

## Cap. 6 Lezione 6. Combustione omogenea in flusso in condizioni diabatiche

Andrea D'Anna. DICMaPI Università degli Studi di Napoli, Federico II

### Fenomenologia di Processi Ignitivi

Nella combustione omogenea in flusso i termini di scambio di massa e di energia del sistema con l'ambiente possono aumentare la complessità del problema sia del punto di vista della fenomenologia sia per la presenza di più stati stazionari di cui alcuni instabili. In questo ultimo caso, il sistema può essere esercitato solo con un efficiente sistema di controllo.

Analizziamo la fenomenologia di un reattore continuo a perfetta miscelazione (definito anche come Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR), in cui sono presenti sia termini di scambio convettivo che di scambio di calore attraverso le pareti.

Nei sistemi aperti, cioè sistemi in flusso e/o non adiabatici, la fenomenologia di autoignizione che si può osservare è molto simile a quella descritta per i sistemi chiusi con l'aggiunta di fenomenologie di tipo oscillatorio. Tipicamente queste fenomenologie si osservano nei reattori CSTR in cui le correnti di idrocarburo e ossidante sono miscelate per mezzo di uno o più getti o mediante agitazione meccanica. In questi sistemi, per valori di temperatura iniziale maggiori di quelli della combustione lenta, si osservano fenomenologie di tipo oscillatorio note come fiamme fredde. La temperatura in queste situazioni può aumentare anche di alcune centinaia di gradi e in qualche caso i sistemi diagnostici di rilevamento del fenomeno, come le termocoppie veloci, non sono in grado di dare un'accurata e veloce misura delle variazioni di temperatura. Le fiamme fredde possono essere periodiche e non smorzate a temperature iniziali basse, oppure possono smorzarsi e raggiungere un valore stazionario.

Per temperature iniziali crescenti il fenomeno oscillatorio può smorzarsi così velocemente da non essere osservato ed essere definito come un "jump" dalle condizioni di temperatura iniziali a quelle finali. Questa fenomenologia si osserva per temperature iniziali di poco inferiori a quelle dell'ignizione di alta temperatura. In figura 6.1 sono riportate le fenomenologie di autoignizione sperimentalmente osservate in un CSTR.

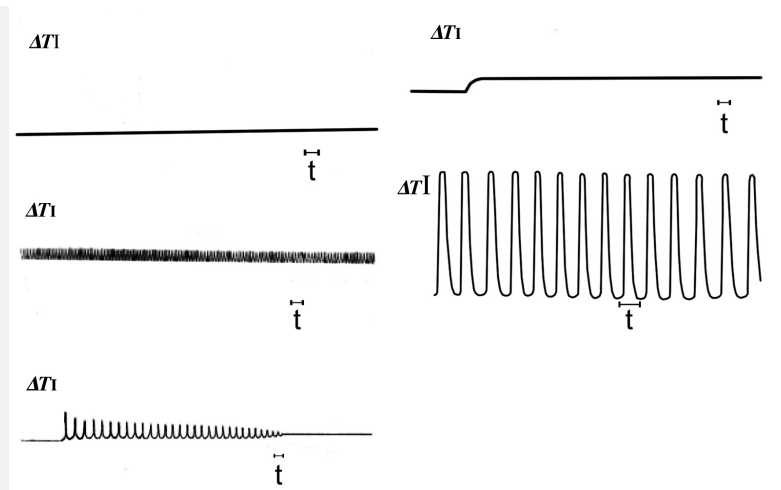


Fig. 2.47  
Fenomenologia di autoignizione in un CSTR

L'incremento di temperatura ( $\Delta T$ ) che si osserva in condizioni di stato stazionario all'aumentare della temperatura iniziale mostra un andamento crescente nella regione di combustione lenta, un salto di reattività nel passaggio alla fenomenologia di fiamme fredde, seguito da una diminuzione all'aumentare della temperatura nella regione in cui appaiono le fiamme fredde e il jump (la temperatura che identifica il passaggio da una fenomenologia ad un'altra e indicata in figura con un segmento verticale). Questo effetto è evidenziato in figura 2.48 dove è riportato l'andamento della velocità di rilascio di calore (Heat Release Rate) in funzione della temperatura iniziale. Solo alle alte temperature iniziali si osserva il forte aumento di reattività tipico dell'ignizione di alta temperatura. La regione in cui per un aumento della temperatura iniziale si osserva una diminuzione della reattività del sistema è definita regione a coefficiente negativo di temperatura (NTC) poiché un aumento di temperatura causa una diminuzione di reattività del sistema.

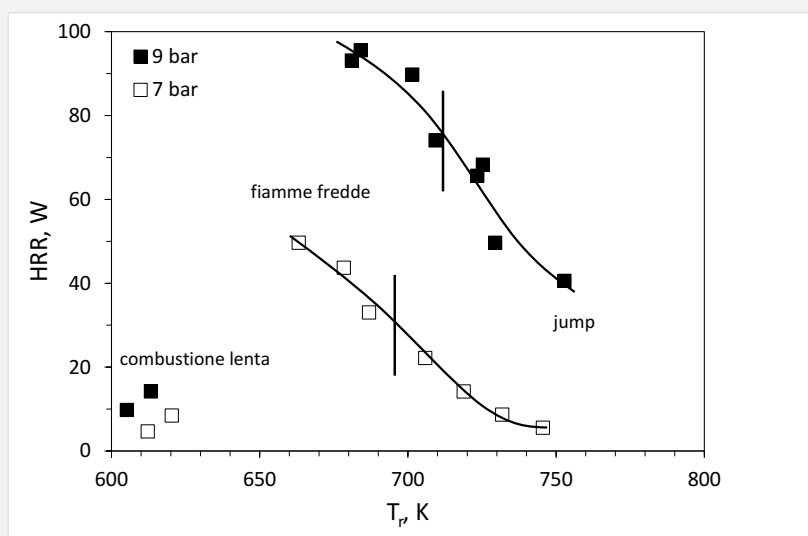


Fig. 2.48 Velocità di rilascio del calore in funzione della temperatura iniziale in un CSTR a 7 e 9 bar.

temperatura iniziale in un CSTR a 7 e 9

### Equazioni Generali

In un reattore continuo a perfetta miscelazione, i flussi convettivi e diffusivi riferiti all'unità di volume possono essere riscritti facendo riferimento alle equazioni di bilancio:

$$F_{Y_i} = -\rho \dot{V} (Y_i - Y_{i0}) \tag{2.32}$$

$$F_{hs} = \rho \dot{V} C_p (T - T_0) + k_T S (T - T_0) \tag{2.33}$$

Nel caso di una reazione bimolecolare irreversibile del tipo  $A + B \rightarrow P$ , la velocità di reazione per unità di volume  $\dot{\rho}$  si può scrivere:

$$\dot{\rho} = \frac{dC_P}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_A^{n_A} C_B^{n_B} \tag{2.34}$$

in cui  $k_0$  è il fattore preesponentiale della costante cinetica,  $E_a$  è l'energia di attivazione,  $C_A$  e  $C_B$  sono le concentrazioni molari dei due reagenti e  $n_A$  e  $n_B$  sono gli ordini della reazione.

