrilica, per cui è meglio indicare esplicitamente tale passaggio.

Riferimenti e note

- Djebaili, Lisbet R., Dupre G., Paillard C.: "Effect of the initial temperature and composition of a hot transient jet on the ignition of H₂ mixture" Twenty-fifth Symp. Int. On Combustion, The Combustion Institute, pp 1539-1545, 1994
- Gas Kinetic Evaluation Group: "Summary Table of Recommendations for Kinetic Data for Combustion Modelling", CEC Combustion Programme, Joule programme, School of Chemistry of University of Leeds, 1989
- Gordon A.S. e Knipe R.H., J. Phys. Chem. 59, 1160, 1955.
- Longtin He, Clavin P.; "Theoretical and numerical analysis of the photochemical initiation of detonations in Hydrogen- oxygen mixtures": Twenty-fifth Symp. Int. On Combustion, The Combustion Institute, pp 45-51, 1994.
- Maas U., Raffel B., Wolfrum J., Warnatz J.: " Observation and Simulation of Laser Induced Ignition Processes in O₂-O₃ and H₂-O₂ Mixtures", Twenty-First Symp. Int. on Combustion, The Combustion Institute, pp 1869-1876, 1986
- von Elbe G., Lewis B. e Roth W.: Fifth Int. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, p.610, 1957
- Westbrook C.K., Dryer F.: "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion" Progr. Energy Comb Sci., 10, pp1-57, 1984

Testi consigliati

- Barnard e Griffith: *Flame and Combustion*, 3a ed. Blackie Academic and Professional, London, 1995.
- Glassman I.: *Combustion*, Academic Press N.Y. 1977
- Lewis B e von Elbe G.: *Combustion, Flames and Explosion* Academic Press, N.Y., 1951.
- Pilling M. J. E Seakins P.W. : *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1997