La concentrazione  $C$  può essere espressa in funzione della frazione di massa  $Y$  attraverso la relazione:

$$C_A = Y_A p M / (RT M_A) \quad (2.35)$$

Dove  $p$  è la pressione del sistema,  $M$  il peso molecolare della miscela reagente,  $M_A$  quello del componente A e  $R$  la costante universale dei gas.

La velocità di reazione per unità di volume si può quindi riscrivere:

$$\dot{\rho} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (pM/RT)^{(n_A+n_B)} Y_A^{n_A} Y_B^{n_B} / (M_A^{n_A} M_B^{n_B}) \quad (2.36)$$

e se i due reagenti A e B sono nel rapporto di alimentazione  $f=Y_{A0}/Y_{B0}$  si ottiene:

$$\dot{\rho} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (pM/RT)^{(n_A+n_B)} f Y_A^{(n_A+n_B)} / (M_A^{n_A} M_B^{n_B}) \quad (2.37)$$

L'equazione di bilancio di energia può essere riscritta nell'ipotesi di densità e calore specifico costante:

$$\rho C_P \frac{dT}{dt} = (-\Delta H) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (pM/RT)^{(n_A+n_B)} f \frac{Y_A^{(n_A+n_B)}}{M_A^{n_A} M_B^{n_B}} - \rho \dot{V} C_P (T - T_0) - k_T S (T - T_0) \quad (2.38)$$

Posto:

$$Q_P = (-\Delta H) k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (pM/RT)^{(n_A+n_B)} f \frac{Y_A^{(n_A+n_B)}}{M_A^{n_A} M_B^{n_B}} \quad (2.39)$$

$$Q_S = \rho \dot{V} C_P (T - T_0) + k_T S (T - T_0) \quad (2.40)$$

queste due relazioni descrivono il calore prodotto e quello scambiato dal sistema. E' possibile diagrammare i due termini in funzione della temperatura come riportato in figura 2.49.

Il termine  $Q_S$  è lineare con la temperatura ed è quindi una retta nel nostro diagramma, mentre il termine  $Q_P$  ha una dipendenza più complessa in quanto aumenta con la temperatura con una dipendenza esponenziale e dipende con una legge di potenza dalle frazioni di massa di A e B. Queste ultime dipendono dalla temperatura di reazione: alte temperature implicano un'alta conversione dei reagenti e quindi basse concentrazioni di A e B mentre basse temperature comportano un'alta concentrazione dei reagenti.

Quando la temperatura è bassa il termine esponenziale in  $Q_P$  è basso e le concentrazioni dei reagenti sono alte. Alle alte temperature la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre il contributo del termine esponenziale aumenta.

Se poniamo  $k_0=10 \text{ E}14 \text{ cm}^3/\text{moli s}$ ,  $E_a=30000 \text{ cal/mole K}$ ,  $p=1\text{bar}$ ,  $M=30$ ,  $f=1.14$ ,  $M_A=28$ ,  $M_B=32$ ,  $V=100 \text{ cm}^3$ ,  $\rho =1\text{E-}3 \text{ g/cm}^3$ ,  $Y_{A0}=0.47$ ,  $K_T=0$ ,  $(-\Delta H)=68000 \text{ cal/mole}$ , valori tipici della reazione tra CO e O<sub>2</sub> per formare CO<sub>2</sub> e O, la quantità di calore prodotto,  $Q_P$ , segue l'andamento riportato in figura 6.3. Variando invece la portata volumetrica  $1.67\text{E}7$  a  $1\text{E}7 \text{ cm}^3/\text{s}$  si ottengono i due andamenti lineari per la quantità di calore scambiata,  $Q_S$ , riportati in figura 2.49 con linea continua e tratteggiata.

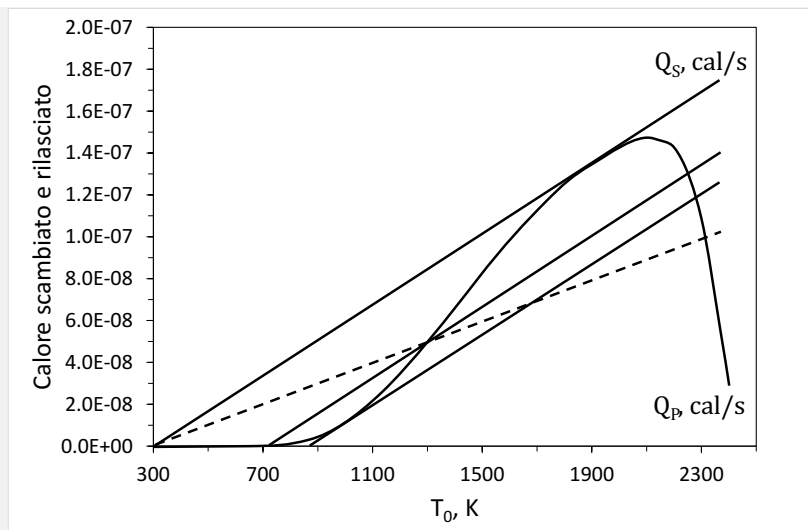


Fig. 2.49

Quantità di calore scambiato e prodotto in un CSTR in funzione della temperatura di alimentazione al reattore

La retta di scambio di calore ( $Q_s$ ) può assumere diverse posizioni rispetto alla curva di produzione del calore ( $Q_p$ ) al variare della temperatura iniziale e della portata volumetrica. Lo scambio termico può risultare sempre maggiore del calore prodotto per alte portate volumetriche o basse temperature iniziali facendo sì che il sistema non ignisca mai. Per portate volumetriche più basse a parità di temperatura iniziale (retta tratteggiata) o per temperature iniziali più alte la retta del calore scambiato interseca quella del calore prodotto in uno o più punti che rappresentano le condizioni di stato stazionario del processo.

### Diagrammi di Ignizione

L'analisi del processo di autoignizione al variare dei parametri operativi come pressione, temperatura, rapporto di alimentazione, caratteristiche del reattore, tempo di residenza, etc. permette di individuare le regioni nello spazio dei parametri in cui avvengono determinate fenomenologie. Questi diagrammi, definiti diagrammi di ignizione, sono quindi relativi a determinate condizioni operative anche se in maniera qualitativa possono essere applicati a più situazioni.

Di seguito presentiamo i diagrammi di ignizione di due idrocarburi: n-eptano (nC7) e iso-ottano (iC8) scelti in quanto estremi di riferimento nella scala di definizione della tendenza all'autoignizione di benzine commerciali (numero di ottano).

I diagrammi sono stati ottenuti in un reattore in flusso agitato mediante getti in grado di sostenere autoignizioni ad alte pressioni fino a 10 bar nell'intervallo di temperatura fino a 800 K. La scelta del CSTR è legata alla possibilità di scindere effetti di cinetica chimica da effetti fluidodinamici e di sostenere condizioni di combustione parziale in quanto il sistema è in flusso. Il CSTR comunque è una idelizzazione e può essere ottenuto sperimentalmente solo se il tempo caratteristico di miscelamento è molto inferiore rispetto agli altri tempi caratteristici del processo.

Nel caso del processo di autoignizione i tempi caratteristici del processo di ossidazione sono dell'ordine dei millisecondi e quindi superiori a quelli caratteristici di miscelazione che si possono ottenere per agitazione a getti (con ordini di grandezza inferiori ai  $1E-4$  s) e quindi la cinetica chimica di questo processo può essere studiata in un CSTR. Al contrario, nel caso di meccanismi di ossidazione ad alta temperatura i tempi caratteristici del processo sono dell'ordine di  $1E-5$  s e quindi per lo studio di tali cinetiche abbiamo bisogno di altri tipi di reattori.

Nelle figure 2.50 e 2.51 sono riportati i diagrammi di ignizione di miscele stechiometriche di nC7 e iC8 in aria per un tempo di residenza in un CSTR di 200 e 400 ms, rispettivamente. Come già accennato, questi due idrocarburi sono scelti in quanto estremi nella scala di definizione del numero di ottano ossia della tendenza all'ignizione di idrocarburi essendo il nC7 (numero di ottano 0) facilmente ignibile mentre l'iC8 (numero di ottano 100) con una bassa tendenza all'ignizione.

Figs. 2.50-51 Diagramma di ignizione del nC7 e iC8 in un CSTR con tempo di residenza di 200 e 400 ms

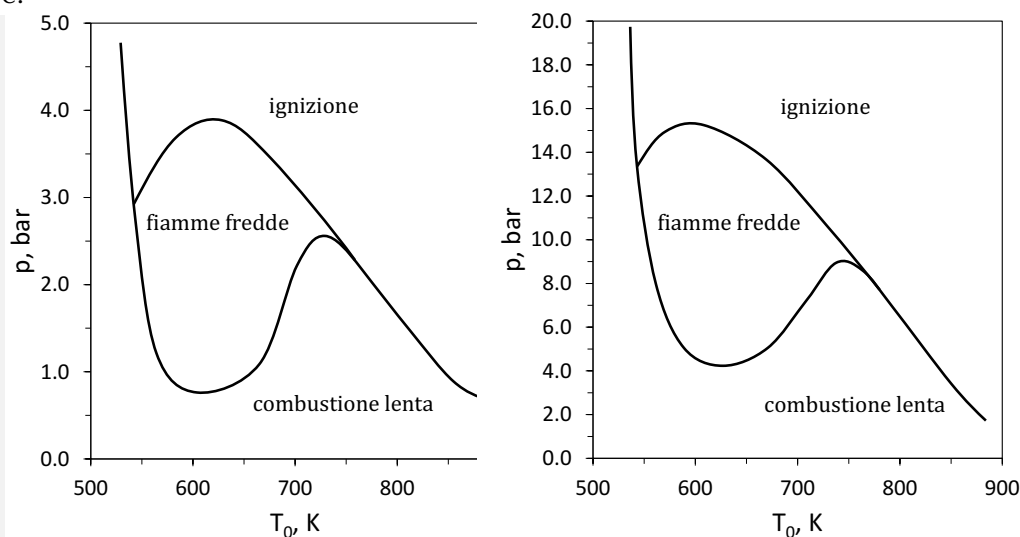


Fig. 2.50  
Diagramma di ignizione del nC7 in un CSTR con tempo di residenza di 200 ms

Fig. 2.51  
Diagramma di ignizione dell'iC8 in un CSTR con tempo di residenza di 400 ms

A differenza di quanto visto per il sistema  $H_2/O_2$ , i diagrammi di ignizione per miscele idrocarburo/aria sono molto più complessi specialmente nella regione del terzo limite di esplosione.

Il terzo limite è controllato dalla prevalenza di reazioni di ramificazione di catena e a causa della complessità dello schema cinetico esso mostra una regione di reattività intermedia tra la combustione lenta e il regime di ignizioni di alta temperatura caratterizzata dalla fenomenologia di fiamme fredde.

I diagrammi di ignizione per i due idrocarburi sono molto simili; entrambi mostrano la zona di fenomenologia di fiamme fredde, ma in differenti intervalli di pressione. Il nC7 mostra la fenomenologia di fiamme fredde e il terzo limite di ignizione già a pressioni prossime a quella atmosferica in accordo con la sua alta tendenza all'autoignizione. Al contrario l'iC8 ha una bassa

tendenza all'autoignizione come dimostrato dalla necessità di raggiungere alte pressioni per trovare la regione di fiamme fredde e il terzo limite di ignizione.

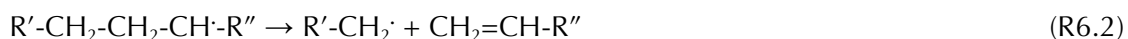
Analizziamo il meccanismo di ossidazione di un idrocarburo alifatico con particolare attenzione alla regione di bassa temperatura. L'obiettivo è quello di comprendere le ragioni che portano alle diverse fenomenologie di autoignizione e di ignizione nonché la diversità di comportamento degli idrocarburi alifatici in funzione della loro struttura chimica.

La reazione di ossidazione di un idrocarburo R-H a bassa e alta temperatura è iniziata dall'estrazione di un atomo di idrogeno (H) dalla catena alifatica mediante una specie X:



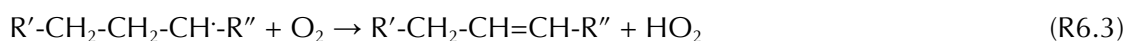
La specie X è costituita da O<sub>2</sub> nelle prime fasi del processo ed è rapidamente sostituita da OH, H, HO<sub>2</sub> appena questi radicali si sono formati mediante le altre reazioni successive alla prima estrazione.

Il radicale alchilico R· così formato può seguire tre cammini di reazione in dipendenza della temperatura per una fissata pressione. Per temperature maggiori di circa 1000 K e per qualsiasi pressione, il radicale alchilico può decomporre in posizione β rispetto al sito radicalico formando un radicale alchilico più piccolo ed una olefina:



In quest'intervallo di temperatura il radicale alchilico è subito decomposto in specie radicaliche più piccole che successivamente reagiscono con elevato sviluppo di energia. Queste reazioni sono tipiche della regione di combustione ad alta temperatura al di sopra del terzo limite di esplosione.

Per temperature molto basse o nell'intorno della regione delle fiamme fredde invece il radicale alchilico può reagire con l'ossigeno molecolare e, attraverso una reazione di estrazione di H in posizione α rispetto al sito radicalico, formare una olefina avente la stessa struttura dell'idrocarburo di partenza (olefina parente) e HO<sub>2</sub>:



In queste condizioni l'ossidazione dell'idrocarburo è molto limitata così come è limitato lo sviluppo di calore. Queste reazioni sono tipiche del regime di combustione lenta.

Nel regime di temperatura intermedio, il radicale alchilico addiziona ossigeno molecolare formando radicali alchilperossidi (RO<sub>2</sub>·) mediante una reazione di equilibrio che è spostata verso i reagenti all'aumentare della temperatura di reazione:



I radicali alchilperossidi possono estrarre un atomo di idrogeno da altre molecole di idrocarburi e formare radicali alchilici e alchilidroperossidi ROOH:



Questi ultimi sono strutture particolarmente instabili e si decompongono per effetto della temperatura per formare OH e RO·:



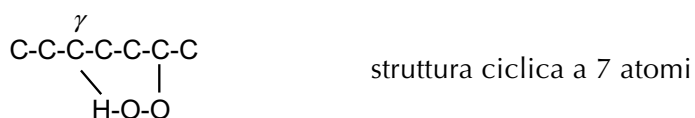
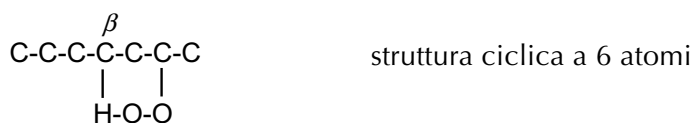
Questa è una reazione di ramificazione di catena che porta all'ignizione della miscela. La reazione di estrazione di un atomo di H da una molecola di idrocarburo (estrazione esterna) è una reazione bimolecolare la cui velocità dipende fortemente dalla pressione del sistema e dalla concentrazione del combustibile, oltre che dalla temperatura. L'estrazione esterna di un atomo di

H è in competizione con la possibilità di estrarre, da parte di un radicale alchilperossido, un atomo di H all'interno della sua stessa molecola (estrazione interna):

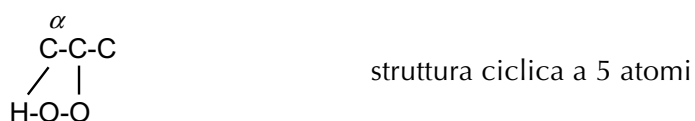


Questa reazione, detta di isomerizzazione interna, ha come prodotto la formazione di radicali alchilidroperossidi ed è tanto più veloce quanto più favoriti sono gli stadi intermedi coinvolti nella reazione di estrazione di H. Appare infatti evidente che per molecole abbastanza grosse, generalmente con più di 4 atomi di carbonio, lo stadio intermedio di trasposizione dell'atomo di H passa attraverso intermedi ciclici con basse tensioni interne.

Per esempio nel caso del nC7, l'addizione di O<sub>2</sub> al radicale 2-eptile forma il radicale 2-eptilperossido che può estrarre un H in posizione β o γ rispetto al C su cui è legato l'O<sub>2</sub> formando intermedi ciclici a 6 e 7 atomi, rispettivamente:



Nel caso invece del propano, il radicale 2-propilperossido può estrarre H solo in posizione α formando una struttura ciclica a 5 atomi che ha grosse tensioni interne e quindi è meno favorita:



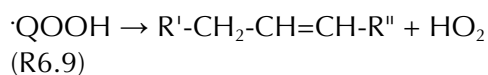
Per molecole con più di 4 atomi di carbonio, l'isomerizzazione interna prevale su quella esterna per cui i radicali alchilidroperossidi sono le specie più abbondanti nel regime di temperature intermedio.

I radicali alchilidroperossidi possono reagire seguendo quattro strade di reazione.

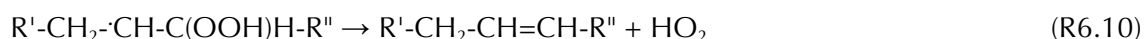
A bassa temperatura essi possono decomporsi per formare composti ciclici contenenti ossigeno (QO) e OH:



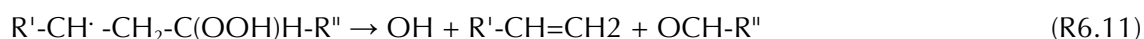
oppure a olefine parenti e HO<sub>2</sub>:



La formazione di olefine parenti è sfavorita rispetto a quella degli O-eterociclici in quanto l'olefina parente si forma solo se l'estrazione interna di H avviene in posizione α rispetto al carbonio legato ad O<sub>2</sub>:



A temperature più alte, i radicali alchilidroperossidi possono decomporsi in posizione β rispetto al sito radicalico formando OH, un'olefina e un'aldeide:



oppure aggiungere un'altra molecola di O<sub>2</sub> e formare radicali idroperossidialchilperossidi °OOQOOH:



attraverso una reazione di equilibrio che è spostata verso i reagenti alle più alte temperature.

I radicali idroperossidialchilperossidi possono isomerizzare internamente formando radicali alchildiidroperossidi - HOO·QOOH - la cui decomposizione porta alla formazione di due radicali OH, di un radicale di tipo aldeidico o chetonico, R<sup>''</sup>C·O, e un chetone o una aldeide. Quest'ultimo stadio è uno stadio di ramificazione di catena.

La presenza di due stadi di equilibrio di addizione di O<sub>2</sub> rende questa ramificazione degenerare e causa la manifestazione di fenomeni oscillatori come le fiamme fredde. Infatti l'aumento di temperatura legato all'avanzamento della reazione di ossidazione per effetto della ramificazione di catena sposta le reazioni di addizione di O<sub>2</sub> verso i reagenti. Di conseguenza la reazione di ossidazione è bloccata alla formazione di radicali alchilici (R· prima addizione) e di radicali alchildiidroperossidi (·QOOH seconda addizione) riducendo la formazione dell'agente di ramificazione di catena (radicale alchildiidroperossido) e quindi degenerando il processo di ramificazione di catena. La temperatura di reazione quindi diminuisce per effetto dello scambio di calore legato sia alla convezione che allo scambio di parete. Di conseguenza le due reazioni di equilibrio procedono di nuovo verso i prodotti e cioè verso la produzione dell'agente di ramificazione con conseguente aumento della temperatura. L'effetto della temperatura sui due equilibri provoca l'instaurarsi di un meccanismo oscillatorio nella concentrazione dell'agente di ramificazione di catena e conseguentemente sul profilo della temperatura di reazione.

Il meccanismo cinetico illustrato è schematizzato in figura 2.52.

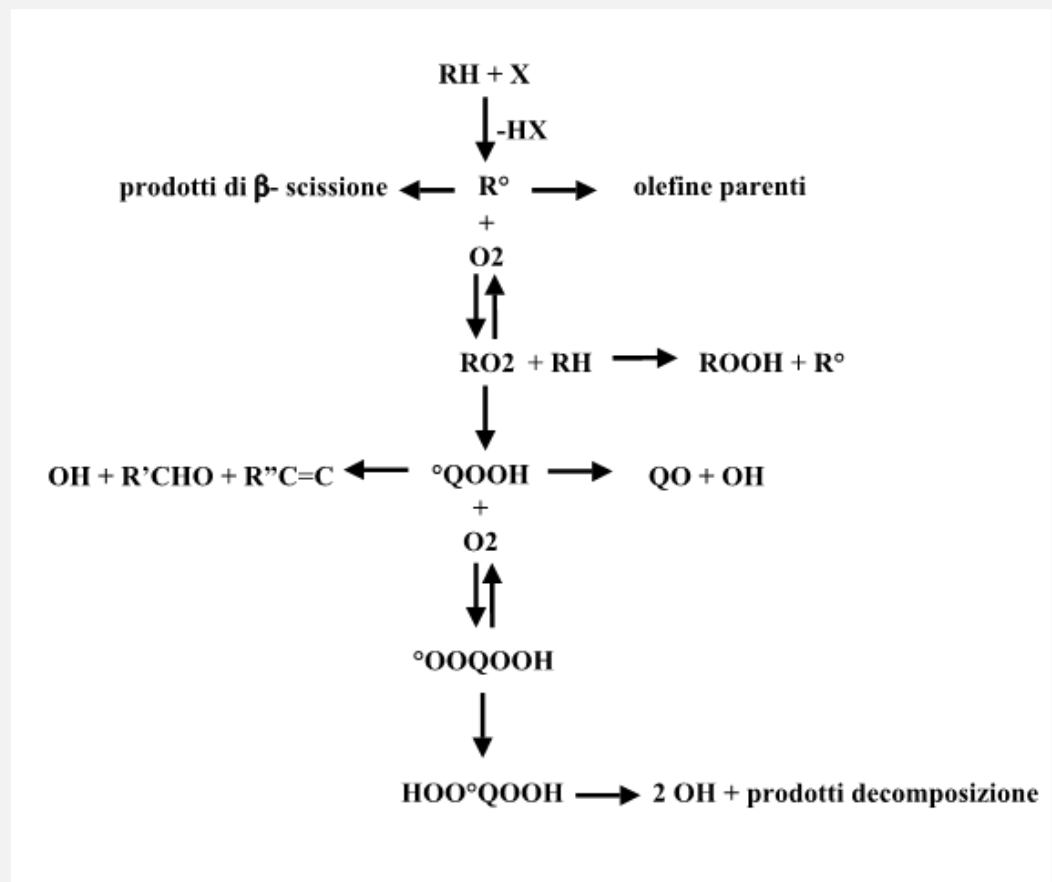


Fig. 2.52 Meccanismo di ossidazione a bassa temperatura degli

idrocarburi alifatici



Fig. 2.52

Meccanismo di ossidazione a bassa temperatura degli idrocarburi alifatici

## Rese ed Analisi dei Sistemi Stazionari

In condizioni stazionarie e per valori della temperatura iniziale e della portata volumetrica maggiori e minori rispettivamente di quelli di estinzione il sistema presenta più soluzioni.

Con riferimento alla figura 2.49, analizziamo il caso in cui la retta di scambio interseca quella di produzione del calore. Delle tre soluzioni quella a bassa e alta temperatura sono stabili in quanto per una variazione della temperatura intorno al punto di stato stazionario il sistema si riporta alla condizione di partenza. La condizione stazionaria a temperatura intermedia è instabile in quanto un aumento di temperatura porta il sistema nel punto di reattività di alta temperatura mentre una diminuzione porta il sistema alla condizione di stato stazionario a bassa temperatura.

In condizioni di stato stazionario, ponendo nulle le derivate temporali, è possibile correlare la frazione di massa con la temperatura di stato stazionario:

$$\dot{\rho} = -\rho \dot{V} (Y_A - Y_{A0}) \quad (2.42)$$

$$\dot{\rho} (-\Delta H) = \rho \dot{V} C_P (T - T_0) + k_T S (T - T_0) \quad (2.43)$$

da cui si ottiene:

$$Y_A = Y_{A0} - (\rho \dot{V} C_P + k_T S) (T - T_0) / (\rho \dot{V} (-\Delta H)) \quad (2.44)$$

E nel caso di conversione completa ( $Y_A=0$ )

$$T_f = T_0 + (\rho \dot{V} (-\Delta H) Y_{A0}) / (\rho \dot{V} C_P + k_T S) \quad (2.45)$$

Dalle ultime due relazioni è possibile correlare la frazione di massa alla temperatura di stato stazionario:

$$(Y_A - Y_{A0}) / Y_{A0} = (T - T_0) / (T_f - T_0) \quad (2.46)$$

Un sistema stazionario può essere facilmente analizzato anche dal punto di vista sperimentale. L'analisi del sistema in termini di grado di conversione dei reagenti e rese nei prodotti di ossidazione al variare dei principali parametri di funzionamento quali il tempo di residenza, la pressione e la temperatura di alimentazione al reattore permettono di stabilire l'importanza dei differenti cammini di reazione nel meccanismo di ossidazione a bassa temperatura.

In particolare in questo capitolo analizzeremo l'ossidazione a bassa temperatura del n-pentano (nC5) in aria in un CSRT a pressione atmosferica con tempo di residenza costante di 200 ms e differenti temperature di alimentazione al reattore. L'intervallo di temperatura analizzato copre un campo a partire da condizioni in cui il sistema mostra una fenomenologia di combustione lenta per passare attraverso una regione di temperature iniziali in cui la reattività del sistema diminuisce all'aumentare della temperatura (regione di NTC) fino alla condizione di ignizione di alta temperatura.

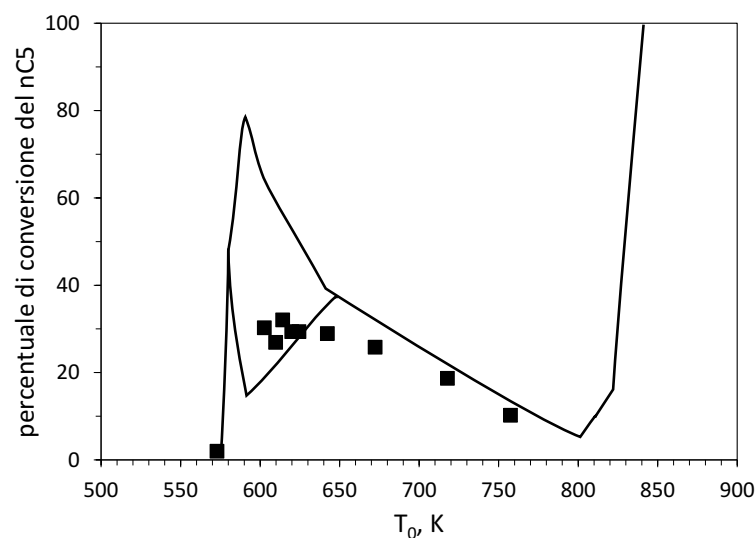


Fig. 2.53 Andamento della conversione del nC5 in un CSTR

Fig. 2.53  
Andamento della conversione del nC5 in un CSTR

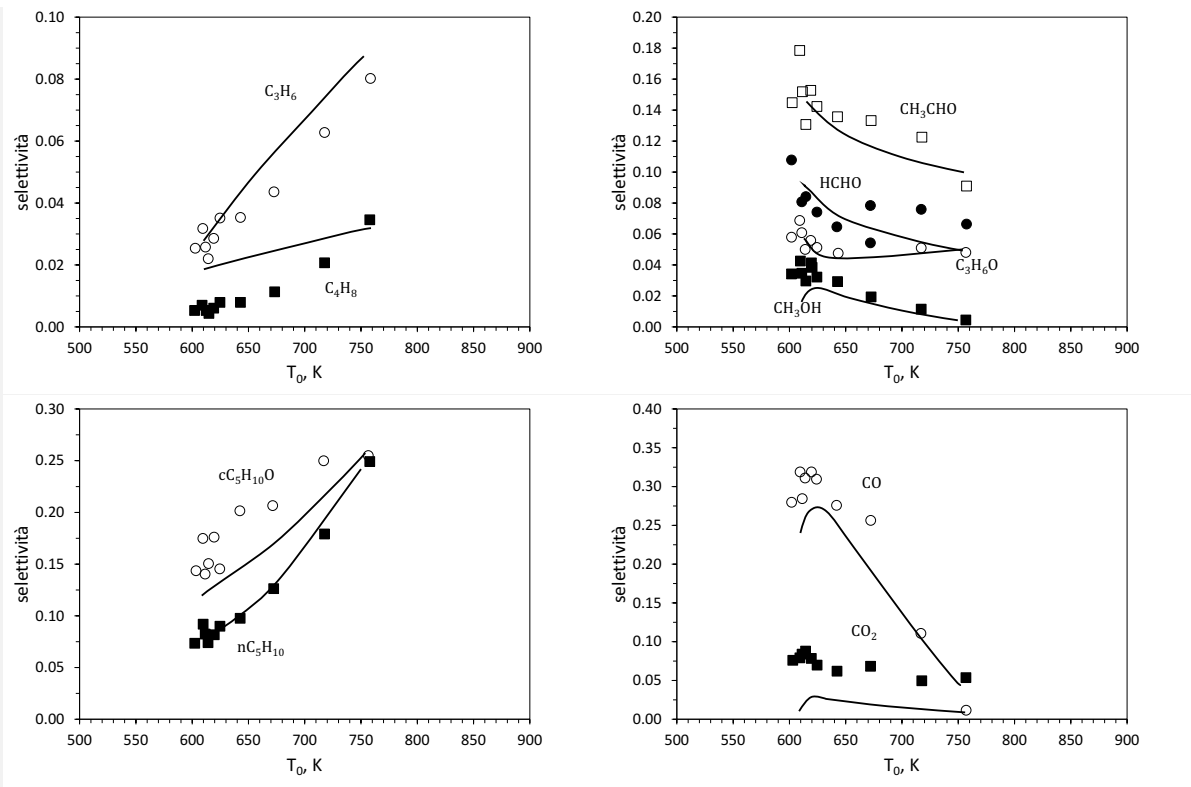
Il primo dato sperimentale ricavabile in condizioni di stato stazionario è il grado di conversione che è riportato in Fig. 2.53. È interessante notare che la reattività del sistema salta da una condizione di reattività molto bassa a circa 570 K (combustione lenta) ad una reattività apprezzabile a 600 K (conversione del 30%). La reattività a 600 K si manifesta con una serie di fiamme fredde periodiche fino a temperature iniziali di 650 K dopodiché la fenomenologia del sistema è di fiamme fredde smorzate. La conversione del nC5 diminuisce nella regione di NTC e per temperature superiori a 760 K il sistema si porta verso una conversione unitaria in un regime di ossidazione ad alta temperatura. Nella stessa figura è riportato il risultato di una simulazione effettuata utilizzando uno schema cinetico messo a punto presso il Politecnico di Milano che è costituito da circa 3000 reazioni che coinvolgono 200 specie. Numericamente è possibile prevedere anche l'ampiezza delle fiamme fredde periodiche nell'intervallo 560-650 K e riprodurre bene sia il grado di conversione e la regione di NTC che la transizione verso un meccanismo di alta temperatura.

Nelle figure 2.54-57 sono invece riportate le selettività in carbonio delle specie misurate allo stato stazionario in funzione della temperatura iniziale (moli di carbonio di una specie/moli di carbonio totale reagito).

Nelle figure sono anche riportati i risultati delle simulazioni. È evidente che alle basse temperature iniziali è favorita la formazione di prodotti parzialmente ossidati come aldeide, chetoni, CO e CO<sub>2</sub> (figure 2.54-57) che derivano dalla decomposizione dell'agente di ramificazione di catena, il radicale idroperossi-pentil perossi, che si forma per addizione di due molecole di ossigeno sui radicali pentilici. Alle alte temperature sono invece favorite le specie olefiniche di bassa massa molecolare (figura 2.56) e quelle che conservano la struttura del nC5 (olefine parenti figura 2.55) che derivano o dalla  $\beta$ -scissione dei radicali pentilici o dalla estrazione di un atomo di H da parte dell'ossigeno sul carbonio adiacente al sito radicalico del pentile.

La diminuzione della selettività dei composti ossigenati e il contemporaneo aumento della selettività delle olefine è legato allo spostamento verso i reagenti dei due equilibri di addizione di ossigeno molecolare ai radicali pentilici e pentil-idroperossidi alle più alte temperature di alimentazione al reattore. In particolare lo spostamento verso i radicali pentil-idroperossidi

dell'equilibrio della seconda addizione di ossigeno è anche responsabile della formazione di eteri ciclici. Alle alte temperature i radicali pentil-idroperossidi non potendo aggiungere ossigeno possono solo dare reazioni di ciclizzazione che portano agli eteri ciclici.



stazionario

Figs. 2.54-57  
Selettività in carbonio delle specie misurate allo stato stazionario

### Cinetiche di Bassa Temperatura

#### n-Eptano

E' interessante ripercorrere lo schema cinetico generale dell'ossidazione a bassa temperatura di un idrocarburo alifatico nel caso specifico dei due composti estremi del campo di definizione del numero di ottano delle benzine: n-eptano (nC7) e cioè di un composto che ha una alta tendenza all'ignizione con numero di ottano pari a 0 e iso-ottano (iC8) e cioè di un composto con bassa tendenza all'autoignizione e quindi con numero di ottano 100.

ISBN 9788888104218

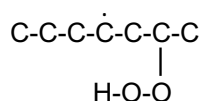
Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute

Il n-eptano è un idrocarburo lineare con 7 atomi di carbonio avente formula  $C_7H_{16}$  che può essere così schematizzata:

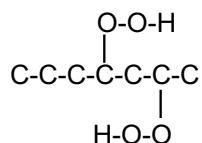


L'estrazione di un atomo di H per mezzo di una specie X può portare alla formazione di 6 radicali primari e 10 radicali secondari nel rapporto approssimativo 1:9 nell'intervallo di temperatura da 500 a 1000 K. Di conseguenza l'evoluzione dei radicali eptilici secondari è sufficiente a descrivere l'ossidazione del nC7.

I radicali secondari, nel caso specifico il 2-eptil, possono aggiungere  $O_2$  formando radicali eptilperossidi  $C_7H_{15}O_2\cdot$  che per isomerizzazione interna formano, attraverso estrazione in posizione  $\beta$ , radicali eptilidroperossidi:



La seconda addizione di  $O_2$  e l'ulteriore isomerizzazione interna portano alla formazione di radicali 2-eptil-2.4diidroperossidi:



la cui decomposizione porta alla formazione di due radicali OH, di butanale ( $C_4H_8O$ ) e di un radicale propanone ( $C_3H_5O$ ).

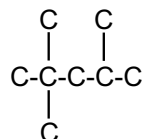
La seconda estrazione di H è favorita sul carbonio già legato all' $O_2$  in quanto quest'ultimo riduce l'energia del legame C-H di circa 4 Kcal/mole.

Analoghe reazioni possono dare anche gli altri radicali secondari e quelli primari.

E' evidente che i radicali eptilici sono in grado di seguire l'intero schema di ossidazione a bassa temperatura formando facilmente l'agente di ramificazione di catena. Ciò si manifesta in una elevata tendenza all'autoignizione come testimoniato dal diagramma di ignizione che già a pressioni prossime a quella atmosferica mostra la regione caratteristica della fenomenologia delle fiamme fredde.

### Iso-Ottano

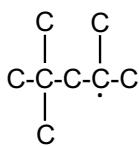
L'isooottano è un idrocarburo ramificato con 8 atomi di carbonio dalla formula di struttura 2,2,4 trimetilpentano:



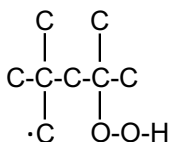
L'estrazione di idrogeno può produrre radicali sia primari che secondari e terziari nel rapporto approssimativo di 1:2:10 a 500 K e 2:1:1.5 a 1000 K. La bassa energia di estrazione di un H terziario rende questo radicale il più favorito alle basse temperature per cui l'ossidazione di iC8 a bassa temperatura può essere seguita considerando le reazioni che coinvolgono i soli radicali terziari:

ISBN 9788888104218

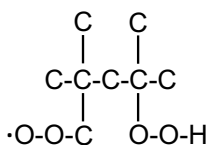
Copyright ©, Gennaio 2017, ASICI - Associazione Sezione Italiana del Combustion Institute



I radicali tert-isooctile possono aggiungere  $\text{O}_2$  formando radicali tert-isooctilperossidi che per estrazione interna di un H in posizione  $\gamma$  formano radicali tert-isooctilidroperossidi:



Questi ultimi possono aggiungere ulteriormente  $\text{O}_2$  formando radicali perossiditert-isooctilidroperossidi:



Questi ultimi radicali non hanno la possibilità di estrarre l'H sul carbonio già legato all' $\text{O}_2$ , così come è avvenuto per il nC7 e quindi l'ossidazione di iC8 a bassa temperatura è bloccata alla formazione di radicali perossiditert-isooctilidroperossidi. Questo si manifesta con una minore tendenza all'ignizione di iC8 rispetto a nC7 e ad uno spostamento della regione di fiamme fredde verso pressioni e temperature più elevate.

Solo alle più alte temperature infatti, quando la frazione di radicali primari e secondari diventa significativa anche l'iC8 è in grado di percorrere per intero il meccanismo di ramificazione di catena degenerare e portare ad un significativo grado di ossidazione dell'iC8.

dell'agente di ramificazione al variare del numero di ottano dell'idrocarburo

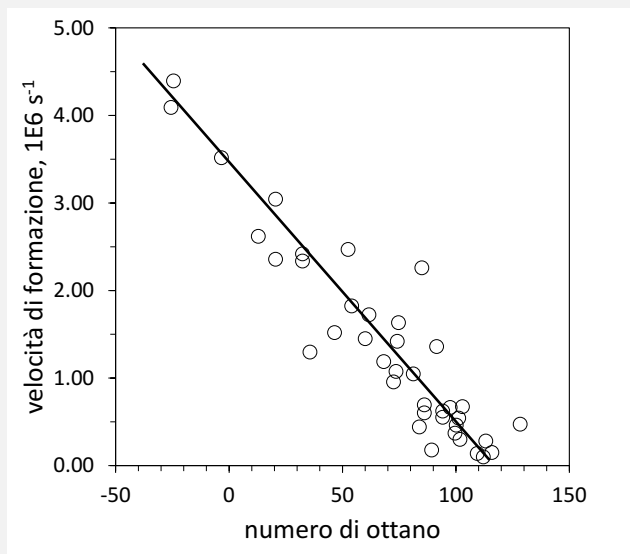


Fig. 2.58

Andamento della velocità di formazione dell'agente di ramificazione al variare del numero di ottano dell'idrocarburo

E' evidente dall'analisi dello schema cinetico di ossidazione a bassa temperatura di nC7 e iC8 che la velocità di isomerizzazione interna è lo stadio controllante la tendenza all'ignizione di un idrocarburo. Questo è mostrato in figura 2.58 dove è riportata la velocità di isomerizzazione interna in funzione del numero di ottano dell'idrocarburo. Le velocità misurate per i singoli idrocarburi sono linearmente correlate con il numero di ottano e quindi con la tendenza all'ignizione.

### Additivi

Alcune sostanze vengono usate quali antidetonanti nelle benzine commerciali. E' il caso dei composti aromatici e di quelli ossigenati. Analizziamo l'effetto di diverse concentrazioni di un composto ossigenato, il metiltertbutiletere (MTBE), sull'ossidazione del nC5.

La figura 2.59 riporta il grado di conversione dell'nC5 puro e di miscele ottenute aggiungendo al nC5 il 10% e il 30% volumetrico di MTBE. E' evidente che l'aumento della concentrazione dell'MTBE riduce la reattività del nC5.

L'MTBE si decompone sia in condizioni ossidative che pirolitiche formando isobutene, formaldeide e metanolo. L'isobutene è un composto che rallenta l'ossidazione in quanto facilmente reagisce con atomi di H formando un radicale, il metilallenile, che è fortemente stabilizzato da strutture di risonanza.

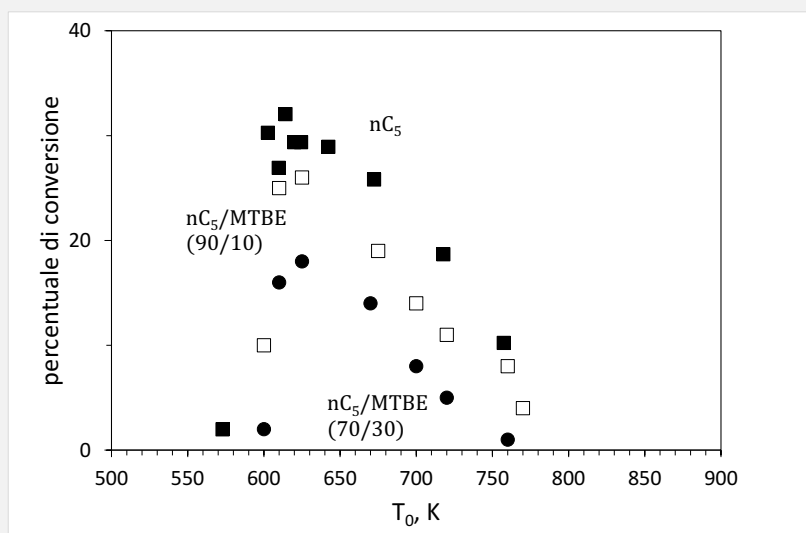
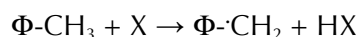


Fig. 2.59

Conversione di miscele di nC5/MTBE

Un effetto analogo è mostrato dal toluene che facilmente forma radicali benzilici per estrazione di un atomo di H sul gruppo metilico:



Il radicale benzilico  $\Phi\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  è molto stabile in quanto può formare strutture di risonanza con gli elettroni dell'anello benzenico ( $\Phi$ ). Di conseguenza il toluene agisce da antidetonante sia formando radicali poco reattivi che riducono il grado di ossidazione del sistema, sia bloccando l'ossidazione di radicali molto reattivi cedendo H per la loro disattivazione.

### Testi consigliati

*Gas-phase Combustion*, C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Elsevier, New York, 1977

*Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, J. Warnatz, U. Maas, and R.W. Dibble, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006

*Cleaner Combustion, Developing Detailed Chemical Kinetic Models*, F. Battin-Leclerc, J.M. Simmie and E. Blurock, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013